
Quantenmechanik 1

Prof. Dr. Thomas Gehrman

Herbstsemester 2019

Skript erstellt von:

Fabian Jaeger

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Teilchennatur elektromagnetischer Wellen	5
1.2	Welleneigenschaften der Materie	7
1.3	Diskrete Energieniveaus	7
2	Wellenmechanik	9
2.1	Wellenfunktion	9
2.2	Schrödingergleichung für freie Teilchen	11
2.3	Alternative Lösung der Schrödingergleichung (Gaussche Wellenpakete)	12
2.4	Orts- und Impulsraum	14
2.5	Hilbertraum - Der Raum der Wellenfunktionen	16
2.5.1	Struktur des Raumes der Wellenfunktionen	16
2.6	Lineare Operatoren	19
2.6.1	Lineare Operatoren als Matrizen (Separable Hilberträume)	20
2.6.2	Beschränkter und unbeschränkter Operator	21
2.6.3	Operatorprodukt	22
2.6.4	Erwartungswert eines Operators	22
2.6.5	Beispiele von Operatoren in der Wellenmechanik	22
2.7	Kommutator Relationen	23
2.7.1	Kommutatoreigenschaften des Orts- und Impulsoperators	24
2.8	Adjungierte und Hermitesche Operatoren	24
2.9	Eigenwerte Hermitescher Operatoren	25
2.10	Basis der Eigenfunktionen (Operatoren mit diskretem Spektrum)	26
2.10.1	Entwicklung eines Zustandes in diskrete Eigenfunktionen	28
2.11	Basis der Eigenfunktion (Operatoren mit kontinuierliches Spektrum)	28
2.11.1	Entwicklung eines Zustandes in kontinuierlicher Basis	29
2.12	Allgemeiner Fall der Spektralzerlegung eines Operators	30
2.13	Messungen in der Quantenmechanik	31
2.13.1	Ehrenfest Theorem	31
2.14	Eigenfunktionen des Hamilton Operators (Stationäre Zustände)	33
2.15	Wahrscheinlichkeitsstrom	34
3	Elementare Systeme in der Quantenmechanik	36
3.1	Allgemeine Eigenschaften der Lösungen	36
3.2	Symmetrische Potentiale und Parität	37
3.3	Teilchen im Kasten	38
3.4	Potentialstufe	41
3.4.1	Fall $x < 0$ (Bereich I)	42
3.4.2	Fall $x \geq 0$ (Bereich II)	44
3.4.3	Fall $E < V_0$ (Totalreflexion)	45

3.5	Allgemeine Potentiale	46
3.5.1	Endlicher Potentialtopf	46
3.5.2	Potentialbarriere	51
4	Formalismus der Quantenmechanik	52
4.1	Mathematischer Formalismus	52
4.1.1	Dirac Notation	52
4.2	Spezielle Operatoren	56
4.2.1	Projektoren	56
4.2.2	Identitätsoperatoren	57
4.3	Orts- und Impulseigenfunktionen	58
4.3.1	Impulseigenfunktionen	58
4.3.2	Ortseigenfunktionen	58
4.3.3	Matrixdarstellung von Operatoren	59
4.4	Interpretation der Quantenmechanik	61
4.4.1	Axiome der Quantenmechanik	62
4.4.2	Kommutierende Observablen	62
4.4.3	Heisenbergsche Unschärferelation	62
4.5	Dynamik der Quantenmechanik	65
4.5.1	Energiemessung	65
4.5.2	Zeitentwicklungsoperator	66
4.5.3	Zeitentwicklung der Erwartungswerte*	67
4.5.4	Zeitevolution in vorgegebener Basis*	68
4.5.5	Rabi-Oszillationen: Zeitabhängiges Zwei-Zustand System	70
4.5.6	Bilder der Quantenmechanik	72
4.6	Tensorprodukt in der Quantenmechanik	74
5	Harmonischer Oszillator	75
5.1	Algebraische Bestimmung des Spektrums	75
5.1.1	Besetzungszahldarstellung	77
5.2	Eigenfunktionen im Ortsraum und Hermite Polynome	80
5.3	Messungen am harmonischen Oszillator	82
5.4	Kohärente Zustände	83
5.5	Dreidimensionaler Isotroper Oszillator	86
6	Rotationssymmetrie	88
6.1	Rotationen	89
6.2	Symmetriegruppe	89
6.3	Unitäre Darstellung der Symmetriegruppe	90
6.4	Symmetrien und Erhaltungsgrößen	91
6.5	Die Drehgruppe $SO(3)$ und ihre Lie Algebra	92
6.5.1	Infinitesimale Rotationen in \mathbb{R}^3	93
6.5.2	Infinitesimale Rotation auf \mathcal{H}	95
6.6	Unitäre Darstellung der Lie Algebra $\mathfrak{so}(3)$	96
6.6.1	Darstellungstheorie	96
6.7	Irreduzible und Reduzible Darstellungen	97
6.8	Irreduzible Darstellungen der Lie-Gruppe von $SO(3)$	97
6.9	Bestimmung der Drehimpuls Eigenfunktionen im Ortsraum	101
7	Zentralpotential	105
7.1	Schrödingergleichung für Zentralpotentiale	105
7.2	Das Wasserstoffatom: Coulomb Potential	110

8	Teilchen im elektromagnetischen Feld	118
8.1	Hamilton Operator	120
8.2	Normaler Zeeman Effekt	124
8.3	Aharanov-Bohm-Effekt	125
8.3.1	Interferenz-Experiment	126
9	Spin	128
9.1	Die Lie-Gruppe $SU(2)$	129
9.2	Beziehung zwischen $SU(2)$ und $SO(3)$	131
9.3	Spin 1/2-Elektron	134
9.4	Anomaler Zeeman Effekt	135
9.4.1	Anomaler Zeeman Effekt (schwaches magnetisches Feld)	136
9.4.2	Paschen-Back Effekt (starkes magnetisches Feld)	136
10	Addition von Drehimpulsen	138
10.1	Allgemeiner Fall	138
10.1.1	Clebsch-Gordan Zerlegung	142
10.2	Addition eines Bahndrehimpulses und Spin 1/2	144
10.3	Wigner-Eckart Theorem	147
10.3.1	Beispiel: Anomaler Zeeman Effekt	148
10.3.2	Rotationsverhalten von Operatoren	149
10.3.3	Wigner-Eckart Theorem für skalare Operatoren	150
10.3.4	Wigner-Eckart Theorem für vektorielle Operatoren	151
10.3.5	Bestimmung des Proportionalitätsfaktors	153
11	Zeitunabhängige Störungstheorie	155
11.1	Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie	155
11.1.1	Nicht entartete Störungstheorie	156
11.1.2	Einfaches Beispiel auf \mathbb{C}^{2*}	157
11.1.3	Entartete Störungstheorie	158
11.1.4	Stark Effekt	160
11.2	Brillouin-Wigner Störungstheorie	161
11.2.1	Brillouin-Wigner Störungsreihe	163
11.3	Wentzel-Kramers Brillouin Methode	164
11.3.1	Tunneleffekt im α -Zerfall	170
11.4	Variationsverfahren	172
11.4.1	Grundzustandsenergie des Heliumatoms	172
11.5	Hellman-Feynman Formel	173
11.5.1	Berechnung von $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$ im Coulomb Potential	174
12	Korrekturen zu atomaren Spektren	175
12.1	Spin-Bahn Kopplung	176
12.2	Relativistische Korrekturen	179
12.3	Feinstrukturaufspaltung	180
12.4	Hyperfeinstruktur im s -Orbital	180
12.5	Zusammenfassung Spektroskopischer Aufspaltungen	182
13	Pfadintegrale	184
13.1	Propagator im Ortsraum	184
13.1.1	Propagator für freies Teilchen im Ortsraum	187
13.2	Feynman'sche Pfadintegrale	189
13.2.1	Äquivalenz zur Wellenmechanik	191

14 Elastische Streutheorie	194
14.1 Lippmann-Schwinger Gleichung	195
14.1.1 Lokales Potential	198
14.1.2 Endliche Potentiale, weit entfernt	198
14.2 Born'sche Näherung	200
14.2.1 Born-Näherung für rotationssymmetrische Potentiale	201
14.2.2 Beispiele	202
14.2.3 Korrekturen höherer Ordnung zur Born-Näherung	202
14.3 Eikonale Näherung	203

Einführung

- **Klassische Physik (<1900):**
Mechanik, Elektrodynamik, Thermodynamik, Statistische Mechanik \Rightarrow Makrophysik
- **Beobachtung mikroskopischer Phänomene (~1900–1920):**
Photoelektrischer Effekt, Schwarzkörperstrahlung, diskrete Spektren bei Energieabsorption und Emission an Atomen, Interferenz von Materie-Strahlen (Elektronen am Doppelspalt)

Wir beobachten eine wechselseitige Unverträglichkeit der Theorien in Grenzgebieten:

- **Spezielle Relativitätstheorie:**
Mechanik: Galilei-Transformation
Elektrodynamik: Konstante Lichtgeschwindigkeit
- **Quantentheorie des Lichts:**
Elektrodynamik: Wellenmoden des Photonfeldes
Statistische Mechanik: Schwarzkörperstrahlung

1.1 Teilchennatur elektromagnetischer Wellen

Planck'sches Strahlungsgesetz:

Wir betrachten die Strahlung eines schwarzen Körpers (Hohlraum mit Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$) einer Temperatur T mit Randbedingungen

$$\mathbf{E}_{\parallel} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{E}_{\perp}}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad (1.1)$$

Mit diesen Randbedingungen erhält man stehende Wellen mit folgenden Komponenten des elektrischen Feldes:

$$E_{x_1}(\mathbf{x}) = E_{x_1}^0 \sin(k_1 x_1) \sin(k_2 x_2) \sin(k_3 x_3) \quad \text{mit} \quad k_i = n_i \frac{\pi}{L}, \quad n_i \in \mathbb{N}. \quad (1.2)$$

Die Anzahl an Eigenschwingungen bis Frequenz ω (Modenkugel)¹ lautet

$$N(\omega) = (2) \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{\omega L}{\pi c} \right)^3 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{3} \quad (1.3)$$

¹Der Faktor 2 stammt daher, dass man für jedes \mathbf{k} mit Eigenfrequenz $\omega = c|\mathbf{k}|$, zwei linear unabhängige Eigenschwingungen findet.

und somit entspricht die Anzahl dN an Moden im Energiebereich der Kugelschale $[\omega, \omega + d\omega]$

$$\frac{dN}{d\omega} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.4)$$

Daraus ergibt sich folgende Energiedichte pro Frequenzintervall (Energie $k_B T$ pro Oszillator):

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{1}{V} k_B T dN = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (1.5)$$

Die Gesamtenergiedichte

$$U = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) \quad (1.6)$$

divergiert hingegen bei grossen Frequenzen. Dies führt zur sogenannten UV-Katastrophe, welche im Widerspruch zu empirischen Beobachtung (Wien'sches Gesetz) steht. Es gelte nämlich

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} u(\omega, T) = A \omega^2 e^{-g \frac{\omega}{T}} \quad (1.7)$$

wo A, g konstant sind. Planck gelang es jedoch mithilfe einer Interpolations-Formel die beiden Bereiche zu vereinigen. Jene Formel nennt man das **Planck'sche Strahlungsgesetz**

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (1.8)$$

mit $\hbar = 1.04 \cdot 10^{-34}$ Js und $k = 1.34 \cdot 10^{-23}$ J/K.

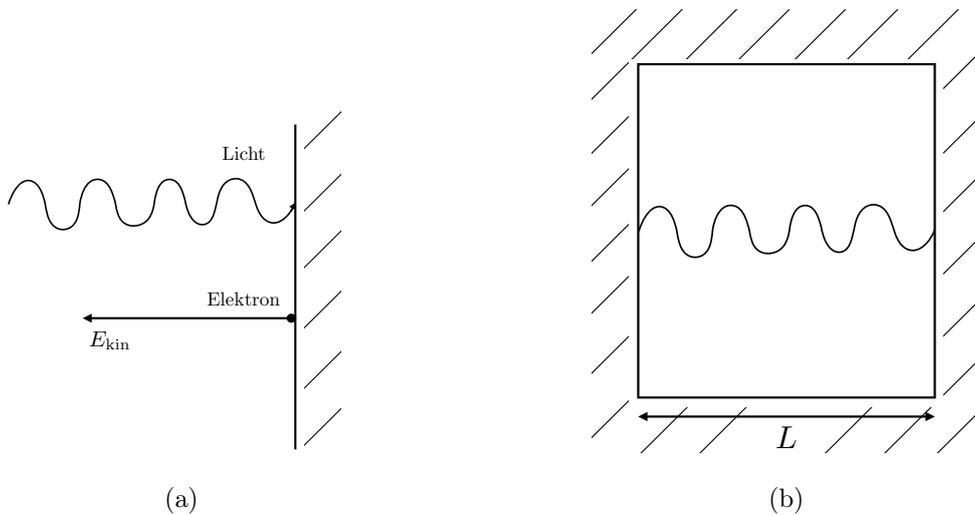


Abbildung 1.1: (a) Photoeffekt, (b) Hohlraumstrahlung

Planck'sche Hypothese:

Im Hohlraum kann man annehmen, dass die Zustände des Strahlungsfeldes einer Boltzmann-Verteilung folgen. Die Wahrscheinlichkeit w_n ein Elektron in einer Schwingungsmode der Frequenz ν mit Energie $E_n = nh\nu$ aufzufinden ist gleich

$$w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_\beta}, \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (1.9)$$

Im Nenner tritt die sogenannte Zustandssumme Z_β auf, welche so gewählt wird, dass die Wahrscheinlichkeiten w_n sich zu eins addieren. Aufgrund von $E = nh\nu$ kann man Z_β als eine geometrische Reihe schreiben:

$$Z_\beta = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}. \quad (1.10)$$

Die mittlere Energie der Schwingungsmode mit Frequenz ν lautet dann

$$\bar{E}(T, \nu) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n w_n = -\frac{\partial \log(Z_\beta)}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad (1.11)$$

Multipliziert man die mittlere Energie mit der Zustandsdichte, so erhält man wieder das Planck'sche Strahlungsgesetz (1.8).

Photoeffekt:

Strahlt man Licht mit Frequenz ω auf eine Metalloberfläche, beobachtet man, dass die Elektronen mit folgender maximalen kinetischen Energie emittiert werden:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - W \quad (W = \text{Austrittsarbeit}). \quad (1.12)$$

Licht ist somit, wie Albert Einstein postulierte, mit Energien $\hbar\omega$ quantisiert. Das Elektron wird nur aus dem Material herausgestossen, wenn die Energie des Photons die Austrittsarbeit überschreitet (siehe Abbildung (1.1a)).

1.2 Welleneigenschaften der Materie

Beim Ausführen eines Doppelspalt-Experiments mit Elektronen oder Atomstrahlen wurde ein Interferenzmuster beobachtet. Wenn man annimmt, dass die Wellenlänge der nicht-relativistischen Teilchen $\lambda = 2\pi\hbar/p$ beträgt, dann erhält man für Elektronen zum Beispiel folgende Wellenlängen:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{2mc^2(p^2/2m)}} = \frac{1.22 \text{ nm}}{\sqrt{E_{\text{kin}}[\text{eV}]}}. \quad (1.13)$$

Experimentell wurde der Wellencharakter der Elektronen an der Reflexion an Nickel-Einkristallen gezeigt (Nobelpreis 1937, Clinton Davisson).

1.3 Diskrete Energieniveaus

Im **Franck-Hertz Versuch** wurde experimentell die Existenz diskreter atomaren Energieniveaus gezeigt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 1.2a zu sehen. In einer mit Quecksilberdampf gefüllten Röhre befinden sich eine Glühkathode (K) welche Elektronen emittiert, eine Anode (A) und ein Gitter. Auf dem Gitter liegt eine Spannung V relativ zur Kathode an, wodurch die Elektronen darauf hin beschleunigt werden. Zwischen dem Gitter und der Anode liegt eine umgepolte Spannung ΔV an, wodurch die Elektronen wieder verlangsamt werden, und die Anode nur noch erreichen können, wenn ihre Energie hinter dem Gitter mindestens $e\Delta V$ ist.

Erhöht man die Spannung V , dann nimmt der gemessene Strom zunächst zu, da mehr Elektronen an der Anode ankommen. Wie in 1.2b ersichtlich, fällt der Strom dann bei einer Spannung von 4.9 V aber plötzlich ab. Dieses Resultat kann dadurch erklärt werden, dass das Quecksilberatom diskrete Energieniveaus besitzt: Wenn die kinetische Energie eines Elektrons am Gitter der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und einem erregtem Zustand des Quecksilberatoms entspricht, dann kann es das Quecksilberatom anregen. Dadurch gibt es Energie ab und kann aufgrund der negativen Gegenspannung die Anode nicht erreichen. Ansonsten findet keine Energieübertragung statt und die Energie des Elektrons wird in einer elastischen Kollision nicht verändert.

Die wiederholten Minima stammen daher, dass ein Elektron bei genügend hoher Spannung V mehrere inelastische Stöße durchgehen können und damit ein Vielfaches an 4.9 eV abgeben kann.

Somit wurde (neben der beobachteten diskreten optischen Spektra) mit der Elektronenstossanregung gezeigt, dass Atome Energie nur in bestimmten Energiequanten aufnehmen können, welche der verallgemeinerten (Balmer-)Formel

$$\hbar\omega = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad \text{mit } R \in \mathbb{R} \quad \text{und } m, n \in \mathbb{N} \quad (1.14)$$

gehörchen.

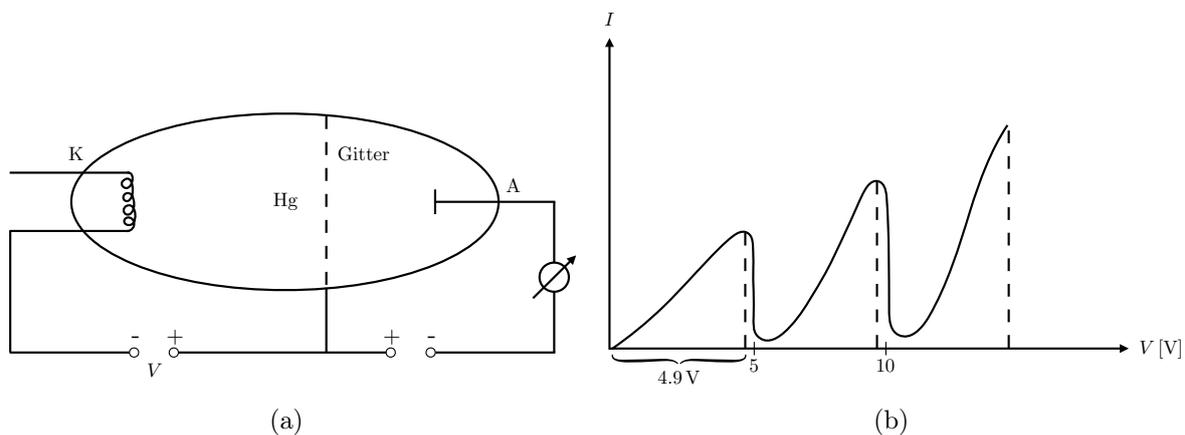


Abbildung 1.2: (a) Experimenteller Aufbau des Franck-Hertz Versuchs, (b) Strom I als Funktion der Spannung V ; Energieabsorptionsspektrum im Quecksilber-Dampf.

Wellenmechanik

2.1 Wellenfunktion

Aus der Interpretation der Elektronenbeugungsexperimente geht hervor, dass materielle Teilchen, analog zu Licht- und Wasserwellen, Interferenzmuster erzeugen können und somit eine klare Dualität zwischen Teilchen und Wellen existiert. Welleneigenschaften wie Frequenz und Wellenlänge werden mithilfe der Einstein-De-Broglie Beziehungen mit den Teilcheneigenschaften, wie Impuls und Energie, in Verbindung gebracht.

Einstein-De-Broglie Beziehungen: Einem Teilchen mit Energie E und Impuls \mathbf{p} wird eine Welle mit der Kreisfrequenz $\omega = E/\hbar$ und dem Wellenvektor $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ zugeordnet. Dieser Zusammenhang wird in den *Einstien-De-Broglie* Beziehungen festgehalten:

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.1)$$

Die assoziierte Wellenlänge für Teilchen mit Masse, welche sich direkt aus den Einstein-De-Broglie Beziehungen ergibt, ist die sogenannte *De-Broglie Wellenlänge*:

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}|} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (2.2)$$

Dabei gilt die zweite Beziehung nur im Falle einer nicht-verschwindenden Ruhemasse. In den meisten Fällen sind die Wellenlängen der materiellen Wellen so klein, dass man den Wellencharakter der Teilchen vernachlässigen kann und man sie, wie üblich in der klassischen Physik, als einfache Punktteilchen betrachten kann.

Gedankenexperiment: Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Als Ansatz für die Elektronenwelle $\psi(\mathbf{x}, t)$ verwenden wir eine ebene Welle mit den Eigenschaften der Einstein-de-Broglie Beziehungen, d.h. die Wellenfunktion hat die Form

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} \quad \text{mit} \quad \omega = E/\hbar, \quad \mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar \quad (2.3)$$

Ebene Wellen sind uns bereits aus der Elektrodynamik bekannt, wo sie als Lösung der Wellengleichung für Elektromagnetische Wellen hervorkamen. Um die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion für Teilchen zu untersuchen, betrachten wir ein Beugungsexperiment. Der Aufbau des Gedankenexperiments ist in der Graphik (2.1) skizziert. Von der Quelle aus gelangen die Elektronen durch den Doppelspalt auf einen Schirm, welcher die Informationen über das auftreffende Elektron misst. Wird Spalt 2 abgedeckt, dann gelangt die Elektronenwelle allein durch Spalt 1 und auf dem Schirm wird eine Verteilung $\rho_1 = |\psi_1(\mathbf{x}, t)|^2$ gemessen. Entsprechend

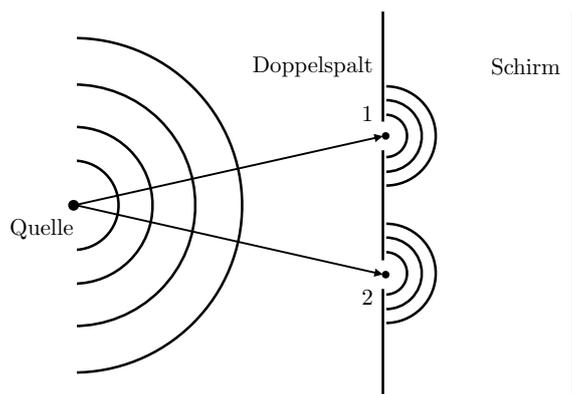


Abbildung 2.1: Aufbau des Beugungsexperiment. Wir betrachten hier zwei synchrone Punktquellen $\psi_1(x, t)$ und $\psi_2(x, t)$

misst man, wenn Spalt 1 abgedeckt ist und die Welle allein durch Spalt 2 gelangt, eine Verteilung $\rho_2(\mathbf{x}) = |\psi_2(\mathbf{x}, t)|^2$. Sind dagegen beide Spalten offen, ergibt sich auf dem Schirm ein Interferenzmuster und man stellt fest, dass die Verteilung nicht gleich der Summe der von Spalt 1 und Spalt 2 erzeugten Verteilungen

$$\rho_{12}(\mathbf{x}) \neq \rho_1(\mathbf{x}) + \rho_2(\mathbf{x}) \quad (2.4)$$

ist, wie im Falle von klassischen Teilchen zu erwarten wäre. Um aus dieser Erkenntnis eine Schlussfolgerung zu ziehen, wollen wir an die Interferenzerscheinungen bei Wellen, genauer bei Licht, erinnern. Dort misst man am Schirm, anstatt einer Verteilung der Teilchen, die Lichtintensität, welche proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes ist. Ist nur Spalt 1 offen, ergibt sich am Schirm eine Intensitätsverteilung $I_1(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t)|^2$ und, falls nur Spalt 2 offen ist, $I_2(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)|^2$. Das Gesamtfeld, wenn beide Spalten offen sind, ist $\mathbf{E}_{12}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)$ und die Gesamtintensität lautet

$$I_{12}(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_{12}(\mathbf{x}, t)|^2 = |\mathbf{E}_1(\mathbf{x}, t)|^2 + |\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t)|^2 + 2\text{Re}(\mathbf{E}_1^* \cdot \mathbf{E}_2) \quad (2.5)$$

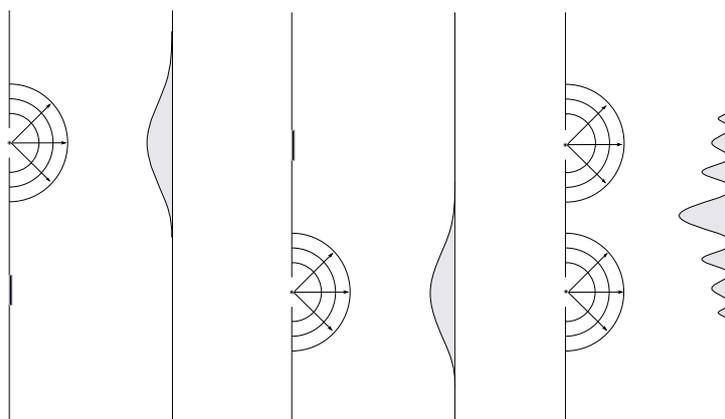


Abbildung 2.2: Graphische Darstellung der verschiedenen Resultate

Der Vergleich mit dem Elektronenexperiment liefert die Erkenntnis, dass die Verteilung, wenn beide Spalten offen sind, analog zu den Lichtwellen durch einen Ausdruck der Art (2.5)

$$\rho_{12}(\mathbf{x}, t) = |\psi_1(\mathbf{x}, t) + \psi_2(\mathbf{x}, t)|^2 \quad (2.6)$$

beschrieben werden kann. Somit ist die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens eines Elektrons genau gleich verteilt wie die Intensität der Lichtwellen. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ kann somit als

Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Aufenthalt des Teilchens interpretiert werden und es lässt sich folgende Hypothese formulieren

Wahrscheinlichkeitsverteilung: Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron an der Stelle \mathbf{x} auftritt wird durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ (die sogenannte Wahrscheinlichkeitsdichte) beschrieben und für ein Teilchen im Volumenelement d^3x am Ort \mathbf{x} zur Zeit t gegeben durch $\rho(\mathbf{x}, t)d^3x$. Für ein 1-Teilchen System soll die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen *irgendwo* im Raum zu finden auf eins normiert sein:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x \rho(\mathbf{x}, t) = 1 \quad (2.7)$$

Es soll angemerkt sein, dass die Interferenzerscheinung kein Vielteilchenphänomen (viele gleichzeitig einfallende Elektronen) ist, sondern auch bei kleinen Intensitäten (wenigen Elektronen bis zu einzelnen) auftritt¹.

2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

In diesem Abschnitt wollen wir anhand von freien Teilchen und den Erkenntnissen des Gedankenexperimentes eine Bewegungsgleichung² aufstellen, welche folgenden Anforderungen gehorchen soll:

- **Linear in ψ :** Unsere Bewegungsgleichung muss dem Wellensuperpositionsprinzip gehorchen. Sind $\psi_1(\mathbf{x}, t)$ und $\psi_2(\mathbf{x}, t)$ zwei Lösungen der Bewegungsgleichung, dann muss auch die Linearkombination $\psi_1(\mathbf{x}, t) + \psi_2(\mathbf{x}, t)$ eine Lösung sein. Diese Bedingung resultiert in die beobachteten Interferenzeffekte.
- **Erste Ordnung in t :** Wir verlangen, dass anhand einer Anfangsbedingung $\psi(\mathbf{x}, t = 0)$ die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ eindeutig aus der Bewegungsgleichung bestimmt werden kann.
- **Homogen:** Aus der Linearität sind Terme mit höherer Potenz nicht erlaubt.³ Die Homogenität gewährt die Erhaltung der Norm:

$$\|\psi\|^2 = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x \quad \text{endlich}$$

Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ muss somit quadratintegabel sein.

- **Nicht-Relativistisch:** Wir betrachten den nicht-relativistischen Grenzfall dieser Bewegungsgleichung und haben somit die klassische Energie-Impuls Beziehung

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(x) \quad \text{für freies Teilchen } V(x) = 0$$

und nicht $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$. Die quantenmechanische Beschreibung der relativistischen Physik führt zur Quantenfeldtheorie.

Anhand der Einstein-De-Broglie Beziehungen wollen wir jetzt heuristisch die Schrödinger-Gleichung herleiten. Zusätzlich zu den oben genannten Anforderungen verlangen wir, dass eine ebene Welle der Art

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (2.8)$$

¹Eine ausführliche Beschreibung der auftretenden Phänomene kann im Feynman Band III, Kapitel 1 nachgelesen werden

²Zur Erinnerung: Eine Bewegungsgleichung ist eine Gleichung welche die räumlich und zeitliche Entwicklung eines Systems unter äusseren Einflüssen vollständig beschreibt.

³Quadratische Terme wie ψ^2 sind ausgeschlossen, jedoch sind Terme ψ^0 wiederum erlaubt. Nimmt man die Bedingung der Homogenität hinzu sind nun nur noch Terme einfacher Potenz erlaubt, also ψ^1 .

eine Lösung unserer Bewegungsgleichung ist. Die ebene Welle (2.8) kann mit den Einstein-de-Broglie Beziehungen (und $E = \mathbf{p}^2/2m$) in folgende Form gebracht werden

$$\psi(\mathbf{x}, t) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)\right) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{\mathbf{p}^2 t}{2m}\right)\right) \quad (2.9)$$

Mithilfe der zeitlichen Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{i}{\hbar}\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}, t)$$

erhalten wir die *zeitabhängige Schrödingergleichung* für ein freies Teilchen:

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = E\psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}, t)} \quad (2.10)$$

Bewegt sich das Teilchen nicht frei, sondern unter Einfluss eines Potentials $V(\mathbf{x})$, fügt man einen Term der rechten Seite hinzu und erhält damit die allgemeine Form der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Zeitabhängige Schrödingergleichung (in Ortsbasis): Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ für ein Teilchen unter Einfluss eines Potentials $V(\mathbf{x})$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = E\psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right)\psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.11)$$

beschrieben.

Bemerkung: Wir werden sehen, dass es, wie bereits in der klassischen Mechanik, (Lagrange- und Hamiltonmechanik) analoge Formulierungen der Quantenmechanik gibt. Darunter sind die Matrix-Mechanik durch Werner Heisenberg und die Pfadintegralformulierung durch Richard Feynman nennenswert.

2.3 Alternative Lösung der Schrödingergleichung (Gaussche Wellenpakete)

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit einer alternativen Lösung der freien Schrödingergleichung befassen. Der Grund dafür ist, dass wie wir sehen werden, ebene Wellen der Art (2.8), sich nicht zur Beschreibung von klassischen Teilchen eignen. Dazu betrachten wir zunächst die Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$\rho = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |C|^2 \quad (2.12)$$

Wie wir sehen, ist diese im gesamten Raum gleich⁴. Das bedeutet, sie erfüllt die Bedingung der Quadratintegrabilität nicht und definiert streng genommen keinen physikalisch sinnvollen Teilchenzustand (der genauere Grund wird später mit der Heisenberg'schen Unschärferelation klar), sondern entspricht einer idealisierten Welle. Vielmehr haben lokalisierte Zustände eine beschränkte räumliche Ausdehnung und können somit nicht in der Form (2.8) beschrieben werden. Stattdessen wollen wir das Teilchen mithilfe eines endlichen Wellenpaketes beschreiben, welches

⁴Als einfaches Beispiel, kann man sich ein Teilchen in einer Box mit Volumen V vorstellen. Aus der Normierungsanforderung $\int_V d^3x C^2 = 1$ erhalten wir für $C = 1/\sqrt{V}$ die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = 1/V$ welches im gesamten Raum der Box gleich ist.

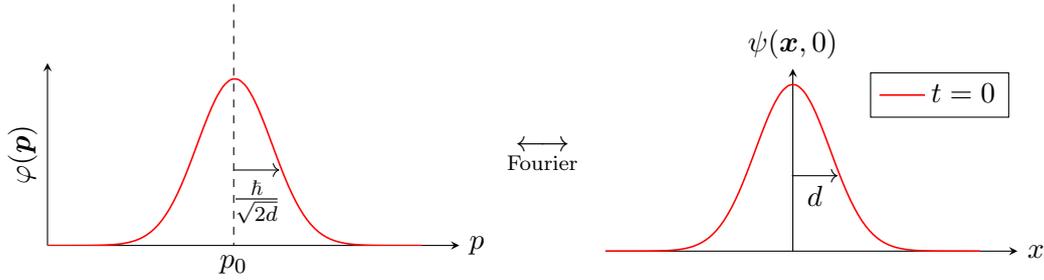


Abbildung 2.3: Gaussisches Wellenpaket in Orts- und Impulsdarstellung. Die Standardabweichung des Ortsraumes ist invers proportional zur Standardabweichung im Impulsraum. Konkret sind also lokalisierte Gaussische Wellenpakete im Ort, delokalisiert im Impuls.

mithilfe der Fourier-Transformation als Superposition ebener Wellen verschiedener Wellenlängen und Phasengeschwindigkeiten aufgefasst werden kann. In drei Dimensionen nimmt solch ein Wellenpaket die folgende Form an:

$$\psi(t, \mathbf{x}) \propto \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d^3 k \quad \rightarrow \quad \psi(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\mathbf{p}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - Et)\right) d^3 p \quad (2.13)$$

Diese eignen sich besser zur Beschreibung eines Teilchens als die ebenen Materiewelle der Art (2.8), denn charakteristische Eigenschaften eines klassischen Teilchens können wie folgt direkt abgelesen werden:

- Die Teilchengeschwindigkeit v entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets v_G
- Der Wellenvektor des Gruppenzentrums \mathbf{k} bestimmt den Teilchenimpuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$
- Das Wellenpaket ist lokalisiert

Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wellenfunktion (2.13) zu bestimmen, betrachten wir nun einfachheitshalber ein eindimensionales Gaussisches Wellenpaket:

$$\varphi(p) = A \exp\left(-\frac{(p - p_0)^2 d^2}{\hbar^2}\right) \quad (2.14)$$

Die Wellenfunktion (2.13) hat somit eine Amplitudenverteilung $C(p)$ welcher der Gaussverteilung (2.14) entspricht⁵.

Bemerkung: Als Erinnerung, eine Gaussverteilung hat die Form

$$f(x|\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad -\infty < x < \infty \quad (2.15)$$

Mit dem Erwartungswert μ und der Varianz σ^2

Wir definieren die Größen:

$$a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i\frac{t}{2m\hbar}, \quad b = \frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i\frac{x}{2\hbar}, \quad c = \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2} \quad (2.16)$$

⁵Die Verallgemeinerung ist trivial, da in drei Dimensionen sich die drei eindimensionalen Gaussischen Wellenpakete einfach faktorisieren

Mit einer quadratischen Ergänzung erhalten wir für unsere Wellenfunktion (2.13) mithilfe von (2.14) und (2.16):

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2m\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-a \left(p - \frac{b}{a}\right)^2 + \frac{b^2}{a} - c\right) \quad (2.17)$$

Verwende das Gauss Integral $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \sqrt{\pi/a}$:

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2m\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{a} - c\right) \Rightarrow |\psi(x, t)|^2 = \left(\frac{A}{2\pi\hbar}\right)^2 \frac{\pi}{|a|} \exp\left(2 \operatorname{Re}\left(\frac{b^2 - 2ac}{a}\right)\right) \quad (2.18)$$

Definiere weiterhin:

$$v = \frac{p_0}{m} \quad \text{und} \quad \Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} \quad (2.19)$$

Mit der Normierung $\int dx |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = 1$ erhält man $A = \sqrt[4]{8\pi d^2}$ für unsere Normierungskonstante und wir erhalten schlussendlich die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \exp\left(-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}\right) \quad (2.20)$$

Wir erkennen, dass wir im Ortsraum also wieder eine Gauss-Verteilung erhalten. Für die Ortskoordinate erhalten wir für den Erwartungswert und die Varianz

$$\langle x \rangle = \mu = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x = vt \quad \text{und} \quad \Delta x = \sqrt{\sigma} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = d\sqrt{1+\Delta^2}$$

Diese zwei Grössen kann man auch direkt aus dem Vergleich von (2.15) mit (2.20) herauslesen. Unsere Standardabweichung ('Breite' der Gausskurve) hängt also von der Zeit ab, da wir mithilfe des Einsetzens der Grösse Δ aus (2.19) die *Standardabweichung*

$$\Delta x = \sqrt{\sigma} = d\sqrt{1 + \left(\frac{t\hbar}{2md^2}\right)^2}$$

erhalten. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x, t)|^2$ wird mit der Zeit flacher und man spricht von einem *Verlust der Lokalisierung*.

Bemerkung: Gruppengeschwindigkeit. Das Maximum des Wellenpakets, welches sich beim Mittelwert der Gauss-Verteilung befindet, besitzt eine Gruppengeschwindigkeit von

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{p_0}{m} \quad (2.21)$$

Unter der Annahme, die Dispersion sei klein, also $d^2\omega/dk^2 \approx 0$ können wir annehmen, dass sich die Welle in einem bestimmten Wellenpaket fortbewegt. Dann ist es angebracht zu behaupten, die Materiewelle bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit v_g . Für diese kurze Zeit können wir annehmen, die Gruppengeschwindigkeit entspreche der Geschwindigkeit des Teilchens.

2.4 Orts- und Impulsraum

Die Teilchen-Wellenfunktion lässt sich, in Analogie zu (2.13), als Fourierrücktransformation der Wellenfunktion im Impulsraum schreiben. Siehe:

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\mathbf{p}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x})\right) d^3p \quad (2.22)$$

wo wir den zeitabhängigen Teil $\exp(-iEt/\hbar)$ mit in die Funktion $\varphi(\mathbf{p})$ genommen haben.

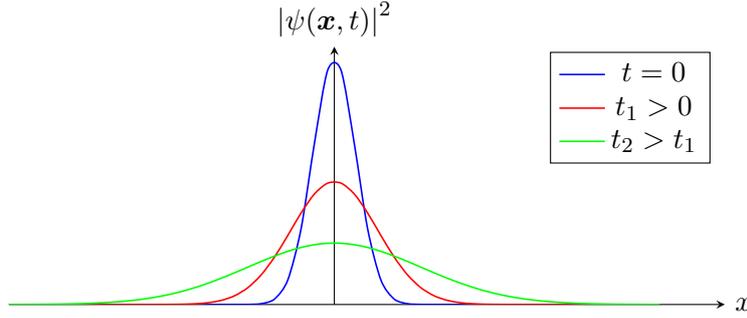


Abbildung 2.4: Zerfließen des Gausschen Wellenpakets. Zur Zeit $t = 0$ der Präparation ist die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung minimal und nimmt dann mit zunehmender Zeit zu. Wir betrachten hier den Fall, für den in Gleichung (2.20) die Grösse $v = 0$ ist und somit bleibt die Welle im Ursprung. Eine graphische Darstellung für den Fall $v \neq 0$ kann zum Beispiel im Schwabl gefunden werden.

Bemerkung: Der Vorfaktor in der Fouriertransformation ist nicht einheitlich definiert. In unserem Fall tritt nur bei der Fourierrücktransformation ein Vorfaktor auf

$$\mathcal{F}\{f(\mathbf{x})\}(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^n x \quad \text{und} \quad f(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{F}\{f(\mathbf{x})\}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^n k \quad (2.23)$$

Einheitlicher ist es die Fouriertransformation folgendermassen zu definieren:

$$\mathcal{F}\{f(\mathbf{x})\}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^n x \quad \text{und} \quad f(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} \mathcal{F}\{f(\mathbf{x})\}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^n k$$

Der Vorteil davon ist, dass dann im *Satz von Parseval* kein Vorfaktor auftaucht:

$$\int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x})|^2 d^n x = \int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{k})|^2 d^n k \quad (2.24)$$

Im Ortsraum definiert $\rho = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Ein Teilchen am Ort \mathbf{x} im Volumen d^3x zu finden ist dann gegeben durch

$$\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$$

welches im gesamten Raum auf eins normiert sein soll

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = 1 \quad (2.25)$$

Gleichermassen verlangen wir, dass die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im gesamten Impulsraum zu finden, auf eins normiert ist. Definiert man $W(\mathbf{p}, t)$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum, dann lautet die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit Impuls \mathbf{p} in d^3p zu finden, $W(\mathbf{p}, t) d^3p$. Um die explizite Form der Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum zu erhalten, betrachten wir zunächst

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3x \int d^3p \int d^3p' \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{x}\right) \varphi(\mathbf{p}, t) \varphi^*(\mathbf{p}', t) \quad (2.26)$$

Mithilfe von

$$\int d^3x \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \cdot \mathbf{x}\right) = (2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (2.27)$$

ergibt sich

$$\int |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \int d^3p' \delta^{(3)}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \varphi(\mathbf{p}, t) \varphi(\mathbf{p}', t)^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi(\mathbf{p}, t) \varphi(\mathbf{p}, t)^* d^3p \quad (2.28)$$

und wir erhalten das *Parseval Theorem*

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 d^3p \quad (2.29)$$

woraus sich die *Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum* ablesen lässt:

$$W(\mathbf{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 \quad (2.30)$$

Es soll angemerkt sein, dass die Integrale der Dichten im Ort- und Impulsraum nicht explizit von der Zeit abhängen, da sich die beiden komplexen exponentiellen zeitabhängigen Terme kürzen. Das bedeutet konkret, dass eine Normierung zu allen Zeiten erhalten bleibt.

2.5 Hilbertraum - Der Raum der Wellenfunktionen

Wir wollen in diesem Abschnitt einen groben Überblick über den Hilbertraum vermitteln. Eine präzise mathematische Behandlung der Hilberträume mithilfe der Dirac Notation geschieht dann im Kapitel über den Formalismus der Quantenmechanik.

Wir haben bereits betont, dass man in der Wellenmechanik die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ als Wahrscheinlichkeitsamplitude interpretiert und verlangt, dass die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zum Zeitpunkt t irgendwo im Raum zu finden, auf eins normiert ist

$$\int d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = 1 \quad (2.31)$$

Um solch eine Normierung der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ zu gewährleisten muss das Integral über den gesamten Raum konvergent sein. Die Wellenfunktion muss somit *quadratintegabel* sein

Quadratintegabel: Eine Funktion $f(\mathbf{x}, t)$ heisst quadratisch integabel, falls

$$\int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x}, t)|^2 d^n x = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\mathbf{x}, t) f(\mathbf{x}, t) d^n x < \infty \quad (2.32)$$

Wie wir im folgenden Abschnitt zeigen wollen, muss der Vektorraum mit verschiedenen Bedingungen versehen werden um solch eine Bedingung zu gewährleisten. Das Resultat der Diskussion wird es sein, dass die Wellenfunktion einem Unterraum des unendlich dimensionalem Vektorraums der quadratintegablen Funktionen L_2 , angehören muss.

Bemerkung: Dieser Unterraum des Hilbertraumes L_2 soll zusätzlich bestimmte Eigenschaften, wie Differenzierbarkeit und Stetigkeit, gewährleisten.

2.5.1 Struktur des Raumes der Wellenfunktionen

Wir definieren den Wellenfunktionsraum \mathcal{F} als den Raum aller möglichen Realisierungen der Wellenfunktion eines Teilchens. Sind $\psi(\mathbf{x}, t)$ und $\varphi(\mathbf{x}, t)$ zwei Elemente des Wellenfunktionsraumes \mathcal{F} , so lässt sich leicht zeigen, dass die Linearkombination der zwei Lösungen (Superpositionsprinzip der Wellen) für zwei beliebige komplexe Konstanten λ_1, λ_2 ebenfalls eine Lösung

ist:

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \lambda_1 \psi(\mathbf{x}, t) + \lambda_2 \varphi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{F} \quad (2.33)$$

Verallgemeinert man diese Beobachtung mit $\psi_i \in \mathcal{F}$ und $\lambda_i \in \mathbb{C}$, hat man also, dass $\sum_i \lambda_i \psi_i \in \mathcal{F}$. Mithilfe der folgenden Definition:

Linearer Vektorraum: Eine Menge $\{\psi, \varphi, \phi, \dots\}$ von Vektoren bilden einen linearen Vektorraum \mathcal{V} , wenn sie mit den komplexen Skalaren $\{\alpha, \beta, \dots\}$ folgende Eigenschaften erfüllen:

Axiome der Addition: Für jegliche Elemente ψ, φ, ϕ von \mathcal{V} gilt:

I. $\psi + \varphi = \varphi + \psi$ (Kommutativität)

II. $\psi + (\varphi + \phi) = (\psi + \varphi) + \phi$ (Assoziativität)

III. Es existiert ein Nullvektor $\mathbf{0}$ in \mathcal{V} so, dass $\mathbf{0} + \psi = \psi + \mathbf{0} = \psi$

IV. Für jedes ψ gibt es eine eindeutige Inverse $(-\psi)$ in \mathcal{V} so dass $\psi + (-\psi) = \mathbf{0}$

Axiome der skalaren Multiplikation: Für jegliche Elemente ψ, φ, ϕ von \mathcal{V} gilt

I. $\alpha(\psi + \varphi) = \alpha\psi + \alpha\varphi$

II. $(\alpha + \beta)\psi = \alpha\psi + \beta\psi$

III. $\alpha(\beta\psi) = (\alpha\beta)\psi$

sehen wir, dass die Menge der Wellenfunktionen einen komplexen Vektorraum bilden. Wir wollen nun das Skalarprodukt auf dem Vektorraum \mathcal{F} definieren

Skalarprodukt: Das Skalarprodukt für komplexe kontinuierliche Funktionen ist eine Verknüpfung der Art:

$$(\psi, \varphi)_{L_2} = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) \quad (2.34)$$

I. $(\psi, \varphi) = (\varphi, \psi)^*$ (Symmetrie)

II. $(\psi, \psi) \geq 0$ und $(\psi, \psi) = 0$ nur wenn $\psi = 0$ (Positivität)

III. $(\varphi, \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \psi_2)$ (Linearität)

IV. $(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \psi)$ (Antilinearität)

Zwei Elemente des Vektorraumes ψ, φ heissen orthogonal wenn

$$(\psi, \varphi) = 0 \quad (2.35)$$

Die Einführung des Skalarproduktes erlaubt es uns die Norm auf dem Vektorraum \mathcal{F} zu definieren:

$$\|\psi\| = \sqrt{(\psi, \psi)} \quad (2.36)$$

und somit den Abstand $\|\psi - \varphi\|$ zweier Elemente. Ein Vektorraum versehen mit einem Skalarprodukt ist ein sogenannter *Prä-Hilbert Raum*

Geometrie von Prä-Hilbert-Räumen: Ist ein Vektorraum versehen mit einer Norm und einem Skalarprodukt, lassen sich Länge eines Elements und Konvergenzen unendlicher Reihen in

diesen Räumen quantifizieren. Dazu gibt es drei wichtige Formeln.

Ist \mathcal{V} ein Prä-Hilbert-Raum dann gelten für jegliche zwei Elemente $\psi, \phi \in \mathcal{V}$ folgende Ungleichungen:

$$\text{I. } |(\psi, \phi)| \leq \|\psi\| \|\phi\| \quad (\text{Schwartzsche Ungleichung})$$

$$\text{II. } \|\psi + \phi\| \leq \|\psi\| + \|\phi\| \quad (\text{Dreiecksungleichung})$$

$$\text{III. } \|\phi + \psi\|^2 + \|\phi - \psi\|^2 = 2(\|\psi\|^2 + \|\phi\|^2) \quad (\text{Parallelogram Gesetz})$$

Um solch einen Prä-Hilbertraum zu einem Hilbertraum zu befördern muss zusätzlich gezeigt werden, dass dieser Vektorraum vollständig ist

Vollständiger Vektorraum: Konvergiert jede Cauchy Reihe von Vektoren $\psi_n \in \mathcal{V}$ zu einem Element in \mathcal{V} so ist dieser Raum *vollständig*:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n = \psi \in \mathcal{V} \quad (2.37)$$

Konkret bedeutet das, dass für jede konvergente Funktionenfolge $\{\psi_1, \psi_2 \dots\}$ von Vektoren es eine positive Konstante $\varepsilon > 0$ gibt, sodass für eine Zahl N und für alle $m, n > N$ folgendes gelte: $\|\psi_m - \psi_n\| < \varepsilon$.

und wir erhalten die Definition des Hilbert Raumes

Hilbert Raum: Ein *vollständiger* Vektorraum versehen mit einem Skalarprodukt heisst Hilbert Raum.

Warum Hilberträume in der Quantenmechanik so zentral sind, lässt sich auf die Dimension der Räume zurückführen. In der linearen Algebra sind die betrachteten Vektorräume endlich und man kann jedes Element des Raumes als eine endliche Linearkombination der Basisvektoren auffassen.⁶

Die Quantenmechanik hingegen unterliegt der Funktionalanalysis, wo die Vektorräume (dort sogenannte Funktionenräume) auch unendlich dimensional sein können, wie es zum Beispiel für den Raum $L_2(\mathbb{R}^3)$ der Fall ist. Die meisten in der Quantenmechanik auftretenden, unendlich dimensional Räume sind *separabel* (siehe dazu das Beispiel am Ende). Das heisst, dass man auch in solchen Fällen eine Linearkombination der orthonormierten Vektoren definieren kann (zum Beispiel mit dem Gram-Schmidt'schen Verfahren). In solchen Fällen muss man diese orthormierte Menge jedoch auf Vollständigkeit überprüfen, denn es kann sein, dass obwohl die unendliche Summe der Vektoren in dem Raum konvergiert, der Grenzwert nicht im gleichen Vektorraum liegt und somit keine gültige Basis ist. Zusammenfassend hat man

Basis eines unendlich-dimensionalen Vektorraumes: Eine orthonormale Menge kann nur eine Basis eines unendlich-dimensionalen Vektorraumes sein, wenn diese Menge vollständig ist

Zusammenfassend ist also der Raum der Wellenfunktion ein Hilbertraum; der sogenannte L_2 Raum der quadratintegrablen Funktionen.

⁶Das einfachste Beispiel ist der n -dimensionale komplexe Vektorraum \mathbb{C}^n für den wir das Skalarprodukt $\sum_i^n x_i^* y_i$ definieren

Bemerkung: Es soll angemerkt sein, dass für einen Konfigurationsraum $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^d$:

$$\mathcal{L}_2(\mathcal{D}) = \left\{ \psi : \mathcal{D} \mapsto \mathbb{C} \mid \|\psi\|^2 = \int_{\mathcal{D}} d^d x |\psi(x)|^2 < \infty \right\} \quad (2.38)$$

die Konvergenz des Integrals gewährleistet, jedoch aus $\|\psi\| = 0$ folgt nicht, dass ψ dem Nullvektor entspricht ($\psi = 0$) und somit definiert $\|\cdot\|$ keine Norm auf \mathcal{L}_2 . Dazu führt man die Äquivalenzklassen von quadratintegrablen Funktionen ein

$$[\psi] = \{ \phi \in \mathcal{L}_2(\mathcal{D}) \mid \|\phi - \psi\| = 0 \} \quad (2.39)$$

Beispiel: Wir betrachten den Hilbertraum der quadratintegrablen Funktionen auf der Kreislinie mit Umfang L .

$$L_2(\mathcal{S}) = \left\{ \psi(0) = \psi(L); \int_0^L dx |\psi|^2 < \infty \right\} \quad (2.40)$$

Dieser Hilbertraum ist unendlich-dimensional $\dim(L_2(\mathcal{S})) = \infty$. Aus der Bedingung $\psi(0) = \psi(L)$ verlangen wir eine Periodizität der Elemente des Vektorraumes. Eine solche Orthonormalbasis lässt sich mithilfe einer Fouriertransformation wie folgt konstruieren:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(2\pi i n \frac{x}{L}\right) \quad \text{für } n \in \mathbb{Z} \quad (2.41)$$

so dass sich jedes Element $\psi(x) \in L_2(\mathcal{S})$ als Linearkombination

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \psi_n(\mathbf{x}) \quad \text{mit} \quad c_n = (\psi_n, \psi) = \frac{1}{\sqrt{L}} \int dx \exp\left(-2\pi i n \frac{x}{L}\right) \psi(x) \quad (2.42)$$

beschreiben lässt. Somit ist $L_2(\mathcal{S})$ ein unendlich-dimensionaler *separabler* Hilbertraum. Das bedeutet, dass man ein Element aus dem Raum $L_2(\mathcal{S})$ als Linearkombination der abzählbaren unendlichen Basis ψ_n beschreiben kann. Was man hier schonmal an diesem Beispiel mitnehmen soll ist, dass obwohl der Raum $L_2(\mathcal{S})$ unendlich dimensional ist, man trotzdem eine unendlich-dimensionale *abzählbare* Basis finden kann. |

2.6 Lineare Operatoren

In der Quantenmechanik werden physikalische Observablen durch Operatoren dargestellt⁷. Wir wollen einfachheitshalber annehmen diese seien über dem Raum L_2 definiert. Unter einem Operator \hat{A} versteht man eine Abbildung, mit der jeder Funktion $\psi(\mathbf{x}) \in L_2$ eine andere Funktion $\varphi(\mathbf{x}) \in L_2$ so zugeordnet wird, dass die Gleichung

$$\hat{A}\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) \in L_2 \quad (2.43)$$

gilt. In der Quantenmechanik befasst man sich fast ausschliesslich mit *linearen* Operatoren, welches gleichbedeutend mit einer linearen Abbildung ist. Sind $D_A \subseteq L_2$ der Definitionsbereich und $D_W \subseteq L_2$ der Wertebereich, dann heisst eine Abbildung $A : D_A \mapsto D_W$ linear, falls die Eigenschaften der Additivität und Homogenität gelten

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

Zusammenfassend lässt sich der Lineare Operator also folgendermassen definieren

⁷Später werden wir sehen, dass man genauer hermitesche Operatoren den Observablen zuteilt, da diese gewisse erwünschte Eigenschaften haben

Linearer Operator: Es seien \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 zwei Hilberträume. Eine Abbildung $\hat{A} : \mathcal{H}_1 \mapsto \mathcal{H}_2$ heisst linearer Operator, wenn für alle $\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}_1$ und $\lambda \in \mathbb{C}$ die Vorschrift

$$\hat{A}\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) \in \mathcal{H}_2 \quad (2.44)$$

mit der Eigenschaft

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

gilt. In den meisten Fällen sind die zwei Hilberträume äquivalent, d.h wir betrachten eine Abbildung der Art $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$

2.6.1 Lineare Operatoren als Matrizen (Separable Hilberträume)

Im endlich dimensionalen Fall $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2 \in \mathbb{C}^d$ kann jeder linearer Operator $\hat{A} : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ durch eine Matrix A dargestellt werden. Im unendlich-dimensionalen Falle muss man wie im Falle von L_2 eine unendlich abzählbare Basis finde, um eine assoziierte Matrix A dem Linearen Operator \hat{A} zuzuteilen. Das heisst wir wollen hier betrachten, wie wir solche Matrizen auf einem separablen Hilbertraum \mathcal{H} definieren. Dazu schreiben wir ein Element $\psi \in \mathcal{H}_1$ als Linearkombination der Basisvektoren $\{\psi_n\}$ des Raumes \mathcal{H}_1 :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (2.45)$$

Wendet man nun einen linearen Operator \hat{A} auf den Zustand ψ an, erhalten wir:

$$\hat{A}\psi = \hat{A} \left(\sum_n c_n \psi_n \right) = \sum_n c_n \hat{A}\psi_n \quad (2.46)$$

Mithilfe der Definition eines Operators (2.43) wird klar, dass hier die Basisvektoren ψ_n transformiert werden. Das Bild der Basisvektoren ψ_n kann dann als Linearkombination einer Basis $\{\psi_m\}$ des Raumes \mathcal{H}_2 geschrieben werden:

$$\hat{A}\psi_n = \sum_m A_{mn} \psi_m \quad \text{mit} \quad A_{mn} = (\psi_m, \hat{A}\psi_n) \quad (2.47)$$

Die Matrixelemente A_{mn} legen den linearen Operator \hat{A} eindeutig fest. Der Bildvektor $\hat{A}\psi$ lässt sich dann zusammenfassend schreiben als

$$\psi' = \hat{A}\psi = \sum_m c'_m \psi_m = \sum_n c_n \hat{A}\psi_n = \sum_{n,m} c_n A_{mn} \psi_m$$

Vergleicht man die Koeffizienten so erkennt man, dass c'_m im abgebildeten Raum durch die Beziehung

$$c'_m = \sum_n A_{mn} c_n \quad (2.48)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten c_n des Vektors ψ in Verbindung steht. Dieser Zusammenhang lässt sich kompakt in Matrixschreibweise formulieren indem man den Entwicklungskoeffizienten $\{c_n\}$ zu einem Spaltenvektor c zusammenfasst. Dann lässt sich (2.48) zu:

$$\begin{bmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \iff c' = Ac \quad (2.49)$$

umschreiben. Man muss also lediglich die Matrixelemente $A_{mn} = (\psi_m, \hat{A}\psi_n)$ berechnen um für zwei vorgegebene Basen $\{\psi_n\}$ und $\{\psi_m\}$ der zwei Räume \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 , den Linearen Operator eindeutig zu bestimmen.

Streng genommen reicht es nicht aus, dass der Hilbertraum separabel ist um zu gewährleisten, dass der Operator \hat{A} eine Matrixdarstellung besitzt, denn die unendlichen Summen für die unendlich-dimensionalen Matrizen und Koeffizientenvektoren müssen zusätzlich konvergieren. Dazu müssen wir uns mit einer Klasse von *beschränkten Operatoren* beschäftigen.

Matrix Darstellung für separable Hilberträume: Ist \mathcal{H} ein *separabler (unendlich-dimensionaler) Hilbertraum*, dann hat der lineare Operator $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ nur dann eine Matrixdarstellung bezüglich einer orthonormierten Basis des Raumes \mathcal{H} , wenn die Matrixkoeffizienten die Bedingung

$$\sum_{m,n} |A_{mn}|^2 < \infty \quad (2.50)$$

erfüllen, d.h. der Operator \hat{A} *beschränkt* ist.

2.6.2 Beschränkter und unbeschränkter Operator

Wie wir gesehen haben, hat die Linearität eines Operators nichts mit der Norm, des Grenzwertes oder eine Konvergenz zu tun. Somit können lineare Operatoren auch allgemein auf Banach-Räumen oder Prä-Hilberträumen definiert werden. Diese Verallgemeinerung scheitert jedoch wenn man die Kontinuität und Beschränktheit eines Operators gewährleisten möchte. Man unterscheidet zwischen beschränkten und unbeschränkten Operatoren. Ein Operator \hat{A} heisst beschränkt, wenn es eine Konstante $c_A \geq 0$ gibt, so dass für alle $\psi \in D_A$

$$\|\hat{A}\psi\| \leq c_A \|\psi\| \quad (2.51)$$

gilt. Die kleinste obere Konstante c_a definiert die *Operatornorm*

$$\|\hat{A}\| = \sup_{\psi \neq 0, \psi \in D_A} \frac{\|\hat{A}\psi\|}{\|\psi\|} \quad (2.52)$$

Oftmals ist es jedoch so, dass der Bildvektor $\hat{A}\psi$ nicht immer eine endliche Norm aufweist und \hat{A} somit unbeschränkt ist (Es gibt kein c_a). Um sicherzustellen, dass der Operator nicht in einen unnormierten Hilbertraum abbildet, muss man den Definitionsbereich des Operators auf einen linearen Unterraum $D_A \subseteq \mathcal{H}$ begrenzen. In der Quantenmechanik muss man auch mit unbeschränkten Operatoren rechnen wie es zum Beispiel beim Orts- und Impulsoperator der Fall ist.

Beispiel: Der Projektionsoperator \hat{P}_ϕ , projiziert einen beliebigen Vektor ψ

$$\hat{P}_\phi : \psi \rightarrow (\phi_1, \psi)\phi_1 \quad (2.53)$$

auf einen eindimensionalen Unterraum welcher durch den Vektor $\phi_1 \in \mathcal{H}$ mit $\|\phi_1\| = 1$ aufgespannt wird. Wählt man eine orthonormierte Basis $\{\phi_i\}$ und entwickelt ψ in dieser Basis, erhalten wir

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n, \quad \|\psi\| = \sqrt{\sum_n |c_n|^2}, \quad \forall \psi \quad (2.54)$$

Verwendet man $\hat{P}_\phi \psi = c_1 \phi_1$ erhalten wir für die Operatornorm

$$\|\hat{P}\| = \sup_{\psi \neq 0, \psi \in D_A} \frac{\|\hat{P}_\phi \psi\|}{\|\psi\|} = \frac{|c_1|}{\|c\|} \quad (2.55)$$

wobei hier $\|c\|$ die Norm der Koeffizientenfolge definiert. Für die Folge $\{c_1, 0, \dots\}$ erhalten wir das Maximum der rechten Seite und somit $\|\hat{P}_\phi\| = 1$. Die Ungleichung (2.51) nimmt für den Projektionsoperator mit der kleinsten Konstante $c_a = 1$ die Form $\|\hat{P}\psi\| \leq \|\psi\|$

2.6.3 Operatorprodukt

Für beschränkte Operatoren oder Operatoren mit einem geeigneten Definitionsbereich lässt sich das Operatorprodukt wie folgt definieren:

Operatorprodukt: Sind \hat{A} und \hat{B} zwei beschränkte lineare Operatoren, so definiert man ihr Operatorprodukt durch

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \quad (2.56)$$

Zuerst wirkt der Operator \hat{B} auf ψ und man erhält $\varphi = \hat{B}\psi$. Danach wirkt \hat{A} auf die erhaltene Funktion φ . Das Operatorprodukt ist bilinear:

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} \quad (2.57)$$

$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C} \quad (2.58)$$

$$\alpha(\hat{A}\hat{B}) = (\alpha\hat{A})\hat{B} = \hat{A}(\alpha\hat{B}) \quad (2.59)$$

Mit den zwei speziellen Operatoren $\hat{1}$ (Identität) und $\hat{0}$ (Nulloperator) mit

$$\hat{A}\hat{1} = \hat{1}\hat{A} = \hat{A} \quad \text{und} \quad \hat{A}\hat{0} = \hat{0}\hat{A} \quad (2.60)$$

definieren die beschränkten linearen Operatoren einen Vektorraum. Wenn die Operatoren beschränkt sind, lässt sich das Operatorprodukt nach oben abschätzen

$$\|\hat{A}\hat{B}\| \leq \|\hat{A}\| \|\hat{B}\| \quad (2.61)$$

2.6.4 Erwartungswert eines Operators

Der Erwartungswert eines Operators \hat{A} für eine gegebene Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t) \in L_2$ lautet:

$$\langle A \rangle_\psi = (\psi, \hat{A}\psi) = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}) \hat{A}\psi(\mathbf{x}) \quad (2.62)$$

2.6.5 Beispiele von Operatoren in der Wellenmechanik

Wir wollen an diesem Punkt einige Operatoren auflisten, welche in der Wellenmechanik von Bedeutung sind. Der Paritätsoperator \hat{U}_p ist definiert durch:

$$\hat{U}_p\psi(\mathbf{x}) = \psi(-\mathbf{x}) \quad (2.63)$$

Der Ortsoperator lautet:

$$\hat{x}\psi(\mathbf{x}) = x\psi(\mathbf{x}) \quad (2.64)$$

Der Differentialoperator lautet:

$$\nabla_x\psi(\mathbf{x}) = \frac{\partial\psi(\mathbf{x})}{\partial x} \quad (2.65)$$

Der Laplaceoperator lautet:

$$\nabla^2\psi(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2\psi(\mathbf{x})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(\mathbf{x})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi(\mathbf{x})}{\partial z^2} \quad (2.66)$$

Impulsoperator im Ortsraum

Der letzte wichtige Operator ist der Impulsoperator \hat{p} . Jedoch wissen wir noch nicht, wie man die mit dem Impuls verträglichen Grössen mit den Koordinaten der Wellenfunktion in Verbindung bringt. Dazu betrachten wir zunächst den Erwartungswert des Impulses im Impulsraum

$$\begin{aligned}\langle \hat{p} \rangle &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi^*(\mathbf{p}, t) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}, t) \\ &= \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 x' \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}'\right) \psi^*(\mathbf{x}', t) \mathbf{p} \int d^3 x \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right) \psi(\mathbf{x}, t)\end{aligned}\quad (2.67)$$

Wo wir in der zweiten Gleichung, die Fouriertransformationen

$$\varphi^*(\mathbf{p}, t) = \int d^3 x' \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}'\right) \psi(\mathbf{x}', t) \quad \text{und} \quad \varphi(\mathbf{p}, t) = \int d^3 x \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right) \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.68)$$

verwendet haben. Mithilfe einer partiellen Integration in \mathbf{x} , unter der Annahme, dass die Randwerte verschwinden, ergibt sich:

$$\langle p \rangle = \int d^3 x' \psi^*(\mathbf{x}', t) \int d^3 x \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_x \psi(\mathbf{x}, t) \right) \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}(\mathbf{x}' - \mathbf{x})\right) \quad (2.69)$$

Für das letzte Integral in (2.69) erhalten wir $\delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ und der Erwartungswert des Impulsoperators im Ortsraum lautet:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 x \psi^*(\mathbf{x}, t) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla \right] \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.70)$$

Hieraus lässt sich der *Impulsoperator im Ortsraum* ablesen:

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla = -i\hbar \nabla \quad (2.71)$$

Observable	Ortsraum	Impulsraum
Energie	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
Ort	$\hat{x} = \mathbf{x}$	$\hat{x} = i\hbar \nabla_p$
Impuls	$\hat{p} = -i\hbar \nabla_x$	$\hat{p} = \mathbf{p}$

Tabelle 2.1: Korrespondenzregeln zwischen Orts- und Impulsraum

2.7 Kommutator Relationen

Im Allgemeinen ist die Reihenfolge der Anwendung von Operatoren nicht vertauschbar

$$\hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi \quad (2.72)$$

Um dies zu quantitativ nachzuweisen, definiert man den Kommutator:

Kommutator: Es wird angenommen \hat{A} und \hat{B} seien zwei Operatoren. Der Kommutator wird durch

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (2.73)$$

definiert. Das Resultat kann von Null verschieden sein und selbst wieder einen Operator ergeben. Weitere Eigenschaften des Kommutators sind

$$\begin{aligned} \text{I. } [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \quad \text{und} \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} && \text{(Produktregel)} \\ \text{II. } [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] &+ [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] && \text{(Jacobi-Identität)} \end{aligned}$$

2.7.1 Kommutatoreigenschaften des Orts- und Impulsoperators

Zwischen Orts- und Impulsoperatoren gelten folgende Kommutatoreigenschaften:

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = \left[\frac{\hbar}{i} \partial_i, \frac{\hbar}{i} \partial_j \right] = 0 \quad (2.74)$$

und mithilfe von

$$\left[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] \psi = \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \right) \psi = x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} - \delta_{ij} \psi - x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} = -\delta_{ij} \psi \quad (2.75)$$

erkennen wir, dass

$$\left[\hat{x}_i, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = -\delta_{ij} \quad (2.76)$$

und wir erhalten mithilfe des Impulsoperators in Ortsdarstellung $\hat{p} = -i\hbar\nabla_x$ die *kanonische Vertauschungsgesetze* zwischen Impuls- und Ortsoperatoren:

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (2.77)$$

Später in Kapitel (4) werden wir zeigen, dass die Nicht-Vertauschbarkeit von Operatoren direkt etwas damit zu tun hat, ob man die zugehörigen Observablen gleichzeitig scharf messen kann

2.8 Adjungierte und Hermitesche Operatoren

Adjungierter Operator: Für jeden linearen beschränkten Operator \hat{A} (oder linearen Operator mit dichtem Definitionsbereich $D_A \subset \mathcal{H}$) gibt es einen adjungierten Operator \hat{A}^\dagger mit der Eigenschaft

$$(\hat{A}^\dagger \varphi, \psi) = (\varphi, \hat{A}\psi) \quad (2.78)$$

für alle $\varphi, \psi \in L_2$. Verwendet man die Definition des Skalarproduktes für L_2 lässt sich (2.78) schreiben als

$$\int d^3x (\hat{A}^\dagger \varphi)^* \psi = \int d^3x \varphi^* (\hat{A}\psi) \quad (2.79)$$

Für adjungierte Operatoren gelten folgende Eigenschaften:

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} \quad (2.80)$$

$$(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger \quad (2.81)$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \quad (2.82)$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (2.83)$$

Für eine Orthonormalbasis $\{\psi_n\}$, in der der Operator \hat{A} durch die Matrixelemente A_{mn} gekennzeichnet wird, gilt für die *Matrixelemente des adjungierten Operators*

$$\hat{A}^\dagger = (A_{nm})^* = (\hat{A}^T)^* \quad (2.84)$$

Die Matrix des adjungierten Operators \hat{A} ist also die transponierte und komplex Konjugierte der Matrix des Operators \hat{A} .

Hermitescher Operator: Ist ein beschränkter Operator \hat{A} gleich dem zu ihm adjungierten Operator \hat{A}^\dagger

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (2.85)$$

so heisst der Operator *hermitesch*.

Eine wichtige Eigenschaft hermitescher Operatoren, die sich bei der Darstellung Observablen als günstig erweist, ist das deren *Erwartungswerte* reell sind

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = (\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}\psi, \psi) = (\psi, \hat{A}\psi)^* \quad (2.86)$$

Gelte für alle Elemente $\psi, \varphi \in \mathcal{H}$:

$$(\hat{A}\psi, \varphi) = (\psi, \hat{A}\varphi) \quad (2.87)$$

dann heisst der Operator *symmetrisch*.

Bemerkung: Genau genommen muss man zwischen selbstadjungierten und hermiteschen Operatoren unterscheiden. Lediglich im Falle von endlich dimensionalen Räumen ist ein selbst adjungierter Operator auch immer hermitesch ^a. \hat{A} ist Hermitesch wenn \hat{A} beschränkt ist und die Bedingung (2.87) für alle Elemente $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$ gilt. Ist der Operator \hat{A} unbeschränkt dann muss der Hilbertraum notwendigerweise unendlich-dimensional sein und der Definitionsbereich des Operators D_A muss nicht dem gesamten Raum entsprechen. Denn (2.87) impliziert in diesem Falle, dass der Definitionsbereich D_A eine Untermenge des Definitionsbereichs des Adjungierten \hat{A}^\dagger ($D_A \subseteq D_{A^\dagger}$) ist. \hat{A} ist selbstadjungiert wenn \hat{A} die Symmetrieeigenschaft (2.87) erfüllt ist und der Definitionsbereich D_A dem Definitionsbereich des Adjungierten \hat{A}^\dagger entspricht ($D_A = D_{A^\dagger}$). Daraus lässt sich folgern, dass jeder hermitesche Operator selbstadjungiert ist, aber nicht jeder selbst adjungierte Operator hermitesch ist. Mithilfe von Erweiterungen lässt sich der Definitionsbereich D_A eines hermiteschen Operators vergrössern und gleichzeitig der Definitionsbereich D_{A^\dagger} verkleinern. Dies wird so lange durchgeführt bis $D_A = D_{A^\dagger}$ und der hermitesche Operator mit dem selbstadjungierten Operator korrespondiert. Es mag jedoch sein, dass solche Erweiterungen des hermiteschen Operators nicht existieren.

^aDenn in endlich dimensionalen Räumen ist jeder linearer Operator beschränkt

Zusammenfassend: Befasst man sich mit *beschränkten* Operatoren muss man zwischen selbstadjungierten und hermiteschen Operatoren nicht unterscheiden, denn jeder beschränkte hermitescher Operator ist selbstadjungiert. Nur im Falle von unbeschränkten Operatoren, d.h unendlich dimensional Hilberträumen, muss man auf diese Subtilität achten und wir werden dann auf diesen Unterschied verweisen.

2.9 Eigenwerte Hermitescher Operatoren

Für viele Quantenmechanische Probleme ist man mit einem Eigenwertproblem konfrontiert. Eine Eigenwertgleichung hat die Form

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (2.88)$$

ψ ist bei solch einer Gleichung die Eigenfunktion des Operators \hat{A} mit Eigenwert a . Wir werden im folgenden voraussetzen, dieser Operator sei hermitesch. Hermitesche Operatoren spielen in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle, da wir verlangen, dass die Eigenwerte und Mittelwerte (Erwartungswerte) reell sind. Weitere Eigenschaften Hermitescher Operatoren sind

Eigenschaft Hermitescher Operatoren: Hermitesche Operatoren erfüllen folgende Eigenschaften

I. Eigenwerte sind reell:

$$a_i = a_i^* \tag{2.89}$$

II. Eigenzustände des Hermiteschen Operators sind orthonormal

III. Eigenzustände bilden einen vollständigen Satz ^a

^aSie können also als Basis für den Hilbertraum verwendet werden

Wir wollen nun nachfolgend die erste Eigenschaft beweisen.

Beweis: Wir betrachten die zwei Eigenwertgleichungen

$$\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i \quad \text{und} \quad \hat{A}\psi_j = a_j\psi_j \tag{2.90}$$

Bildet man die Skalarprodukte

$$(\psi_j, \hat{A}\psi_i) = a_i(\psi_j, \psi_i) \tag{2.91}$$

$$(\psi_i, \hat{A}\psi_j) = a_j(\psi_i, \psi_j) \tag{2.92}$$

komplex konjugiert man die letzte Gleichung und beachte die Eigenschaft $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ hermitescher Operatoren:

$$(\hat{A}\psi_j, \psi_i) = a_j^*(\psi_j, \psi_i) \tag{2.93}$$

Subtrahiert man diese Gleichung nun von (2.91), ergibt sich

$$0 = (a_i - a_j^*)(\psi_i, \psi_j) \tag{2.94}$$

I. Sei $i = j$, und da $(\psi_i, \psi_i) \neq 0$ muss $a_i = a_i^*$ und somit dass die Eigenwerte für hermitesche Operatoren reell sind.

2.10 Basis der Eigenfunktionen (Operatoren mit diskretem Spektrum)

Um die zweite und dritte Eigenschaft zu zeigen, müssen wir etwas achtsam vorgehen, denn hermitesche Operatoren bestehen im allgemeinen aus einem *diskreten* und *kontinuierlichen* Teil. Wir wollen uns in diesem Abschnitt um diskrete Eigenfunktionen des Operators beschäftigen und werden den kontinuierlichen Fall im nächsten Abschnitt behandeln.

II. **(Nicht-Entartet:)** Sei $i \neq j$, erhalten wir

$$(\psi_i, \psi_j) = 0 \tag{2.95}$$

und somit, dass die beiden Eigenfunktionen ψ_i und ψ_j aufgrund (2.35) orthogonal zueinander sind, da wir angenommen haben $a_i - a_j^* = a_i - a_j \neq 0$.

(Entartet:) Es kann jedoch der Fall sein, dass es für einen Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gibt (dann muss nicht mehr $a_i - a_j \neq 0$ gelten) und man spricht von einer *Entartung des Spektrums*. Um zu zeigen, dass auch dort die Eigenfunktionen orthogonal sind, definieren wir die Matrixelemente

$$C_{ij} = (\psi_i, \psi_j) \quad \text{mit} \quad C_{ij}^* = C_{ji} \quad \text{und} \quad C = \text{hermitesch} \tag{2.96}$$

Diagonalisieren eines hermiteschen Operators: Jeder hermitesche Operator \hat{A} lässt sich in einer geeigneten Basis diagonalisieren

Dazu betrachtet man eine unitäre Transformation U , welche unsere hermitesche Matrix C wie folgt:

$$C^D = U^\dagger C U \Rightarrow \sum_{i,j} (U_{i\alpha} \psi_i, \psi_j U_{j\beta}) = \sum_{i,j} U_{i\alpha}^* C_{ij} U_{j\beta} = C_\alpha^D \delta_{\alpha\beta} \quad (2.97)$$

in Diagonalform C^D bringt. Dann sind die neuen Funktionen ψ_β :

$$\psi_\beta = \sum_j \psi_j U_{j\beta} \quad (2.98)$$

nach (2.97) orthogonal (denn $(\psi_\beta, \psi_\alpha) = C_\alpha^D \delta_{\alpha\beta}$) und mit der Normierung $\psi_\beta \rightarrow \psi_\beta / \sqrt{(\psi_\beta, \psi_\beta)}$ bilden die Funktionen ψ_β eine orthonormierte Menge.

III. Wir haben gezeigt, dass die diskreten Eigenfunktionen eines Hermiteschen Operators eine orthonormierte Menge darstellen. Um zu zeigen, dass die normierte Menge der Eigenfunktionen ein vollständiges System darstellt, muss zusätzlich gelten, dass die Menge vollständig ist. Dazu entwickeln wir ein beliebiges Element $\psi(\mathbf{x})$ mithilfe der diskreten Eigenvektoren $\{\psi_i(\mathbf{x})\}$

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{x}) \quad (2.99)$$

Verwendet man die Definition des Koeffizienten c_i

$$c_i = (\psi_i, \psi) = \int d^3x \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.100)$$

dann lässt sich (2.99) schreiben als

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i \int d^3x' \psi_i^*(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}) \quad (2.101)$$

Da dies für ein beliebiges Element $\psi(\mathbf{x})$ gelten soll muss das Eigensystem die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_i \psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_i(\mathbf{x}) = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.102)$$

erfüllen.

□

Zusammenfassend erhält man für das diskrete Spektrum:

Eigenschaften diskreter Eigenvektoren: Sei $\{\psi_i\}$ ein diskretes Eigensystem des Operator \hat{A} , dann erfüllen die Eigenfunktionen folgende Relationen

- **Orthogonalitätsrelation:** Die diskreten Eigenfunktionen $\{\psi_i\}$ sind orthogonal

$$(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij} \quad (2.103)$$

- **Vollständigkeitsrelation:** Die Eigenfunktionen des selbstadjungierten Operators sind vollständig

$$\sum_i \psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_i(\mathbf{x}) = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.104)$$

und bilden somit ein vollständigen Satz orthonormierter Vektoren. Sie lassen sich also als Basis für den diskreten Teil des Hilbertraumes verwenden.

2.10.1 Entwicklung eines Zustandes in diskrete Eigenfunktionen

In einem endlich dimensionalem Hilbertraum, kann ein beliebiger Zustand $\psi(\mathbf{x})$ mithilfe der diskreten Eigenvektoren des hermiteschen Operators folgendermassen entwickelt werden⁸:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{x}) \quad \text{mit} \quad c_i = (\psi_i, \psi) \quad (2.105)$$

Für den Fall, dass $\psi(\mathbf{x}) \in L_2(\mathbb{R}^3)$ erhalten wir mithilfe der Definition des L_2 -Skalarproduktes, für den Entwicklungskoeffizienten

$$c_i = (\psi_i, \psi) = \int d^3x \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.106)$$

2.11 Basis der Eigenfunktion (Operatoren mit kontinuierliches Spektrum)

In der Quantenmechanik treten auch Operatoren auf, welche keine diskreten Eigenwerte aufweisen, sondern nur im Kontinuum Eigenwerte besitzen⁹. Für einen hermiteschen Operator \hat{A} mit kontinuierlichem Spektrum (die Eigenfunktionen notieren wir nun mit index a) sind die Eigenwerte a , welche sich aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\psi_a = a\psi_a \quad (2.107)$$

ergeben, immer noch reell. Die Eigenfunktionen ψ_a sind aber nicht normierbar und sind somit nicht mehr Elemente des Hilbertraumes L_2 . Trotzdem kann man zeigen, dass die Eigenfunktionen orthogonal sind und eine Basis für den Hilbertraum bilden, nach der ein beliebiger Zustand entwickelt werden kann. Einfachheitshalber beschränken wir uns hier auf Operatoren auf dem Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$.

Eigenschaften kontinuierlicher Eigenvektoren: Sei $\{\psi_a\}$ ein kontinuierliches Eigensystem des Operators \hat{A} , dann lassen sich die Eigenfunktionen immer so wählen, dass sie folgende Relationen erfüllen

- **Orthogonalitätsrelation:** Der vollständige Satz von kontinuierlichen Funktionen $\{\psi_a\}$ heisst orthogonal wenn

$$(\psi_a, \psi_b) = \int d^3x \psi_a^*(\mathbf{x}) \psi_b(\mathbf{x}) = \delta^3(a - b) \quad (2.108)$$

- **Vollständigkeitsrelation:** Der Satz von Funktionen $\{\psi_a\}$ heisst vollständig wenn

$$\int da \psi_a^*(\mathbf{x}') \psi_a(\mathbf{x}) = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.109)$$

und bilden somit ein *vollständigen* Satz orthonormierter Vektoren. Das Kronecker Delta wird im kontinuierlichem Fall mit der Dirac-Delta Distribution ersetzt.

⁸Da wir mithilfe der Orthogonalität- und Vollständigkeitsrelation ein vollständiges System orthonomierter Vektoren hat

⁹Der prominenteste solcher Operatoren ist der Impulsoperator, welchen wir am Ende dieses Abschnittes behandeln

2.11.1 Entwicklung eines Zustandes in kontinuierlicher Basis

Mithilfe der Vollständigkeitsrelation (2.109) lässt sich ein beliebiger Zustand $\psi(\mathbf{x})$ schreiben als

$$\psi(\mathbf{x}) = \int \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}')d^3x' \stackrel{2.108}{=} \int da \int \psi_a^*(\mathbf{x}')\psi_a(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}')d^3x' \quad (2.110)$$

Für jede Funktion $\psi(\mathbf{x})$ des kontinuierlichen Hilbertraumes lässt sich der Entwicklungskoeffizient $c(a)$ bezüglich des vollständigen Systems $\{\psi_a\}$ mithilfe von

$$c_a = (\psi_a, \psi) = \int \psi_a^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})d^3\mathbf{x} \quad (2.111)$$

berechnen und der Zustand $\psi(\mathbf{x})$ dann folgendermassen entwickeln:

$$\psi(\mathbf{x}) = \int c(a)\psi_a(\mathbf{x})da \quad (2.112)$$

Nun können wir die Orthogonalitätsrelation beweisen

Beweis: Betrachte einen allgemeinen Zustand $\phi(\mathbf{x})$:

$$\phi(\mathbf{x}) = \int da c(a)\psi_a(\mathbf{x}) \quad (2.113)$$

Wir bilden die Skalarprodukte:

$$(\psi_b, \hat{A}\phi) = \int da c(a)a(\psi_b, \psi_a) = a \int da c(a)(\psi_b, \psi_a) \quad (2.114)$$

$$(\hat{A}\psi_b, \phi) = \int da c(a)b(\psi_b, \psi_a) = b \int da c(a)(\psi_b, \psi_a) \quad (2.115)$$

wo wir die Eigenwertgleichungen $\hat{A}\psi_a = a\psi_a$ und $\hat{A}\psi_b = b\psi_b$ verwendet haben. Da der Operator hermitesch ist $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ gelte

$$(\psi_b, \hat{A}\phi) = (\hat{A}\psi_b, \phi) \quad (2.116)$$

Subtrahiert man Gleichung (2.115) von (2.114) und verwendet (2.116), ergibt sich

$$(\psi_b, \hat{A}\phi) - (\hat{A}\psi_b, \phi) = (a - b) \int da c(a)(\psi_b, \psi_a) = 0 \quad (2.117)$$

Da $c(a)$ beliebig ist und wir annehmen, dass die Eigenwerte nicht entartet sind, d.h. $a \neq b$ muss $(\psi_b, \psi_a) = 0$ gelten. \square

Beispiel: Der Orts- und Impulsoperator sind zwei Beispiele von Operatoren welche auf solchen unendlich-dimensionalen Hilberträumen L_2 operieren. Obwohl die beiden Operatoren eine unendlich abzählbare Basis besitzen, sind die Eigenfunktionen jedoch im Ortsraum nicht normierbar, denn wir haben

$$\hat{x}\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x), \quad \rightarrow \psi_{x_0} = \delta(x - x_0) \quad (2.118)$$

$$\hat{p}\psi_{p_0} = p_0\psi_{p_0}(x), \quad \rightarrow \psi_{p_0} = \frac{1}{(2\pi\hbar)} \exp\left(\frac{i}{\hbar}p_0x\right) \quad (2.119)$$

Die Eigenfunktion des Ortsoperators $\psi_{x_0}(\mathbf{x})$ stellt in diesem Fall eine Distribution dar und ist streng genommen nur unter einem Integral definiert und die Eigenfunktion des Impulsoperators $\psi_{p_0}(\mathbf{x})$ ist nicht normierbar (ebene Wellen sind nicht normierbar, siehe dazu 'Alternative Lösung der Schrödingergleichung'). Solche Eigenfunktionen bezeichnet man als *uneigentlich*. \blacksquare

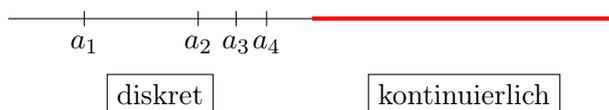


Abbildung 2.5: Spektrum eines selbstadjungierten Operators

2.12 Allgemeiner Fall der Spektralzerlegung eines Operators

Selbstadjungierte Operatoren haben im allgemeinen Fall ein Spektrum welches aus einem diskreten und einem kontinuierlichen Anteil besteht, wie in der folgenden Abbildung dargestellt. Zusammenfassend aus den Betrachtungen diskreter und kontinuierlicher Eigenfunktionen von hermiteschen Operatoren, lässt sich also folgendes Formulieren

Wahl der Eigenfunktionen: Ist $\{\psi_i\}$ eine Menge von Eigenvektoren im diskreten Teil des Spektrums und sind $\{\psi_a\}$ Eigenvektoren im kontinuierlichen Spektrum, so erfüllen die eigentlichen und uneigentlichen Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operatores die **Orthogonalitätsrelationen:**

$$\text{I. } (\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij} \quad (\text{Orthogonalität der Diskreten Eigenvektoren})$$

$$\text{II. } (\psi_a, \psi_b) = \delta^3(a - b) \quad (\text{Orthogonalität der kontinuierlichen Eigenvektoren})$$

$$\text{III. } (\psi_i, \psi_a) = 0 \quad (\text{Orthogonalität zwischen Diskret und Kontinuierlich})$$

und die **Vollständigkeitsrelation**

$$\sum_i \psi_i(\mathbf{x})\psi_i^*(\mathbf{x}') + \int da \psi_a(\mathbf{x})\psi_a^*(\mathbf{x}') = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (2.120)$$

Da die Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operators immer ein vONS^a bilden, lässt sich jeder Zustand ψ des Hilbertraumes nach ihnen entwickeln:

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{x}) + \int c(a) \psi_a(\mathbf{x}) da \quad (2.121)$$

wo die Entwicklungskoeffizienten mithilfe von

$$c_i = (a_i, \psi) = \int d^3x \psi_i^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) \quad \text{und} \quad c(a) = (a, \psi) = \int \psi_a^*(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) da \quad (2.122)$$

bestimmt werden.

^asteht für "vollständig Orthonormiertes System"

Wir wollen die Orthogonalität zwischen diskreten und kontinuierlichen Eigenvektoren zeigen.

Beweis: Wir definieren ein Element ϕ mithilfe der kontinuierlichen Basis $\{\psi_a\}$

$$\phi(\mathbf{x}) = \int da c(a) \psi_a(\mathbf{x}) \quad (2.123)$$

Wir definieren die Skalarprodukte

$$(\psi_i, \hat{A}\phi) = \int da c(a) a (\psi_i, \psi_a) = a \int da c(a) (\psi_i, \psi_a) \quad (2.124)$$

$$(\hat{A}\psi_i, \phi) = \int da c(a) a_i (\psi_i, \psi_a) = a_i \int da c(a) (\psi_i, \psi_a) \quad (2.125)$$

Da der Operator \hat{A} hermitesch ist gilt

$$(\psi_i, \hat{A}\phi) = (\hat{A}\psi_i, \phi) \quad (2.126)$$

Subtrahiert man Gleichung (2.124) von (2.125) erhält man

$$0 = (\hat{A}\psi_i, \phi) - (\psi_i, \hat{A}\phi) = (a_i - a) \int da c(a) (\psi_i, \psi_a) \quad (2.127)$$

und da $a_i \neq a$ sein kann und $c(a)$ beliebig ist muss $(\psi_i, \psi_a) = 0$ gelten. \square

2.13 Messungen in der Quantenmechanik

In der Quantenmechanik werden Observablen der klassischen Mechanik durch hermitesche Operatoren dargestellt. Der Grund dafür ist, dass wir für die Erwartungswerte der Operatoren reelle Werte erhalten wollen. Der Erwartungswert und die Varianz der Messung dieser Observablen für ein System mit Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ sind gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) \quad \text{und} \quad \Delta \hat{A} = \sqrt{(\psi, \hat{A}\psi) - \langle \hat{A} \rangle^2} \quad (2.128)$$

	Operator	Darstellung im Ortsraum
Ort	$\hat{\mathbf{x}}$	$\hat{\mathbf{x}}$
Impuls	$\hat{\mathbf{p}}$	$-i\hbar\nabla$
Energie	\hat{H}	$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x})$

Tabelle 2.2: Beispiele einiger Operatoren in deren Ortsraumdarstellung

2.13.1 Ehrenfest Theorem

Der Erwartungswert einer Observablen erfüllt eine klassische Bewegungsgleichung; der sogenannten Ehrenfest-Gleichung. Die Ehrenfest-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik her. Es definiert die Beziehung zwischen der zeitlichen Ableitung der Erwartungswerte der Orts- und Impulsoperatoren $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ und dem Erwartungswert der Kraft $\langle F \rangle = -\left\langle \frac{dV(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}} \right\rangle$ eines Teilchen in einem skalaren Potential $V(\mathbf{x})$:

$$m \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{x}} \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = -\langle \nabla V(\mathbf{x}) \rangle \quad (2.129)$$

Der Anschein mag einen veranlassen, zu behaupten, dass das Ehrenfest-Theorem besagt, dass die quantenmechanischen Erwartungswerte der Operatoren, der Newton-Gleichung genügen. Damit Letzteres der Fall ist muss jedoch der Mittelwert der Kraft

$$\langle F(\hat{\mathbf{x}}) \rangle = \langle -\nabla V(\hat{\mathbf{x}}) \rangle \quad \text{mit der Kraft an der Stelle } \langle \mathbf{x} \rangle: \quad F(\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle) = -\nabla V(\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle) \quad (2.130)$$

übereinstimmen, welches nur bei sehr lokalisierten Wellenpaketen für kurze Zeit der Fall ist.

Bewegungsgleichung

Wir betrachten:

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi(\mathbf{x}, t) \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{i\hbar}\psi^*(\mathbf{x}, t)\hat{H} \quad (2.131)$$

Der Erwartungswert für einen linearen Operator \hat{A} im Zustand ψ ist definiert als

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.132)$$

Wir wollen nun die zeitliche Entwicklung dieser Observable betrachten

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \int d^3x \left(\frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)^*}{\partial t} \hat{A} \psi(\mathbf{x}, t) + \psi^*(\mathbf{x}, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) + \psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{A} \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right) \quad (2.133)$$

fügt man (2.131) in die Gleichung (2.133) ein, erhält man

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int d^3x \left(-\psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{H} \hat{A} \psi(\mathbf{x}, t) + \psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{A} \hat{H} \psi(\mathbf{x}, t) \right) + \int \psi^*(\mathbf{x}, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) d^3x \quad (2.134)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}, t) \left[\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A} \right] \psi(\mathbf{x}, t) + \int \psi^*(\mathbf{x}, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) d^3x \quad (2.135)$$

und man erhält eine *allgemeine Bewegungsgleichung für quantenmechanische Operatoren*, nämlich:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle} \quad (2.136)$$

Mithilfe der Kommutator Eigenschaft $[\hat{A}, \hat{H}] = -[\hat{H}, \hat{A}]$ lässt sich diese Gleichung völlig äquivalent formulieren als:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (2.137)$$

Bemerkung: Ist der Operator \hat{A} nicht explizit zeitabhängig und kommutiert mit dem Hamiltonoperator \hat{H} , dann erhalten wir aus (2.136):

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \hat{A} \rangle = \text{konst.} \quad (2.138)$$

Dies bedeutet, der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ ist eine Erhaltungsgröße.

Das Ehrenfest Theorem hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Bewegungsgleichung in der Hamiltonmechanik (mit den generalisierten Koordinaten q, p) für ein konservatives Kraftfeld:

$$\frac{d}{dt} f(q_j, p_j, t) = \{H, f\} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.139)$$

Der Vergleich erlaubt es uns den Zusammenhang zwischen der Poissonklammer

$$\{a, b\} = \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial b}{\partial p} - \frac{\partial b}{\partial q} \frac{\partial a}{\partial p} \quad (2.140)$$

und dem Kommutator zu finden:

$$\boxed{\{a, b\} \longleftrightarrow \frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]} \quad (2.141)$$

wobei die Größen $a \leftrightarrow A$ und $b \leftrightarrow B$ den Observablen entsprechen.

2.14 Eigenfunktionen des Hamilton Operators (Stationäre Zustände)

Wir haben bereits die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m kennengelernt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{x}, t) \quad (2.142)$$

Wenn das Potential $V(\mathbf{x})$ zeitunabhängig ist, lässt sich die Differentialgleichung durch einen Separationsansatz der Art

$$\psi(\mathbf{x}, t) = f(t) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.143)$$

lösen. Setzt man den Ansatz (2.143) in die Gleichung (2.142) ein und dividiert durch $f(t)\psi(\mathbf{x})$, erhält man

$$\underbrace{i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}}_{= \text{Konstante, } E} = \underbrace{\frac{1}{\psi(\mathbf{x})} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \right)}_{= \text{Konstante, } E} \quad (2.144)$$

und die beiden Variablen \mathbf{x} und t sind separiert. Damit diese Gleichung für alle Werte von \mathbf{x} und t gilt, müssen beide Seiten einer Konstante (der Energie) E entsprechen. Wir haben somit die zwei Gleichungen:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad \text{und} \quad \hat{H} \psi(\mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (2.145)$$

Die zeitabhängige Gleichung entspricht einer linearen Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten

$$\frac{1}{f(t)} df(t) = -\frac{iE}{\hbar} dt \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad (2.146)$$

und wir erhalten mit einer Integration gefolgt durch eine Exponentiation folgendes Ergebnis:

$$\ln(f(t)) = -\frac{iEt}{\hbar} + C \quad \rightarrow \quad f(t) = A e^{-iEt/\hbar} \quad (2.147)$$

Absorbiert man den konstanten Vorfaktor A in die ortsabhängige Funktion $\psi(\mathbf{x})$, lässt sich die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für zeitunabhängige Potentiale, sogenannte *stationäre Zustände*, beschreiben als

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \psi(\mathbf{x}) \quad (2.148)$$

wo die ortsabhängige Funktion $\psi(\mathbf{x})$ mithilfe der **stationären Schrödingergleichung**

$$\hat{H} \psi(\mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad (2.149)$$

erhalten wird. Da man üblicherweise für den Hamilton Operator mehrere Eigenfunktionen findet, führen wir einen Index i ein und kennzeichnen die allgemeine Lösung mit

$$\psi_i(\mathbf{x}, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} (E_i t)\right) \psi_i(\mathbf{x}) \quad (2.150)$$

Da der Hamilton Operator hermitesch¹⁰ ist, lassen sich die Lösungen der stationären Schrödingergleichung (Eigenfunktionen des Operators) in zwei Arten unterteilen

¹⁰streng genommen, nehmen wir hier an der Operator sei selbstadjungiert

- I. **Diskretes Spektrum:** Hier sind die Eigenfunktionen ψ Elemente des Hilbertraumes und somit quadratintegabel und die Eigenwerte E sind diskret.
- II. **Kontinuierliches Spektrum:** Die Eigenfunktionen ψ sind nicht quadratintegabel und somit keine Elemente des Hilbertraumes L_2 . Die Eigenwerte E sind kontinuierlich.

Wir werden sehen, dass man oftmals zwei Grenzen E_{\min} und E_{grenz} findet, für welche folgendes gilt

- Für $E < E_{\min}$ gibt es keine Eigenwerte
- Das Spektrum für $E_{\min} \leq E < E_{\text{grenz}}$ ist diskret (sogenannte **gebundene Zustände**). Die minimale Energie E_{\min} entspricht dem Grundzustand
- Das Spektrum für $E_{\text{grenz}} < E$ ist kontinuierlich und man spricht von **freien Zuständen**

Bemerkung: Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ ist zeitlich, mit dem Phasenfaktor $\exp(-iEt/\hbar)$, periodisch. Dies ist der Grund warum die Dichte ψ und, wie wir sehen werden, Wahrscheinlichkeitsströme für stationäre Lösungen, zeitunabhängig sind. ^a

^aIm grössten Teil dieser Vorlesung werden wir uns mit zeitunabhängigen Hamiltonoperatoren beschäftigen. Die vollständige Behandlung der Zeitevolution wird dann im Kapitel über Pfadintegrale vorgenommen

Entwicklung nach stationären Zuständen

Da $f(t)$ für alle Potentiale gleich ist, müssen wir lediglich um die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ zu erhalten, die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{x}) = E_i\psi_i(\mathbf{x}) \quad (2.151)$$

lösen und mit dem zeitabhängigen Faktor $\exp(\frac{i}{\hbar}E_it)$ multiplizieren. Somit lautet für zeitunabhängige Potentiale:

Lösung der Schrödingergleichung = Eigenwertproblem des Hamilton Operators

(2.152)

Für eine allgemeine Anfangsbedingung $\psi(\mathbf{x}, t = 0) = \psi_{t=0}$ lässt sich der Zustand dann in einer geeigneten Basis wie folgt erweitern:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_n t\right) \psi_n(\mathbf{x}) \quad \text{mit} \quad c_n = (\psi_n, \psi_{t=0}) \quad (2.153)$$

2.15 Wahrscheinlichkeitsstrom

Mithilfe der Schrödingergleichung lässt sich ein Erhaltungssatz für die Norm formulieren. Dazu betrachten wir zunächst die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ für ein Teilchen der Wellenfunktion ψ ¹¹ in \mathbb{R}^3 :

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = \left(\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\right)\psi + \psi^*\left(\frac{\partial}{\partial t}\psi\right) = -\frac{1}{i\hbar}\left(\hat{H}\psi^*\right)\psi + \psi^*\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\psi \quad (2.154)$$

wo wir in der letzten Gleichheit

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial t}\psi^* = -\frac{\hat{H}}{i\hbar}\psi^* \quad (2.155)$$

¹¹Wir verwenden eine kompakte Notation mit $\psi = \psi(\mathbf{x}, t)$ und $\rho(\mathbf{x}, t)$

verwendet haben. Da die Terme des reellen Potentials $V(\mathbf{x})$ aufgrund der Differenz wegfallen erhält man

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \frac{\hbar}{2mi} [(\nabla^2 \psi^*) \psi - \psi^* (\nabla^2 \psi)] \quad (2.156)$$

Definiert man die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte* wie folgt,

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi] \quad (2.157)$$

dann erhält man mit (2.156) die folgende *Kontinuitätsgleichung*

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = 0} \quad (2.158)$$

Eine wichtige Konsequenz der Kontinuitätsgleichung ist, dass die Norm zu allen Zeiten beibehalten bleibt. Um dies zu sehen, integrieren wir den Ausdruck (2.158) über das Volumen V :

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{x}, t) d^3x = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d^3x = - \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.159)$$

wo wir in der letzten Gleichheit den Gausschen Integralsatz

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d^3x = \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.160)$$

verwenden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ρ eines Teilchen im Volumen V kann sich also nur ändern, wenn Wahrscheinlichkeitsströme \mathbf{j} aus der oder in die Oberfläche ∂V fließen. Um nun die *Erhaltung der Norm*

$$\boxed{\frac{d}{dt} \int_V d^3x \rho(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \rightarrow \quad \int_V \rho(\mathbf{x}, t) = \text{const}} \quad (2.161)$$

zu zeigen, verwendet man Kugelkoordinaten. Ist die Wellenfunktion normierbar, muss aufgrund der Bedingung der Quadratintegrabilität gelten, dass $|\psi|^2$ asymptotisch stärker abfällt als $1/r^3$ und somit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte¹². Für eine normierbare Wellenfunktion lässt sich dann zeigen, dass das Oberflächenintegral im Fall $r \rightarrow \infty$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} < \lim_{r \rightarrow \infty} \left(4\pi \frac{r^2}{r^3} \right) \rightarrow 0 \quad (2.162)$$

verschwindet und somit die Gleichung (2.161) gilt.

¹²Denn $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 < \infty$ in Kugelkoordinaten lautet $\int d\Omega \int_0^\infty r^2 |\psi|^2 dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 |\psi|^2 dr < \infty$

Elementare Systeme in der Quantenmechanik

Das Ziel dieses Kapitels wird zunächst das Lösen der stationären Schrödingergleichung für einige *eindimensionale Probleme*, welche zum Beispiel bei Beschreibungen von Oberflächen, Übergänge oder Fehlstellen auftreten. Konkret parametrisiert man solche Systeme mit einer ortsabhängigen Potentialfunktion $V(x)$. Wir beschränken uns hier auf das Lösen der eindimensionalen *stationären Schrödingergleichung*:

$$\hat{H}\psi_n(x) = E\psi_n(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_n(x) \quad (3.1)$$

da uns bereits bekannt ist, dass die zeitabhängigen Lösungen mit Hilfe der Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ und der zugehörigen Energieeigenwerte E_n konstruiert werden:

$$\psi_n(x, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) . \quad (3.2)$$

Weiterhin erweisen sich eindimensionale Systeme als nützlich, da man symmetrische dreidimensionale Systeme oftmals auf ein eindimensionales Problem reduzieren kann, wie es zum Beispiel beim Zentralpotential ([Gleichung 7](#)) oder dem drei-dimensionalen Potenzialtopf der Fall ist.

3.1 Allgemeine Eigenschaften der Lösungen

Wir wollen nun einige qualitative Eigenschaften der resultierenden Eigenfunktionen $\psi(x)$ betrachten

Stetigkeit

Im einfachsten Fall ist das Potential eine stetige Funktion und alle resultierenden Wellenfunktionen ebenfalls stetig. Um einzusehen, dass die resultierenden Wellenfunktionen gezwungenermaßen stetig sein müssen, nehmen wir an $\psi(x)$ oder $\psi'(x)$ seien an der Stelle a unstetig. Stelle Θ die Heaviside Funktion und δ die Dirac Funktion dar, ergeben sich folgende zwei Fälle:

- Unstetigkeit $\psi(x)$ bei a : Es gelte $\psi(x) \propto \Theta(x - a)$ und somit $\psi''(x) \propto \delta'(x - a)$.
- Unstetigkeit $\psi'(x)$ bei a : Es gelte $\psi'(x) \propto \Theta(x - a)$ und somit $\psi''(x) \propto \delta(x - a)$.

In beiden Fällen hat man einen Widerspruch, da bei einer stationären Schrödingergleichung $\psi''(x) \propto (E - V(x))\psi$ gelten muss. Somit muss für ein stetiges oder stückweise stetiges Potential die resultierende Wellenfunktion notwendigerweise stetig sein. Daraus lassen sich für eine Sprungsstelle a folgende Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion und deren Ableitung formulieren:

$$\psi_{\text{I}}(a) = \psi_{\text{II}}(a) \quad \text{und} \quad \psi'_{\text{I}}(a) = \psi'_{\text{II}}(a) \quad (3.3)$$

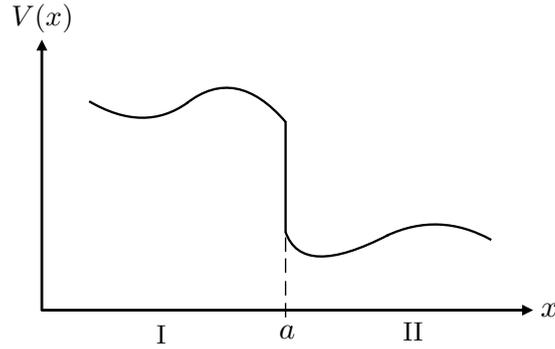


Abbildung 3.1: Potential mit Unstetigkeitsstelle

Realität der Eigenfunktionen

Für die für uns relevanten Systeme ist die Potenzialfunktion V immer als reell zu betrachten, um zu gewährleisten, dass der Hamilton Operator hermitesch gewählt werden kann. In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten. Sei ψ eine Lösung der Schrödingergleichung, dann sind der Imaginär- und Realteil:

$$\operatorname{Re}(\psi) = \frac{1}{2}(\psi + \psi^*) \quad (3.4)$$

$$\operatorname{Im}(\psi) = \frac{1}{2i}(\psi - \psi^*) \quad (3.5)$$

ebenfalls Lösungen. Das bedeutet konkret, dass man die Eigenfunktionen immer so wählen kann, dass sie reell sind.

3.2 Symmetrische Potentiale und Parität

Paritätsoperation: Die Wirkung des Paritätsoperators \hat{P} auf eine Funktion ergibt:

$$\hat{P}f(x) = f(-x) \quad (3.6)$$

Betrachtet man ein um den Nullpunkt symmetrisches Potential¹ $V(x)$, dann gelte $\hat{P}V(x) = V(x)$. Sei nun $\psi(x)$ eine Lösung der Schrödingergleichung, wollen wir uns nun mit der Frage beschäftigen, ob die gespiegelte Lösung $\hat{P}\psi(x) = \psi(x) = \psi_P(x)$ ebenfalls eine Lösung ist. Es gelte:

$$\hat{P}\hat{H}\psi(x) = \hat{P}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\right) = \hat{P}E\psi(x) \quad (3.7)$$

Wendet man den Paritätsoperator auf die einzelnen Elemente an und betrachtet $\hat{P}V(x) = V(x)$ und $\hat{P}\psi''(x) = \psi''(-x)$, erkennt man, dass dies genau dem Fall der Schrödingergleichung am gespiegelten Ort

$$\hat{H}\hat{P}\psi(x) = \hat{H}\psi(-x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(-x) + V(-x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (3.8)$$

entspricht, unter der Annahme, dass das Potential symmetrisch ist. Kompakt lässt sich dieser Zusammenhang folgendermassen formulieren:

$$\hat{P}\hat{H}\psi(x) = \hat{H}\psi(-x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x) \quad (3.9)$$

¹Ist das Potential nicht symmetrisch um den Ursprung, lässt sich durch eine Translation des Koordinatensystems jedes Potential so geeignet transformieren, dass es im Ursprung liegt

Das bedeutet, dass der Paritätsoperator und Hamiltonoperator für ein symmetrisches Potential miteinander kommutieren:

$$\hat{P}\hat{H}\psi(x) - \hat{H}\hat{P}\psi(x) = 0 \quad \rightarrow \quad [\hat{P}, \hat{H}] = 0 \quad (3.10)$$

und somit die gleichen Eigenfunktionen besitzen. Sei also $\psi(x)$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, dann ist auch $\psi_P(x) = \psi(-x)$ eine Lösung. Genauso sind die symmetrisierten und antisymmetrisierten Wellenfunktionen

$$\psi_- = \psi(x) - \psi(-x) \quad \text{und} \quad \psi_+ = \psi(x) + \psi(-x) \quad (3.11)$$

mit den Eigenschaften

$$\hat{P}\psi_+(x) = +\psi_+(x) \quad \text{und} \quad \hat{P}\psi_-(x) = -\psi_-(x) \quad (3.12)$$

Lösungen, woraus man also schliessen kann, dass *eine Lösung für ein symmetrisches Potential entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein muss.*

3.3 Teilchen im Kasten

Unser Ziel ist es, die Energie-Eigenfunktionen und Eigenwerte des Systemes mithilfe der stationären Schrödinger-Gleichung und des Potentials

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a. \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.13)$$

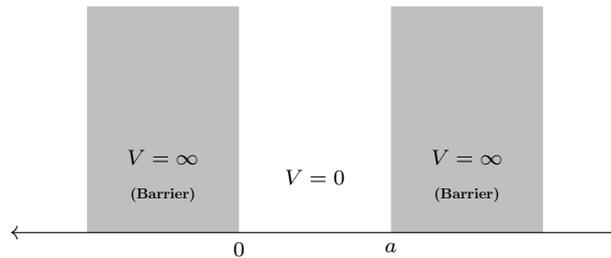


Abbildung 3.2: Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

zu erhalten. Die Differentialgleichung ist stückweise definiert, da man zwei Sprungstellen im Potentialverlauf hat. Innerhalb der Potentialbarriere lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + [V(x) = \infty] \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Potentialbarriere} \quad (3.14)$$

Jedoch erhalten wir in diesem Bereich nicht die erwünschten endlichen Energien und damit die Gleichung erfüllt ist, muss $\psi(x) = 0$ in diesem Bereich gelten. Unsere ersten *Randbedingungen* lauten somit:

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \quad (3.15)$$

Innerhalb des Kastens gilt folgende Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x), \quad \text{Innerhalb Kasten} \quad (3.16)$$

Es ist angebracht die Differentialgleichung folgendermassen umzuschreiben

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -k^2\psi(x) \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.17)$$

Die Lösung $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ mit Konstanten A und B , lässt sich explizit schreiben als:

$$\psi(x) = \begin{cases} A' \sinh\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2m|E|}\right) + B' \cosh\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2m|E|}\right), & E < 0 \\ A'x + B', & E = 0 \\ A' \sin\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2mE}\right) + B' \cos\left(\frac{x}{\hbar}\sqrt{2mE}\right), & E > 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

Die Randbedingung $\psi(0) = 0$ verlangt in allen Fällen, dass $B' = 0$ ist, wie sich leicht zeigen lässt. Für den Energiebereich $E \leq 0$ muss weiterhin gelten, dass $A' = 0$ ist, damit die Randbedingung $\psi(a) = 0$ ebenfalls erfüllt ist. Die einzigen nicht-trivialen Lösungen befinden sich also im Bereich $E > 0$. Aus der Randbedingung am linken Rand des Kastens ging hervor, dass $B' = 0$ ist, da

$$\psi(0) : B' \cos(0) + A' \sin(0) = 0 \quad (3.19)$$

Für den rechten Rand $\psi(a) = 0$ ergibt sich die Bedingung mit $B' = 0$:

$$\psi(a) : A' \sin(ak) = 0 \quad (3.20)$$

Die nicht trivialen Lösungen, i.e. $A' \neq 0$ lassen sich direkt aus der Bedingung

$$\sin(ak) = 0 \quad \Rightarrow \quad ak = n\pi \quad (3.21)$$

bestimmen. Als Lösung erhalten wir somit

$$\boxed{k_n = \frac{n\pi}{a} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots} \quad (3.22)$$

Somit sind also nur diskrete Wellenzahlen k erlaubt, weshalb man von einer *Quantisierungsbedingung* spricht. Der Index n wird verwendet, um verschiedene Energieniveaus und Zustände zu kennzeichnen.

Bemerkung: Obwohl negative n ebenfalls erlaubt sind, werden diese vernachlässigt, da sie den positiven n äquivalent sind. Dazu erinnere man sich, dass ein allgemeiner Phasenfaktor $-1 = e^{i\pi}$ (Siehe: Strahl im Hilbertraum) den Zustand unverändert lässt.

Die dazu korrespondierenden Wellenlängen lauten:

$$\lambda_n = \frac{2\pi}{k} = \frac{2a}{n} \quad (3.23)$$

d.h. nur ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist erlaubt; analog zu den erlaubten Wellenlängen stehender Wellen auf einer Saite mit zwei feststehenden Enden. Mithilfe des Zusammenhanges des Wellenvektors k und der Energie E aus (3.17) erhalten wir:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad (3.24)$$

und die Wellenvektorquantisierung (3.22) führt zu den quantisierten Energieniveaus:

$$\boxed{E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots} \quad (3.25)$$

Die den quantisierten Energieeigenzustände zugehörigen Wellenfunktionen müssen nun ebenfalls quantisiert sein, damit die Schrödingergleichung uns die erwünschten Energieeigenwerte liefert. Unsere Wellenfunktionen lauten somit:

$$\psi_n(x) = A' \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.26)$$

Die Konstante A' lässt sich nun mithilfe der *Normalisierungsbedingung* der Wellenfunktion bestimmen, welche besagt, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Potentialtopf anzutreffen eins sein muss:

$$1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = |A'|^2 \int_0^a dx \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{a}{2} |A'|^2 \quad (3.27)$$

wo wir lediglich im Bereich 0 bis a integriert haben, da die Wellenfunktion ausserhalb ohnehin null ist. Die Konstante A' kann nun reell und positiv gewählt werden, da ohnehin ein komplexer Phasenfaktor nicht gemessen werden kann². Somit lautet die Normierungskonstante $A' = \sqrt{2/a}$ und wir erhalten die folgenden normierten Energieeigenzustände:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (3.28)$$

Unendliches Kastenpotential: Für das Unendliches Kastenpotential habe man folgende Potentialfunktion:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a. \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.29)$$

Das Verfahren

I. **Stationäre Schrödingergleichung** Die Schrödingergleichung innerhalb des Kastens ($0 \leq x \leq a$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad \text{mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.30)$$

II. **Wellenfunktionen** Für das Nullpotential ist die stationäre Schrödingergleichung eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung, welches komplexe exponentielle Lösungen der Form $\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)$ besitzt. In den Regionen mit dem Potential $V(x) = \infty$ kann sich das Teilchen nicht aufhalten und somit ist die Wellenfunktion dort null. Man habe somit folgenden Ansatz für die Wellenfunktion

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx} & \text{für } 0 < x < a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.31)$$

III. **Randbedingung** Die Wellenfunktion $\psi(x)$ muss im gesamten Definitionsbereich stetig sein. Somit muss die Wellenfunktion an den Sprungstellen $x = 0$ und $x = a$ die Bedingungen $\psi(0) = 0$ und $\psi(a) = 0$ erfüllen.

(a) Randbedingung: $\psi(0) = 0 \rightarrow$ Wellenfunktionen sind sinusförmig

$$\psi(0) = 0 \rightarrow A = -B \rightarrow \psi(x) = A(e^{ikx} - e^{-ikx}) = A' \sin(kx) \quad (3.32)$$

²Dies wird im nächsten Kapitel mit dem Ket Vektor nochmals ersichtlicher

(b) Randbedingung: $\psi(a) = 0 \rightarrow$ Wellenzahl ist quantisiert:

$$\psi(a) = A' \sin(ka) = 0 \rightarrow k_n = \frac{n\pi}{a} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.33)$$

IV. **Normierung** Die Konstante A' wird durch die Normierungsbedingung bestimmt:

$$1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = |A'|^2 \int_0^a dx \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{a}{2} |A'|^2 \rightarrow A' = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (3.34)$$

V. **Normierte Lösungen:** Setzt man die erhaltenen quantisierten Wellenzahlen (3.33) und die Normierungskonstante (3.34) in Gleichung (3.32) ein, erhalten wir die quantisierten Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ und die zugehörigen Energie-Eigenwerte E_n :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad \text{und} \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \quad (3.35)$$

In der Abbildung (3.3) sind die ersten drei Wellenfunktionen der niedrigsten Energiezustände:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \sqrt{2/a} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right), & E_1 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \\ \psi_2(x) &= \sqrt{2/a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right), & E_2 &= 4E_1 \\ \psi_3(x) &= \sqrt{2/a} \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right), & E_3 &= 9E_1 \end{aligned}$$

und deren Wahrscheinlichkeitsdichten:

$$\begin{aligned} |\psi_1(x)|^2 &= \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right) \\ |\psi_2(x)|^2 &= \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \\ |\psi_3(x)|^2 &= \frac{2}{a} \sin^2\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \end{aligned}$$

zu sehen.

Es soll betont sein, dass die Grundzustandsenergie E_1 nicht null ist, obwohl es der niedrigsten erlaubten Energie entspricht, welches ein Teilchen in einem Kasten besitzen kann. Wir werden sehen, dass dies nicht nur beim Teilchen im Kasten der Fall ist, sondern dass alle quantenmechanischen Systeme immer eine minimale Energie, die sogenannte *Nullpunktsenergie*, besitzen, welche grösser als null ist.

3.4 Potentialstufe

Wir betrachten ein Stufenpotential, welches durch die folgende Potentialfunktion parametrisiert werden kann:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0 & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.36)$$

Wir wollen nun die zwei Situationen im Rahmen der klassischen Physik betrachten.

- Fall $E > V_0$: Das Teilchen kann sich überall aufhalten, hat aber aufgrund der Energieerhaltung eine geringere Geschwindigkeit im Bereich $x \geq 0$ als $x < 0$.

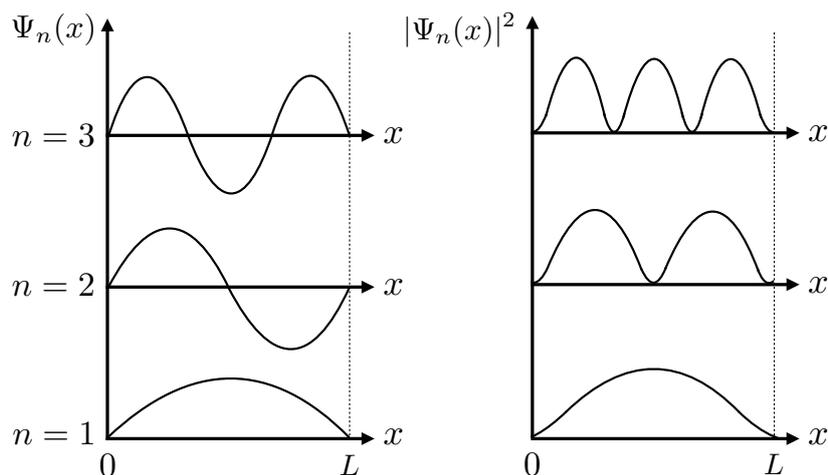


Abbildung 3.3: (Links) Energie Spektrum und resultierende quantisierte Wellenfunktionen der drei niedrigsten Teilchenzustände. Die Energieskala (y -Achse) ist hier nicht massgerecht eingezeichnet (Die Energieniveaus skalieren nämlich mit $n^2 E_1$). (Rechts) Aufenthaltswahrscheinlichkeit der drei niedrigsten Teilchenzustände für ein Teilchen im Kasten. Ein Teilchen im Grundzustand tritt somit am wahrscheinlichsten in der Mitte des Potentialkastens auf.

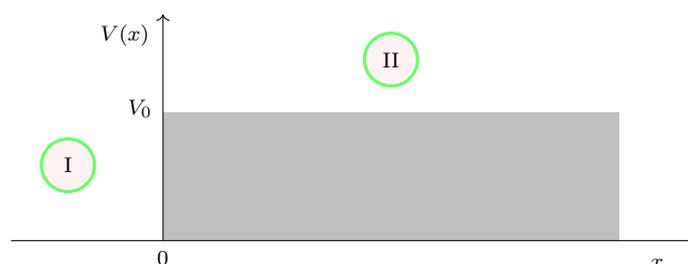


Abbildung 3.4: Stufenpotential

- Fall $E < V_0$: Das Teilchen kann in diesem Fall das Stufenpotential nicht überbrücken und kann sich somit lediglich im Bereich $x < 0$ befinden.

Im Rahmen der Potentialstufe ist es sinnvoll, die Transmission- und Reflexionswahrscheinlichkeit zu definieren:

Transmissionwahrscheinlichkeit und Reflexionswahrscheinlichkeit: j_{trans} beschreibt eine nach rechts auslaufende Stromdichte und j_{in} die von links einfallende Stromdichte j_{in} .

$$T = \frac{|j_{\text{trans}}|}{|j_{\text{in}}|} \quad \text{und} \quad R = \frac{|j_{\text{refl}}|}{|j_{\text{in}}|} \quad (3.37)$$

3.4.1 Fall $x < 0$ (Bereich I)

Im Bereich $x < 0$ gelte $V(x) = 0$ und die stationäre Schrödingergleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_k(x) = E \psi_k(x) \quad (3.38)$$

Es ist wieder angebracht, eine Substitution durchzuführen:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_k(x) = -k^2 \psi_k(x) \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.39)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.40)$$

Die Wellenfunktion $\psi_k(x)$ kann als Superposition einer in $+x$ -Richtung einlaufenden Wellenfunktion mit Amplitude A und Impuls $\hbar k$ und einer in $-x$ Richtung reflektierten Welle mit Amplitude B und Impuls $\hbar k$ interpretiert werden. Weiterhin muss man zwischen zwei Fällen unterscheiden, je nachdem ob die Energie grösser oder kleiner als null ist:

$$k = \begin{cases} \sqrt{2mE}/\hbar, & E \geq 0 \\ i\sqrt{2mE}/\hbar, & E < 0 \end{cases} \quad (3.41)$$

Wir verlangen eine oszillierende Lösung für (3.40)³, da wir nicht wollen, dass unsere Wellenfunktionen reelle Exponenten hat. (Für den Fall $E < 0$ hätte man nämlich $i^2 = -1$ und man würde zwei Exponentialfunktionen erhalten, welche im unendlichen explodieren beziehungsweise verschwinden. Beide Fälle entsprechen einem unphysikalischen Zustand). Wir betrachten eine von links eintreffende Wellenfunktion und setzen somit $A = 1$ und $B = r$. Somit gilt zusammenfassend für $x < 0$:

$$\boxed{\psi_k(x) = e^{ikx} + re^{-ikx} \quad \text{mit } k \text{ reell und positiv}} \quad (3.42)$$

Um den Koeffizienten R eine physikalische Grösse zuzuweisen, betrachte man die Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$j_-(x) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi_k \frac{\partial \psi_k^*}{\partial x} - \psi_k^* \frac{\partial \psi_k}{\partial x} \right) = \frac{\hbar k}{m} (1 - |r|^2) = j_{\text{in}} - j_{\text{refl}} \quad (3.43)$$

wo wir folgenden Ausdruck verwendet haben

$$\psi_k \frac{\partial \psi_k^*}{\partial x} = (e^{ikx} + re^{-ikx})(ik)(e^{ikx} - re^{-ikx}) = ik \quad (3.44)$$

Wir sehen also, dass $|r|^2$ ein Mass dafür ist, wieviel von der Wahrscheinlichkeitsstromdichte j_- in die Reflexion übergeht. Das Minuszeichen im Subscript soll darauf hinweisen, dass dies die Stromdichte im Bereich $x < 0$ ist. Wir können also mithilfe des Koeffizienten r , die *Reflektionswahrscheinlichkeit* R mithilfe von

$$\boxed{R = |r|^2 = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}}} \quad (3.45)$$

erhalten.

Bemerkung: Betrachtet man erneut die Wellenfunktion (3.40) aber setzt in diesem Fall $A \neq 1$ und $B = R$, verwendet den bekannten Ausdruck der Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$j_x = \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \left(\frac{d^2}{dx^2} \psi \right) - \left(\frac{d^2}{dx^2} \psi^* \right) \psi \right] \quad (3.46)$$

und kürzt die Exponenten

$$j_x = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \left(1 - \frac{|B|^2}{|A|^2} \right) = j_{\text{in}} - j_{\text{refl}} \quad (3.47)$$

³Konkret verlangen wir, dass wir einen imaginären Exponenten haben, welcher verlangt, dass k reell und positiv ist und aufgrund von (3.41) somit $E \geq 0$

erhalten wir folgende zwei Ausdrücke:

$$j_{\text{in}} = \frac{\hbar k_{\text{I}} |A|^2}{m}, \quad j_{\text{refl}} = \frac{\hbar k_{\text{I}} |B|^2}{m} \quad (3.48)$$

woraus sich wiederum der Reflexionskoeffizient r als Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsamplituden der einlaufenden Welle und der reflektierten Welle beschreiben lässt:

$$r = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (3.49)$$

3.4.2 Fall $x \geq 0$ (Bereich II)

Hier ist das Potential $V(x) = V_0$ und somit ergibt sich folgende Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \psi_{\text{I}}(x) = E \psi_{\text{I}}(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \psi_{\text{I}} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi_{\text{I}}(x) \quad (3.50)$$

Wir müssen zwischen den zwei Fällen $E > V_0$ und $E < V_0$ unterscheiden, um die Lösungen genauer zu analysieren.

Fall $E > V_0$ (Partielle Reflexion)

In diesem Fall erhalten wir die allgemeine Lösung:

$$\psi_{\text{I}}(x) = C e^{ilx} + D e^{-ilx} \quad \text{mit} \quad l = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (3.51)$$

Wir setzen den Koeffizienten $D = 0$, da wir annehmen, dass keine von rechts einkommenden Teilchen einer Quelle in $x = +\infty$, existieren.⁴ Eine eingehende Welle im Bereich $x < 0$ wird am Stufenpotential $x = 0$ entweder reflektiert (bereits behandelt) oder transmittiert. Wir setzen deshalb für die links-eingehende Welle $C \exp(ilx)$ den Koeffizienten $C = t$, und unsere Wellenfunktion im Bereich $x \geq 0$ lautet:

$$\psi_{\text{I}}(x) = t e^{ilx} \quad \text{mit} \quad l \text{ reell und positiv} \quad (3.52)$$

Wir verlangen, dass die Wellenfunktion am Übergang $x = 0$ stetig ist und erhalten somit die folgenden Randbedingungen für unsere Wellenfunktionen (3.52) und (3.42):

$$\psi_{\text{I}}(0) = \psi_{\text{K}}(0) \quad \Rightarrow \quad 1 + r = t \quad (3.53)$$

und

$$\left(\frac{d\psi_{\text{I}}}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_{\text{K}}}{dx} \right)_{x=0} \quad \Rightarrow \quad (1 - r)k = tl \quad (3.54)$$

Das Gleichungssystem lässt sich leicht für den Transmissionkoeffizienten und Reflexionskoeffizienten lösen:

$$t = \frac{2}{1 + \frac{l}{k}}, \quad r = \frac{1 - \frac{l}{k}}{1 + \frac{l}{k}} \quad (3.55)$$

Um den Koeffizienten t genauer zu untersuchen betrachten wir erneut die Kontinuitätsgleichung und verwenden dazu die Wellenfunktion (3.52)

$$j_{+}(x) = \frac{\hbar l}{m} |t|^2 = j_{\text{trans}} \quad (3.56)$$

⁴Wie nehmen an, dass Teilchen nur von einer Quelle links der Potentialstufe eintreffen.

Die Transmissionwahrscheinlichkeit T ergibt sich als Verhältnis der transmittierten Stromdichte j_{trans} und der einfallenden Stromdichte j_{in} zueinander:

$$T = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = \frac{l}{k}|t|^2 = \frac{4\frac{l}{k}}{\left(1 + \frac{l}{k}\right)^2} \quad (3.57)$$

wo wir $j_{\text{in}} = \hbar k/m$ aus der Gleichung (3.43) genommen haben. Zusammenfassend, ergibt sich für das Stufenpotential mit $E < V_0$ folgende *Reflektionswahrscheinlichkeit* R und *Transmissionswahrscheinlichkeit* T :

$$\boxed{R = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}} = |r|^2 = \frac{\left(1 - \frac{l}{k}\right)^2}{\left(1 + \frac{l}{k}\right)^2} \quad \text{und} \quad T = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = \frac{l}{k}|t|^2 = \frac{4\frac{l}{k}}{\left(1 + \frac{l}{k}\right)^2}} \quad (3.58)$$

Wir verlangen, dass die beiden Wahrscheinlichkeiten sich zu eins summieren, konkret also $R + T = 1$. Diese Tatsache lässt sich direkt aus der Erhaltung der Stromdichte $j_+ = j_- \rightarrow j_{\text{in}} = j_{\text{refl}} + j_{\text{trans}}$ ablesen:

$$\frac{\hbar k}{m}(1 - |r|^2) = \frac{\hbar l}{m}|t|^2 \quad \Rightarrow \quad 1 - R = \underbrace{\frac{l}{k}|t|^2}_T \quad (3.59)$$

Im Bereich $E > V_0$ verlangsamt sich ein klassisches Teilchen lediglich am Übergang, da ein Teil seiner kinetischen Energie aufgewendet werden muss um die Potentialbarriere zu überwinden. Das Teilchen bewegt sich jedoch weiterhin in $+x$ -Richtung weiter. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen an der Potentialbarriere reflektiert und in $-x$ -Richtung propagiert, gleich null und wir setzen $R_{\text{klass}} = 0$ und $T_{\text{klass}} = 1$. Betrachten wir ein Quantenmechanisches Teilchen, dann gilt für den Fall $E \rightarrow \infty$, dass das Potential V_0 unerheblich ist und wir können behaupten, dass $l \approx k$ ist, und das Teilchen verhält sich klassisch da $R = 0$ und $T = 1$.

3.4.3 Fall $E < V_0$ (Totalreflexion)

In diesem Fall lautet die Lösung:

$$\psi_{\kappa}(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (3.60)$$

Um eine endliche Lösung zu erhalten, verlangen wir, dass $D = 0$ und $C = t$ damit der Term für $x \rightarrow \infty$ nicht divergiert⁵ und somit:

$$\boxed{\psi_{\kappa}(x) = te^{-\kappa x} \quad \text{mit} \quad \kappa \text{ reell und positiv}} \quad (3.61)$$

Analog zum Fall $E > V_0$ muss die Lösung am Übergangspunkt $x = 0$ stetig sein und es ergeben sich folgende Randbedingungen:

$$\psi_{\kappa}(0) = \psi_k(0) \quad \Rightarrow \quad 1 + r = t \quad (3.62)$$

und

$$\left(\frac{d\psi_{\kappa}}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\psi_k}{dx}\right)_{x=0} \quad \Rightarrow \quad i(1 - r)k = -t\kappa \quad (3.63)$$

womit man die Reflexions- und Transmissionsamplituden bestimmen kann:

$$r = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \quad t = \frac{2k}{k + i\kappa} \quad (3.64)$$

⁵Konkret wäre solch ein Zustand nicht physikalisch, da wir verlangen, dass wir eine endliche Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_{\kappa}|^2$ erhalten und somit könnte der Zustand nicht dem Raum der Wellenfunktionen L_2 angehören

Für die Reflexionswahrscheinlichkeit erhalten wir schlussendlich:

$$R = \frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}} = |r|^2 = 1 \quad (3.65)$$

wo wir die Eigenschaft komplexer Zahlen $|z|^2 = zz^*$ verwendet haben:

$$|r|^2 = \frac{(k - i\kappa)(k + i\kappa)}{(k + i\kappa)(k - i\kappa)} \quad (3.66)$$

Wie in der klassischen Mechanik besteht hier somit Totalreflexion ($R = 1$) und für den Teilchenstrom gelte $j_{\text{in}} = j_{\text{refl}}$. Aus der Bedingung:

$$j_- = j_+ \quad \Rightarrow \quad j_{\text{in}} - j_{\text{refl}} = j_{\text{trans}} \quad (3.67)$$

Mit $j_{\text{in}} = j_{\text{refl}}$ bemerke man auch sofort, dass für den transmittierten Wahrscheinlichkeitsstrom $j_{\text{trans}} = 0$ gelten muss. Somit findet also kein Teilchenfluss nach rechts in den klassisch verbotenen Bereich statt. Da jedoch die Transmissionsamplitude t ungleich null ist, wie in Gleichung (3.64) ersichtlich, unterscheidet sich der quantenmechanische vom klassischen Fall, denn die räumlich gedämpfte Welle $\exp(-\kappa x)$ hat eine von null verschiedene Wahrscheinlichkeit in den klassisch verbotenen Bereich einzudringen⁶.

A Klassisch ist $t = 0$ und somit auch die Transmissionwahrscheinlichkeit. Hier gilt jedoch, dass $t \neq 0$ und somit ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen bei $x > 0$ anzutreffen nicht gleich Null. Da jedoch die Wahrscheinlichkeit für $x > 0$ exponentiell abfällt, erreicht das Teilchen niemals $x = \infty$.

3.5 Allgemeine Potentiale

Um komplizierte und zusammengesetzte Potentiale zu betrachten, wollen wir das bisher verwendete Verfahren für zwei Bereiche auf eine beliebige Anzahl an Schnittstellen erweitern. Im allgemeinen gelte:

- für $E < V_0$: **oszillierende Lösung**.
- für $E > V_0$: **exponentiell gedämpfte Lösung**

Vorgehen bei mehreren Potentialstufen: Das Verfahren kann auf zwei Schritte reduziert werden

- Bestimmung der Lösung in jedem Bereich des konstanten Potentials
- Bestimmung der Koeffizienten aus Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion ψ und dessen Ableitungen, an jedem Übergangspunkt

3.5.1 Endlicher Potentialtopf

Der endliche Potentialtopf hat für $V_0 > 0$ folgende Potentialfunktion

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| \leq a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \quad (3.68)$$

Wir erhalten zwei Fälle

- Fall $-V_0 < E < 0$: gebundene Zustände (exponentielle Dämpfung für $|x| \leq a$)
- Fall $E > 0$: freie Zustände

⁶Eine ausführliche Diskussion zur Totalreflexion, kann man im Bartelmann auf Seite 856 oder im Cohen auf Seite 66 finden

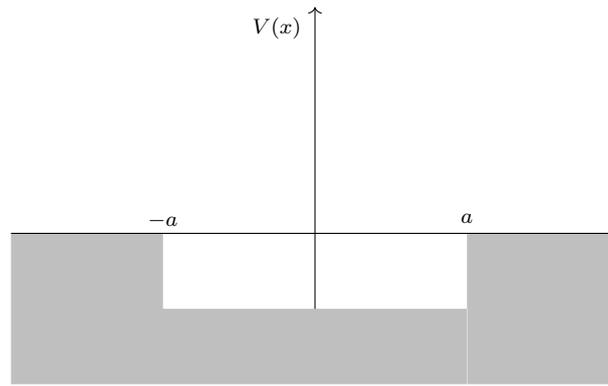


Abbildung 3.5: Endlicher Potentialtopf

Fall $-V_0 < E < 0$

Dieser Fall wurde nicht explizit in der Vorlesung behandelt ist aber vollständigkeithalber hier aufgelistet.

I. **Zeitunabhängige Schrödingergleichung** Die Schrödingergleichung für die einzelnen Bereiche lautet:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \begin{cases} -l^2\psi(x) & \text{mit } l = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} > 0 \quad \text{für } -a < x < a \\ k^2\psi(x) & \text{mit } k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} > 0 \quad \text{sonst} \end{cases} \quad (3.69)$$

II. **Wellenfunktionen** Aus der Schrödingergleichung der einzelnen Bereichen erhalten wir folgende Ansätze für unsere Lösungen:

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_1(x) = e^{kx} & \text{für } x < -a \\ \psi_2(x) = A \cos(lx) + B \sin(lx) & \text{für } |x| \leq a \\ \psi_3(x) = te^{-kx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (3.70)$$

wo wir für den Fall 2 äquivalent $\psi_2(x) = A'e^{ilx} + B'e^{-ilx}$ hätten verwenden können.

III. **Randbedingungen** Wir verlangen, dass die Wellenfunktion $\psi(x)$ und die erste Ableitung an den Grenzen $x = -a$ und $x = a$ stetig sind. Wir erhalten die folgenden Randbedingungen:

$$\text{Bei } x = -a: \quad \psi_1(-a) = \psi_2(-a) \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\psi_1}{dx}\right)_{(x=-a)} = \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{(x=-a)} \quad (3.71)$$

$$\text{Bei } x = a: \quad \psi_2(a) = \psi_3(a) \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\psi_2}{dx}\right)_{(x=a)} = \left(\frac{d\psi_3}{dx}\right)_{(x=a)} \quad (3.72)$$

Mit diesen vier Randbedingungen erhält man folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} e^{-ka} & -\cos(la) & \sin(la) & 0 \\ ke^{-ka} & -l \sin(la) & -l \cos(la) & 0 \\ 0 & -\cos(la) & -\sin(la) & e^{-ka} \\ 0 & l \sin(la) & -l \cos(la) & -ke^{-ka} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ A \\ B \\ t \end{pmatrix} = 0 \quad (3.73)$$

IV. **Lösungen** Da das Potential symmetrisch ist und die Bedingung $V(x) = V(-x)$ gilt folgt, dass $\psi(x)$ gerade oder ungerade sein muss. Dies sieht man auch indem man die Zeile 1 und Zeile 3 der Matrix aus multipliziert. Aus den Randbedingungen erhalten wir für den symmetrischen und den anti-symmetrischen Fall transzendente Gleichungen für die Energie-Eigenwerte E und die Amplituden der trigonometrischen Funktionen A und B :

(a) **Symmetrische Lösungen:** $1 = t, B = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{kx} & \text{für } x < -a \\ A \cos(kx) & \text{für } -a < x < a \\ Ae^{-kx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (3.74)$$

Für diesen Fall ist die Wellenfunktion symmetrisch zum Ursprung und besitzt somit eine *gerade Parität*. Um einen Zusammenhang zwischen den Grössen k und l herzustellen, betrachten wir die ersten zwei Zeilen der Matrix, unter der Einschränkung der symmetrischen Lösungen $1 = t$ und $B = 0$:

$$e^{-ka} = A \cos(la) \quad (3.75)$$

$$ke^{-ka} = Al \sin(la) \quad (3.76)$$

Teilt man Gleichung (3.76) durch Gleichung (3.75) kommt man auf folgende transzendente Gleichung

$$k = l \tan(la) \quad (3.77)$$

Nur Wellenvektoren k und l welches die obige Gleichung erfüllen können symmetrische Lösungen des Problems sein.

(b) **Anti-symmetrische Lösungen:** $1 = -t, A = 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{kx} & \text{für } x < -a \\ B \sin(lx) & \text{für } -a < x < a \\ -e^{-kx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad (3.78)$$

Für diesen Fall ist die Wellenfunktion anti-symmetrisch zum Ursprung und die Wellenfunktion hat eine *ungerade Parität*. Betrachten wir Zeile 3 und 4 der Matrix unter der Einschränkung der Anti-symmetrischen Lösungen $1 = -t$ und $A = 0$:

$$te^{-ka} = B \sin(la) \quad (3.79)$$

$$-tke^{-ka} = Bl \cos(la) \quad (3.80)$$

und teilt die Gleichung (3.80) mit der Gleichung (3.79), erhält man erneut eine transzendente Gleichung welche die zwei Grössen l und k in Beziehung setzt:

$$-k = l \cot(la) \quad (3.81)$$

In beiden Fällen ist zu bemerken, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(x)|^2$ im klassisch verbotenen Bereich $|x| > a$ nicht verschwindet, sie ist aber exponentiell unterdrückt und das Teilchen bleibt somit im Potenzialtopf gebunden.

V. **Energieniveaus** Um die zwei transzendente Gleichungen

$$k = \begin{cases} l \tan(la) \\ -l \cot(la) \end{cases} \quad (3.82)$$

zu lösen, soll bereits angemerkt sein, dass die zwei Grössen l und k beide von E und V_0 abhängen. Für gebundene Zustände variieren die Ausdrücke:

$$\hbar k = \sqrt{2m(E + V_0)} \quad \text{und} \quad \hbar l = \sqrt{-2mE} \quad (3.83)$$

zwischen 0 und der Grenze $\hbar k_0$, welche von der Topftiefe abhängt, da $(\hbar k_0)^2 = 2mV_0$.

Mithilfe einer Substitution $u = la$ und $v = ka$ können wir die Gleichung auf eine Variable reduzieren. Die beiden Ausdrücke v und u sind über $v^2 = u_0^2 - u^2$ miteinander verbunden (Diesen Zusammenhang erkennt man, indem man die Grössen lk und k betrachtet), wo wir die Konstante als $u_0^2 = (\hbar k_0)^2 = 2mV_0/\hbar^2$ definiert haben. Somit folgt, dass u_0 für ein gegebenes Potential V_0 konstant ist und man die Gleichung (3.82) folgendermassen ausdrücken kann:

$$\sqrt{u_0^2 - u^2} = \begin{cases} u \tan(u) \\ -u \cot(u) \end{cases} \quad (3.84)$$

Die Funktion $\sqrt{u_0^2 - u^2}$ definiert im Bereich $[0, k_0a]$ eine monoton fallende Funktion, welche am linken Intervallende der Grösse $u_0 = \hbar k_0$ entspricht und am rechten Intervallende verschwindet. Jeder Schnittpunkt der Funktion $f_1(u) = \sqrt{u_0^2 - u^2}$ und der Funktionen

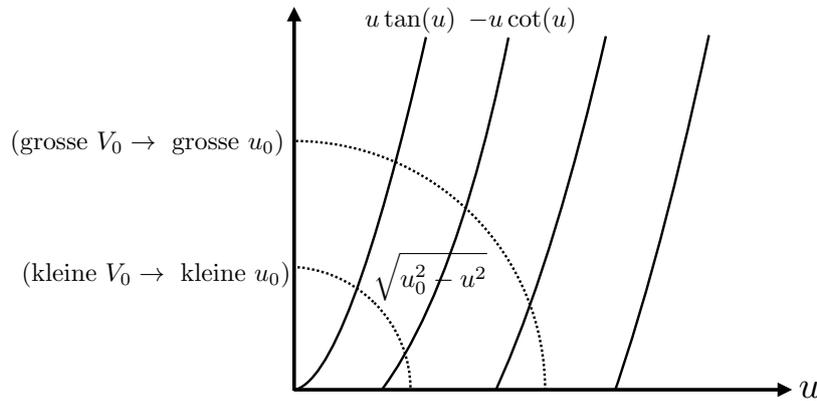


Abbildung 3.6: Graphische Lösung der Transzendenten Gleichung

$f_2(u) = u \tan(u)$ und $f_3(u) = -u \cot(u)$ über dem gebundenen Intervall $[0, k_0a]$ definiert einen erlaubten Zustand. Die endliche⁷ Anzahl an Schnittpunkten N für eine gegebene Topftiefe ist gleich der Anzahl an Nullstellen der Tangens- bzw. Kotangensfunktion im Intervall $[0, k_0a]$. Da die Funktion $u \tan(u)$ durch null geht, erhält man immer eine Lösung für u , welche die Gleichung (3.84) löst. Erhöht man u_0 , beziehungsweise V_0 , wird der Radius des Kreises grösser und es taucht ein zweiter gebundener Zustand auf, welcher einer Nullstelle der Cotangensfunktion, i.e ungeraden Funktion, entspricht.

Fall $E > 0$ (Streuung)

In diesem Fall beschreibt man erneut eine von links eintreffende Welle, die an beiden Sprungstellen des Potentialtopfes teilweise reflektiert beziehungsweise transmittiert werden kann:

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r e^{-ikx}, & \text{Für } x < -a, \\ A \sin(lx) + B \cos(lx), & \text{Für } |x| \leq a \\ t e^{ikx}, & \text{Für } x > a, \end{cases} \quad (3.85)$$

⁷Dies ist ersichtlich, da es nur eine begrenzte Anzahl von gebundenen Zuständen für eine gegebene Topftiefe V_0 gibt. Für Energien grösser als V_0 sind die Teilchen nicht mehr im Potenzialtopf eingefangen, sondern frei. Dieser Fall entspricht $E > 0$.

wo wir die Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $l = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$ definiert haben. Insgesamt haben wir vier Randbedingungen:

- **1. Randbedingung:** Stetigkeit von ψ bei $x = -a$

$$e^{-ika} + re^{ika} = -A \sin(la) + B \cos(la) \quad (3.86)$$

wo wir die Eigenschaften $\sin(-la) = -\sin(la)$ und $\cos(-la) = \cos(la)$ verwendet haben.

- **2. Randbedingung:** Stetigkeit von $d\psi/dx$ bei $x = -a$

$$ik [e^{-ika} - re^{ika}] = l[A \cos(la) + B \sin(la)] \quad (3.87)$$

- **3. Randbedingung:** Stetigkeit von ψ bei $x = a$

$$A \sin(la) + B \cos(la) = te^{ika} \quad (3.88)$$

- **4. Randbedingung:** Stetigkeit von $d\psi/dx$ bei $x = a$

$$l[A \cos(la) - B \sin(la)] = ikte^{ika} \quad (3.89)$$

Das Gleichungssystem kann gelöst werden für welches man folgende Amplituden erhält:

$$r = i \frac{\sin(2la)}{2kl} (l^2 - k^2)t \quad \text{und} \quad t = \frac{2lke^{-2ika}}{2lk \cos(2la) - i(l^2 + k^2) \sin(2la)} \quad (3.90)$$

womit wir wie folgt auf eine Transmissionwahrscheinlichkeit schliessen können, welche von der Energie des Teilchens abhängt:

$$T(E) = \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = |t|^2 = \left(1 + \frac{\sin^2(2la)V_0^2}{4E(E + V_0)} \right)^{-1} \quad (3.91)$$

Für $T \leq 1$ wird ein Teil des einlaufenden Stromes am Potentialtopf reflektiert. Resonante

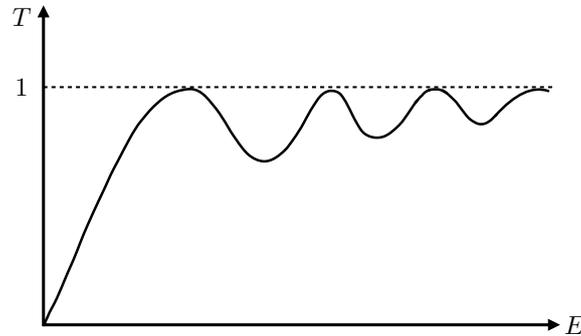


Abbildung 3.7: Transmissionwahrscheinlichkeit als Funktion der Energie E des Teilchen. Für den Fall $V \gg \hbar^2/2ma^2$ ist die Amplitude der Oszillation für die Transmissionwahrscheinlichkeit höher.

Transmission, welches dem Fall $T = 1$ entspricht (kein reflektierter Strom), erhalten wir für den Fall, in dem der Sinus verschwindet, also für $2la = n\pi$. Die resultierenden Energie-Eigenwerte:

$$E_n = \frac{\hbar^2 l^2}{2m} - V_0 = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} - V_0 > 0 \quad (3.92)$$

nennt man *Resonanzenergien*. Die Eigenwerte sind äquivalent zu denen eines unendlich tiefen Potentialtopfs mit derselben Breite $2a$. Die Transmissionwahrscheinlichkeit ist minimal für die Fälle, in welchen die Amplitude l , der Gleichung

$$2la = \frac{2n + 1}{2} \pi \quad (3.93)$$

genügen.

3.5.2 Potentialbarriere

Wir wollen noch kurz die Potentialbarriere erwähnen, welches in den Übungen genauer behandelt wird. Sie hat folgendes Potential

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.94)$$

mit $V_0 > 0$. Dieser Fall ist ähnlich zum Stufenpotential, nur dass hier selbst im Falle $0 < E < V_0$, die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen rechts der Potentialbarriere aufzutreffen nicht null ist, da $|T|^2 > 0$ ist. Dies ist der sogenannte *Tunneleffekt* und ist ein zentraler Unterschied zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik.

Formalismus der Quantenmechanik

Im Kapitel 2 haben wir bereits einige grundlegende mathematischen Werkzeuge zur Behandlung der Quantenmechanik eingeführt. Dort haben wir uns ausschliesslich im Orts- bzw. Impulsraum aufgehalten. Das Ziel dieses Kapitels wird es sein, dieses mathematische Grundgerüst zu vervollständigen und mithilfe der Dirac-Darstellung den Formalismus zu verallgemeinern.

4.1 Mathematischer Formalismus

4.1.1 Dirac Notation

Bis jetzt haben wir uns ausschliesslich mit ortsabhängigen Wellenfunktionen der Art $\psi(x, t)$ befasst. Es wurde bereits in Kapitel 2 betont, dass die Wellenmechanik komplett äquivalent in der Impulsdarstellung formuliert werden kann. Diese Erkenntnis motiviert, eine koordinatenunabhängige Darstellung der Zustände zu formulieren. Zu diesem Zweck führt man die Dirac Notation ein, welche als grundlegende Grössen die sogenannten *Kets* und *Bras* besitzt. Zusammen bilden diese das Skalarprodukt ('Bra-ket')

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv (\psi, \varphi). \quad (4.1)$$

Mithilfe des Kets $|\psi\rangle$, lässt sich die Wellenfunktion im Ortsraum dann zum Beispiel wie folgt mithilfe einer Projektion auf den Ortsraum konstruieren: $\psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \psi \rangle$. Auf die genaueren Details solch einer Projektion gehen wir in Abschnitt (4.3) ein.

A Da die Dirac Notation als Basis-unabhängig anzusehen ist, soll auf Notationen der Art $|\psi(\mathbf{x})\rangle$ verzichtet und stattdessen $|\psi\rangle$ verwendet werden.

Ket-Vektor

Der Vektor eines Zustandsraumes \mathcal{H} wird durch einen 'Ket'(-Vektor) $|\psi\rangle$ gekennzeichnet. Die Menge aller Kets spannen den Hilbertraum \mathcal{H} auf. Es soll angemerkt sein, dass Zustände eines physikalischen Systems streng genommen durch einen *Strahl in einem Hilbertraum* $\{e^{i\alpha} |\psi\rangle \mid \alpha \in \mathbb{R}\}$ dargestellt werden. Das bedeutet konkret, dass zwei Zustände mit verschiedenen Phasenfaktoren bei einer Messung ununterscheidbar voneinander sind. Somit sind zum Beispiel die beiden Zustände

$$|\psi\rangle \simeq e^{i\alpha} |\psi\rangle, \quad (a \in \mathbb{R}) \quad (4.2)$$

äquivalent.

Bemerkung: Als Beispiel werden die Zustände eines N -Teilchensystems in der Wellenmechanik durch den Strahl:

$$[\psi] = \{e^{i\alpha}\psi : \psi \in L_2(\mathbb{R}^{3N}), \|\psi\| = 1, \alpha \in \mathbb{R}\} \quad (4.3)$$

beschrieben.

Multipliziert man einen Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ mit einer komplexen Zahl λ , dann ist das resultierende Produkt wieder ein Ket des Zustandsraumes \mathcal{H} :

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle = |\psi\rangle\lambda \quad (4.4)$$

Weiterhin ist die Summe zweier Kets $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ wieder ein Ket:

$$|\varphi\rangle + |\psi\rangle = |\gamma\rangle \quad \text{mit} \quad |\varphi\rangle, |\psi\rangle, |\gamma\rangle \in \mathcal{H} \quad (4.5)$$

Mithilfe dieser Eigenschaften kann man sich leicht vergewissern, dass die Menge aller Ket-Vektoren einen linearen Vektorraum bilden.

Bra-Vektor

Ähnlich wie bei den Ket-Vektoren, spannen die Bra-Vektoren einen Vektorraum auf. Um diesen Bra-Raum definieren zu können, müssen wir zunächst das Konzept des Dualraum \mathcal{H}^* eines Zustandsraum \mathcal{H} einführen.

Dualraum: Ein *linear beschränktes Funktional*^a F_φ ^b auf dem Hilbertraum ist eine Linearform, welches jedem Ket $|\psi\rangle$ wie folgt eine komplexe Zahl zuordnet:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \xrightarrow{F_\varphi} \text{Zahl gegeben durch } F_\varphi[|\psi\rangle] \quad (4.6)$$

Linearität bedeutet, dass für zwei Elemente $\lambda_1|\psi_1\rangle$ und $\lambda_2|\psi_2\rangle$ folgendes gelte:

$$F_\varphi[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 F_\varphi[|\psi_1\rangle] + \lambda_2 F_\varphi[|\psi_2\rangle] \quad (4.7)$$

Mithilfe der Verknüpfungen

$$F_{\varphi_1+\varphi_2}[|\psi\rangle] = F_{\varphi_1}[|\psi\rangle] + F_{\varphi_2}[|\psi\rangle] \quad (4.8)$$

$$F_{\lambda\varphi}[|\psi\rangle] = \lambda^* F_\varphi[|\psi\rangle], \quad \text{mit} \quad \lambda \in \mathbb{C} \quad (4.9)$$

lässt sich leicht überprüfen, dass der Dualraum (Die Menge aller linearen Funktionale Kets $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$)

$$\mathcal{H}^* = \{F_\varphi \mid F_\varphi : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}; F_\varphi \text{ linear}\} \quad (4.10)$$

die Bedingungen eines linearen Vektorraums erfüllt.

^aEin Funktional heisst beschränkt, falls eine Konstante $c > 0$ existiert, so dass für alle $\psi \in \mathcal{H}$, $|F_\varphi[|\psi\rangle]| \leq c\|\psi\|$ gilt. Ist die Abbildung zwischen zwei metrischen Räume stetig, dann ist das lineare Funktional automatisch auch beschränkt.

^bLineare Funktionale sind keine Linearen Operatoren (Lineare Operatoren \rightarrow Ket, und Lineare Funktionale \rightarrow Zahl)

Bra-Vektoren, welche mithilfe von $\langle \dots |$ gekennzeichnet werden, sind nun Elemente des Dual Raumes \mathcal{H}^* und spannen den *Bra-Raum*:

$$\mathcal{H}^* = \{\langle\psi|, \langle\varphi|, \dots\} \quad (4.11)$$

auf. Unter einem Bra $\langle\psi|$ versteht man somit dem zum Ket $|\psi\rangle$ zugeordneten Funktional F_ψ . Wir wollen nun die Eigenschaften des Dualraum nochmals vollständig in Dirac Notation aufführen. Sei $\lambda \in \mathbb{C}$ dann gilt:

$$\langle\varphi| + \langle\psi| = \langle\gamma| \quad \text{und} \quad \langle\lambda\psi| = \lambda^* \langle\psi| \quad (4.12)$$

Beispiel: Ein Beispiel eines Funktionals ist die Delta Distribution:

$$\hat{\delta}_{x_0}(f) = \langle x_0|f\rangle = f(x_0) \quad (4.13)$$

Mithilfe des Darstellungssatzes von Fréchet-Riesz:

Theorem 4.1.2: Sei \mathcal{H} ein Hilbertraum. Dann existiert zu jedem *beschränkten* Funktional $F_\varphi \in \mathcal{H}^*$ genau ein Ket $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$, sodass folgendes gelte:

$$F_\varphi(\psi) = \langle\varphi|\psi\rangle, \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (4.14)$$

Für die Norm habe man:

$$\|F_\varphi\|_{\mathcal{H}^*} = \|\varphi\|_{\mathcal{H}} \quad (4.15)$$

lässt sich folgern, dass eine explizite Zuordnung (Isomorphismus der zwei Räume) zwischen den Bra- und Ket-Vektoren besteht:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &\iff \mathcal{H}^* \\ |\psi\rangle &\iff \langle\psi| \\ |\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle &\iff \langle\psi| = c_1^* \langle\psi_1| + c_2^* \langle\psi_2| \end{aligned}$$

A Es soll angemerkt sein, dass diese Korrespondenz nur gelte wenn die Bra-Vektoren als *beschränkte* lineare Funktionale betrachtet werden. Sind diese nicht beschränkt, kann man im unendlich-dimensionalen Fall nicht immer jedem Bra- einen Ket-Vektor zuordnen. Eine Diskussion darüber kann im Cohen-Tannoudji Band 1 auf Seite 94 gefunden werden.

Skalarprodukt

Mithilfe der Dirac Notation lässt sich das Skalarprodukt als ein abstraktes, basisunabhängiges Objekt definieren.

Dirac-Schreibweise für das Skalarprodukt: In Dirac Notation ist das Skalarprodukt $\langle\psi|\varphi\rangle$ zweier Elemente $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$ eine Abbildung $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ mit den folgenden Eigenschaften:

- I. $\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*$ (Symmetrie)
- II. $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$ und $\langle\psi|\psi\rangle = 0$ nur wenn $|\psi\rangle = 0$ (Positivität)
- III. $\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1 \langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2 \langle\varphi|\psi_2\rangle$ (Linearität)
- IV. $\langle\lambda_1\varphi + \lambda_2\varphi|\psi\rangle = \lambda_1^* \langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^* \langle\varphi_2|\psi\rangle$ (Antilinearität)

Zwei Elemente eines Hilbertraumes $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$ sind orthogonal zueinander, wenn die Bedingung $\langle\psi|\varphi\rangle = 0$ erfüllt ist.

Das Skalarprodukt lässt sich in Worten ausgedrückt als die Zahl bezeichnen welche man bei der Anwendung des linearen Funktionals $\langle \varphi | = F_\varphi \in \mathcal{H}^*$ auf den Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ erhält

$$F_\varphi[|\psi\rangle] = \langle \varphi | \psi \rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (4.16)$$

	bisherige Schreibweise	Dirac Schreibweise
Hilbertraum	$\mathcal{H} = \{\phi, \psi, \dots\}$	$\mathcal{H} = \{ \phi\rangle, \psi\rangle, \dots\}$
Zustand	$\psi \in \mathcal{H}$	$ \psi\rangle \in \mathcal{H}$
Skalarprodukt	(ψ, ϕ)	$\langle \psi \phi \rangle$
Element des Dualraumes	F_ψ	$\langle \psi $
Dualraum	$\mathcal{H}^* = \{F_\psi, F_\phi, \dots\}$	$\mathcal{H}^* = \{\langle \psi , \langle \phi , \dots\}$
Wirkung von Operatoren	$\psi = \hat{A}\phi \quad \text{und} \quad F_\psi = F_{\hat{A}\phi}$	$ \psi\rangle = \hat{A} \phi\rangle \quad \text{und} \quad \langle \psi = \langle \phi \hat{A}$

Tabelle 4.1: Vergleich der bisherigen Notation und der Dirac Notation

Direktes Produkt

Sei $\langle \varphi |$ ein Bra und $|\psi\rangle, |\xi\rangle$ Ket's des Hilbertraumes \mathcal{H} , dann definiert das direkte Produkt

$$|\varphi\rangle \langle \psi | : |\xi\rangle \rightarrow \langle \psi | \xi \rangle |\varphi\rangle \quad (4.17)$$

einen linearen Operator. Es ist somit ersichtlich, dass die Reihenfolge der Ket's und Bra's von Bedeutung sind.

Kets und Bras in endlich-dimensionalen (oder separablen) Hilberträumen

Man betrachte einen endlich-dimensionalen (oder separablen) Hilbertraum (ein Beispiel wäre $\mathcal{H} = \mathbb{C}^d$), welcher vollständig durch die orthonormierte Basis $\{|\psi_n\rangle\}$ beschrieben werden kann, dann lassen sich ein beliebiger Ket $|\psi\rangle = \sum_{n=1}^d c_n |\psi_n\rangle \in \mathcal{H}$ und Bra $\langle \psi | = \sum_{n=1}^d c_n^* \langle \psi_n | \in \mathcal{H}^*$, als Spalten- und Zeilenvektoren auffassen

$$|\psi\rangle \mapsto \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_d \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad \langle \psi | \mapsto (c_1^*, c_2^*, \dots, c_d^*). \quad (4.18)$$

Sei der Ket $|\varphi\rangle$ in der Basis $\{|\psi_n\rangle\}$ durch die Koeffizienten $\{d_n\}$ vollständig beschrieben, dann ist das Skalarprodukt mit $|\psi\rangle$ explizit

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{n=1}^d d_n^* c_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{n=1}^d d_n^* c_n. \quad (4.19)$$

Für einen endlich-dimensionalen Zustandsraum entspricht das direkte Produkt einer $d \times d$ Matrix

$$|\varphi\rangle \langle \psi | = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_d \end{pmatrix} (d_1^*, d_2^*, \dots, d_d^*) = \begin{bmatrix} c_1 d_1^* & c_1 d_2^* & \dots & c_1 d_d^* \\ c_2 d_1^* & c_2 d_2^* & \dots & c_2 d_d^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_d d_1^* & c_d d_2^* & \dots & c_d d_d^* \end{bmatrix}, \quad (4.20)$$

wie man es für einen Linearen Operatoren erwarten würde.

4.2 Spezielle Operatoren

Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass man als Basis für einen Zustandsraum immer die orthonormierte Eigenvektoren $|a_n\rangle$ eines selbstadjungierten Operators \hat{A} verwenden kann.

4.2.1 Projektoren

Projektionsoperatoren, welche bereits in Abschnitt (2.6.2) eingeführt wurden, spielen für Messungen in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle. Ein Projektionsoperator projiziert einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ des Gesamtzustandsraumes \mathcal{H} auf einen Unterraum $\hat{P}_{a_n}\mathcal{H}$ mit Eigenwert a_n . Die Projektion \hat{P}_{a_n} des Zustandes $|\psi\rangle$ auf den normierten Eigenzustand $|a_n\rangle$ ist somit

$$\hat{P}_{a_n} |\psi\rangle = \langle a_n | \psi \rangle |a_n\rangle = |a_n\rangle \langle a_n | \psi \rangle, \quad (4.21)$$

woraus wir direkt die Form des Projektionsoperators ablesen können

$$\hat{P}_{a_n} = |a_n\rangle \langle a_n|. \quad (4.22)$$

Projektionsoperatoren sind selbstadjungiert $\hat{P}_{a_n}^\dagger = \hat{P}_{a_n}$ und idempotent

$$\hat{P}_{a_n}^2 = |a_n\rangle \langle a_n | a_n \rangle \langle a_n| = |a_n\rangle \langle a_n| = \hat{P}_{a_n}, \quad (4.23)$$

wobei wir verwendet haben, dass $|a_n\rangle$ normiert ist und somit $\langle a_n | a_n \rangle = 1$ gelte. Die Vollständigkeitsrelation $\sum_n |a_n\rangle \langle a_n| = \mathbb{1}$ lässt sich mithilfe der Projektionsoperatoren in folgender Form ausdrücken:

$$\sum_n \hat{P}_{a_n} = \mathbb{1}. \quad (4.24)$$

Wendet man zwei Projektoren hintereinander auf orthogonale Zustände $|a_n\rangle$ und $|a_m\rangle$ an, resultiert die Wirkung des Null-Operators

$$\hat{P}_{a_n} \hat{P}_{a_m} = |a_n\rangle \langle a_n | a_m \rangle \langle a_m| = \hat{0}. \quad (4.25)$$

Aus den Eigenschaften des Projektionsoperators folgt direkt, dass der Gesamtzustandsraum \mathcal{H} als direkte Summe der orthogonalen Eigenräume eines selbstadjungierten Operators \hat{A} aufgefasst werden kann

$$\mathcal{H} = \bigoplus_n \hat{P}_{a_n} \mathcal{H}, \quad (4.26)$$

wo die Elemente $\hat{P}_{a_n}\mathcal{H}$ die Eigenzustände $|a_n\rangle$ des Operators \hat{A} mit Eigenwert a_n darstellen.

Bemerkung: Existieren mehrere orthonormale Eigenvektoren zum selben Eigenwert, so muss man die Entartung mithilfe einer zusätzlichen Quantenzahl ζ berücksichtigen. Der Zustand lautet nun $|a_n, \zeta\rangle$ und für den orthogonalen Projektor folgt:

$$\hat{P}_{a_n} = \sum_{\zeta} |a_n, \zeta\rangle \langle a_n, \zeta|. \quad (4.27)$$

4.2.2 Identitätsoperatoren

Seien $\{|a_n\rangle\}_{n=1}^N$ die diskreten Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operators, welche einen N -dimensionalen endlichen (oder separablen) Hilbertraum aufspannen, erhält man mithilfe der Orthogonalitätsbedingung der Eigenvektoren $\langle a_n | a_m \rangle = \delta_{nm}$, folgende Entwicklung für einen beliebigen Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N c_n |a_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n = \langle a_n | \psi \rangle. \quad (4.28)$$

Schreibt man dieses Ergebnis explizit aus, folgt direkt die Form des Identitätsoperators $\hat{\mathbb{1}}$ für eine diskrete Orthonormalbasis

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle \langle a_n| = \sum_n \hat{P}_{a_n} \quad (4.29)$$

und jeder selbstadjungierte Operator \hat{A} hat somit eine eindeutige Zerlegung als Identitätsoperator $\mathbb{1}$. Dies motiviert einen häufig verwendeten Trick in der Quantenmechanik; die sogenannte *Basisentwicklung durch Einschieben der Eins*:

$$|\varphi\rangle = \hat{\mathbb{1}} |\varphi\rangle = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle \langle a_n | \varphi \rangle = \sum_{n=1}^N c_n |a_n\rangle. \quad (4.30)$$

Der Zustand $|\varphi\rangle$ wurde hier in der Eigenbasis des Operators \hat{A} entwickelt und man spricht deshalb von der sogenannten \hat{A} -Darstellung des Zustandes $|\varphi\rangle$.

Identitätsoperator (kontinuierliches Spektrum)

Für ein kontinuierliches Spektrum eines selbstadjungierten Operators, muss man anstatt der Summe im Identitätsoperator (4.29), ein Integral über die uneigentlichen Eigenvektoren $\{|a\rangle\}$ bilden

$$\hat{\mathbb{1}} = \int da |a\rangle \langle a|. \quad (4.31)$$

Somit kann zum Beispiel der Einheitsoperator im Ortsraum folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\hat{\mathbb{1}} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|. \quad (4.32)$$

Für den Raum der Wellenfunktion $\mathcal{F} \subset L_2(\mathbb{R}^3)$ lautet das Skalarprodukt dann (mithilfe des Einschieben der Eins) im Ortsraum

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \langle \psi_1 | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \psi_2 \rangle d^3x = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_1^*(\mathbf{x}) \psi_2(\mathbf{x}) d^3x, \quad (4.33)$$

oder in Impulsdarstellung

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \langle \psi_1 | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi_2 \rangle d^3p = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_1^*(\mathbf{p}) \psi_2(\mathbf{p}) d^3p. \quad (4.34)$$

Identitätsoperator (Allgemeiner Fall)

Hat der selbstadjungierte Operator ein diskretes und kontinuierliches Spektrum, dann lautet die Zerlegung der Eins im allgemeinen Fall

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_n |a_n\rangle \langle a_n| + \int da |a\rangle \langle a|. \quad (4.35)$$

4.3 Orts- und Impulseigenfunktionen

4.3.1 Impulseigenfunktionen

Die Eigenfunktionen $\psi_p(x) = \langle x|p\rangle$ des Impulsoperators in der eindimensionalen Orstdarstellung erhält man mithilfe der Eigenwertgleichung

$$\hat{p}\psi_p(x) = p\psi_p(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_p(x) = p\psi_p(x). \quad (4.36)$$

Die Lösungen der Eigenwertgleichung sind ebene Wellen

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right). \quad (4.37)$$

Die *Orthogonalitätsbedingung* im Kontinuum, erhält man mithilfe der Zerlegung der Eins

$$\langle p|p'\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|p'\rangle = \int dx \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x) = \delta(p-p') \quad (4.38)$$

Ausserdem nimmt die Zerlegung der Eins im Ortsraum folgende Form an:

$$\langle x|\mathbb{1}|x'\rangle = \int dp \langle x|p\rangle \langle p|x'\rangle, \quad (4.39)$$

und man bekommt somit die folgende *Vollständigkeitsrelation* im Ortsraum:

$$\delta(x-x') = \int dp \psi_p(x)\psi_p^*(x') \quad (4.40)$$

4.3.2 Ortseigenfunktionen

Für die Eigenfunktionen $\psi_\xi = \langle x|\xi\rangle$ des Ortsoperators \hat{x} gilt

$$\hat{x}\psi_\xi(x) = \xi\psi_\xi(x) \quad \text{mit} \quad \psi_\xi(x) = \delta(x-\xi). \quad (4.41)$$

Die *Orthogonalitätsbedingung* lautet

$$\langle \xi|\xi'\rangle = \int dx \langle \xi|x\rangle \langle x|\xi'\rangle = \int dx \psi_\xi^*(x)\psi_{\xi'}(x) = \delta(\xi-\xi') \quad (4.42)$$

und die Vollständigkeitsrelation/Zerlegung der Eins im Ortsraum sieht folgendermassen aus:

$$\langle x|\mathbb{1}|x'\rangle = \int d\xi \langle x|\xi\rangle \langle \xi|x'\rangle = \int d\xi \psi_\xi^*(x)\psi_\xi(x') = \delta(x-x'). \quad (4.43)$$

	Impulsdarstellung	Orstdarstellung
Wellenfunktion	$ p\rangle = \psi_p$	$ \xi\rangle = \psi_\xi$
Basiskoeffizienten	$c_p = \langle p \psi\rangle$	$c_\xi = \langle \xi \psi\rangle$
Entwicklung (Kontinuum)	$ \psi\rangle = \int c_p p\rangle dp$	$ \psi\rangle = \int c_\xi \xi\rangle d\xi$
Inneres Produkt	$\langle p p'\rangle = \delta(p-p')$	$\langle \xi \xi'\rangle = \delta(\xi-\xi')$

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der wichtigen Grössen in der Orts- und Impulsdarstellung

4.3.3 Matrixdarstellung von Operatoren

Für ein vollständiges Orthonormalsystem $\{|n\rangle\}$ lässt sich ein beliebiger $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ Linearer Operator \hat{A} durch das Einfügen zweier Identitätsoperatoren in die Form

$$\hat{A} = \sum_n \sum_m |n\rangle \langle n|\hat{A}|m\rangle \langle m| \quad (4.44)$$

bringen, wo $A_{nm} = \langle n|\hat{A}|m\rangle$ die Matrixelemente darstellen. Sei der Hilbertraum N -dimensional (i.e es gibt N verschiedene orthonormierte Kets), dann lässt sich der Operator durch eine $N \times N$ quadratische Matrix

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle 1|\hat{A}|1\rangle & \langle 1|\hat{A}|2\rangle & \dots \\ \langle 1|\hat{A}|2\rangle & \langle 2|\hat{A}|2\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

beschreiben.

Diagonalform für Lineare Operatoren

Sei $\{|n\rangle\}$ die Eigenbasis des Operators \hat{A} , dann gilt aufgrund der Orthogonalität der Basiszustände $|n\rangle$ und $|m\rangle$, die Aussage $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$. Für die Matrixelemente gelte dann

$$A_{nm} = \langle n|\hat{A}|m\rangle = a_m \langle n|m\rangle = a_m \delta_{nm} \quad \text{mit } a_m : \text{Eigenwerte}, \quad (4.46)$$

wo wir die Eigenwertgleichung (da wir angenommen haben $|m\rangle$ sei eine Eigenbasis des Operators \hat{A})

$$\hat{A}|m\rangle = a_m |m\rangle \quad (4.47)$$

verwendet haben. Mithilfe von (4.44) nimmt der Operator dann aufgrund von (4.46) die Form

$$\hat{A} = \sum_n \sum_m |n\rangle \langle n|\hat{A}|m\rangle \langle m| = \sum_n \sum_m a_m \delta_{nm} |n\rangle \langle m| = \sum_n a_n |n\rangle \langle n| \quad (4.48)$$

an und der Operator \hat{A} hat folgende Matrixform:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & a_N \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

Matrizen von Hermiteschen Operatoren

Sei der Operator \hat{A} hermitesch, dann gelte für die Matrixelemente folgendes Theorem:

Theorem 4.3.1 – Matrixelemente eines hermiteschen Operators: Für hermitesche Operatoren $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ gelte für die Matrixelemente $A_{nm}^* = A_{mn}$.

Beweis:

$$A_{nm}^* = \langle n|\hat{A}|m\rangle^* = \langle m|\hat{A}|n\rangle = \langle \hat{A}m|n\rangle = \langle m|\hat{A}n\rangle = A_{mn} \quad (4.50)$$

□

Basistransformation für Operatoren und Zustände

Betrachte nun ein zweites vollständiges Orthonormalsystem $\{|n'\rangle\}$ des Hilbertraumes \mathcal{H} wo der Operator \hat{A} durch die folgenden Matrixelemente

$$A'_{nm} = \langle n' | \hat{A} | m' \rangle \quad (4.51)$$

beschrieben wird. Ein Zustand $|\psi\rangle$ lautet in dieser Basis

$$|\psi\rangle = \sum_{n'} c'_n |n'\rangle \quad \text{mit} \quad c'_n = \langle n' | \psi \rangle. \quad (4.52)$$

Um einen Zusammenhang mit dem ursprünglichen Orthonormalsystem $\{|n\rangle\}$ herzustellen, definiere man eine *Transformationsmatrix* \mathbf{S} welche folgende Beziehung zwischen den Orthonormalsystemen erzeugt:

$$|n'\rangle = \sum_m S_{mn'} |m\rangle \quad \text{mit} \quad S_{mn'} = \langle m | n' \rangle. \quad (4.53)$$

Theorem 4.3.2: Die Transformationsmatrix \mathbf{S} ist unitär

$$\mathbf{S}\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^\dagger\mathbf{S} = \mathbb{1} \quad \text{oder äquivalent} \quad \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{S}^\dagger, \quad (4.54)$$

und für die Matrixelemente folgt:

$$\sum_n S_{mn} S_{m'n}^* = \sum_n S_{nm}^* S_{nm'} = \delta_{mm'}. \quad (4.55)$$

Beweis:

$$\sum_n S_{mn} S_{m'n}^* = \sum_{n'} \langle m | n' \rangle \langle m' | n' \rangle^* = \sum_{n'} \langle m | n' \rangle \langle n' | m' \rangle = \mathbb{1} \langle m | m' \rangle = \mathbb{1} \delta_{mm'} \quad (4.56)$$

wo wir im zweiten Schritt den Identitätsoperator (i.e Vollständigkeitsrelation) $\mathbb{1} = \sum_{n'} |n'\rangle\langle n'|$ eingefügt haben und im dritten Schritt die Orthogonalität $\langle m | m' \rangle = \delta_{mm'}$ ausgenutzt haben. \square

Bemerkung: In der Ortsdarstellung lautet der obige Beweis wie folgt:

$$\sum_n S_{mn} S_{m'n}^* = \sum_n \int dx \int dy \psi_m^*(x) \psi'_n(x) \psi_{m'}(y) \psi'_n{}^*(y) \quad (4.57)$$

$$= \int dx \int dy \delta(x-y) \psi_m^*(x) \psi_{m'}(y) \quad (4.58)$$

$$= \delta_{mm'} \quad (4.59)$$

wo wir die Vollständigkeitsrelation $\{\psi'_n(x)\}$ und Orthonormalität $\{\psi_n(x)\}$ verwendet haben.

Mithilfe der Transformationsmatrix lassen sich dann die Koeffizienten der Zustandsentwicklung in den beiden Basen folgendermassen in Beziehung setzen:

$$c'_n = \sum_m (S^\dagger)_{nm} c_m. \quad (4.60)$$

Beweis: Mithilfe von (4.53) erhalten wir

$$c'_n = \langle n' | \psi \rangle = \sum_m \langle S_{mn} m | \psi \rangle = \sum_m S_{mn}^* \langle m | \psi \rangle = \sum_m S_{mn}^* c_m = \sum_m (S)_{nm}^\dagger c_m. \quad (4.61)$$

□

Die Matrix des Operators \hat{A} in der neuen Basis lässt sich mithilfe der Gleichung

$$\mathbf{A}' = \mathbf{S}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{S} \implies A'_{nm} = \sum_{l,k} S_{ln}^* A_{lk} S_{km} \quad (4.62)$$

bestimmen.

Beweis:

$$A'_{mn} = \langle n' | \hat{A} | m' \rangle = \sum_{l,k} S_{ln}^* \langle l | \hat{A} | k \rangle S_{km} \quad (4.63)$$

$$= \sum_{l,k} S_{ln}^* A_{lk} S_{km} = \sum_{l,k} S_{nl}^\dagger A_{lk} S_{km} \quad (4.64)$$

wo wir erneut (4.53) verwendet haben. □

Matrixdarstellung für eine allgemeine Basis

Wie wir bereits in Kapitel 2 erwähnt haben, besteht das Spektrum eines Operators typischerweise aus diskreten und kontinuierlichen Eigenfunktionen. Kennzeichnet man diese zwei Basen mit $\{|a_n\rangle\}$ beziehungsweise $\{|a\rangle\}$, dann folgt mithilfe von (4.35) für die Matrixdarstellung eines Operators:

$$\mathbf{A} = \hat{\mathbb{1}} \hat{A} \hat{\mathbb{1}} = \sum_n a_n |a_n\rangle \langle a_n| + \int da a |a\rangle \langle a|, \quad (4.65)$$

wo wir verwendet haben, dass $|a_n\rangle$ und $|a\rangle$ Eigenvektoren des Operators \hat{A} sind. Damit erhalten wir für den Erwartungswert eines Operators \hat{A} in einem beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ des Zustandsraum den folgenden Ausdruck:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n a_n |\langle \psi | a_n \rangle|^2 + \int da a |\langle \psi | a \rangle|^2. \quad (4.66)$$

Beispiel: Die Orts- beziehungsweise Impulsdarstellung einer Operatormatrix lautet mit den Eigenfunktionen $|p\rangle$ und $|\xi\rangle$ des Impuls- und Ortsoperators

$$A_{pp'} = \langle p | \hat{A} | p' \rangle \quad \text{und} \quad A_{\xi\xi'} = \langle \xi | \hat{A} | \xi' \rangle. \quad (4.67)$$

4.4 Interpretation der Quantenmechanik

In der klassischen Physik ist der Zustand eines geschlossenen Systems mit f Freiheitsgraden vollständig durch die Angabe von f Paaren kanonisch konjugierter Variablen (q_i, p_i) definiert. Im Fall eines eindimensionalen Systems würde somit jeder Zustand eindeutig zu einem Punkt im Phasenraum korrespondieren und alle Observablen werden eindeutig durch den Impuls und Ort definiert. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation lassen sich die Impuls- und Ortskoordinate in der Quantenmechanik nicht gleichzeitig messen und es stellt sich die Frage, inwiefern eine Definition des Zustandes eines quantenmechanischen Systems sinnvoll ist.

4.4.1 Axiome der Quantenmechanik

Da dem Phasenraum in der Quantenmechanik keine direkte physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann, besteht der übliche Ansatz darin, den Zustand eines physikalischen Systems über gleichzeitig messbare Observablen zu definieren. Diese Interpretation der Quantenmechanik ist unter dem Namen der 'Kopenhagener Interpretation' bekannt und setzt sich aus folgenden Postulaten zusammen:

Axiome der Quantenmechanik: Die Kopenhagener Interpretation beruht auf folgenden Axiomen:

- I. Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird zu allen Zeiten durch einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ im Hilbertraum definiert. Konkret ist somit $|\psi(t)\rangle$ ein Vektor in einem komplexen Vektorraum \mathcal{H} mit hermiteschen Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$.
- II. Auf dem Zustandsraum \mathcal{H} ist ein hermitescher Hamiltonoperator \hat{H} definiert, welcher die Zeitentwicklung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ bestimmt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (4.68)$$
- III. Observablen eines quantenmechanischen Systems werden durch lineare hermitesche Operatoren \hat{A} dargestellt.
- IV. Eine Einzelmessung der Observable \hat{A} ergibt immer einen *reellen* Eigenwert a_n des Operators \hat{A} . Nach der Messung ist das System im zu a_n gehörenden Eigenzustand $|n\rangle$.
- V. Die Wahrscheinlichkeit, dass man bei einer Messung von \hat{A} an $|\psi\rangle$ den Eigenwert a_n erhält, ist gegeben durch $|\langle \psi_n | a_n \rangle|^2$.

Für den Erwartungswert von \hat{A} folgt somit:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{A} | a_n \rangle \langle a_n | \psi \rangle = \sum_n a_n |\langle a_n | \psi \rangle|^2 \quad (4.69)$$

4.4.2 Kommutierende Observablen

Kommutierende Observablen: Sofern für Operatoren \hat{A} und \hat{B} , die Kommutatoreigenschaft $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gelte, besitzen die zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} gemeinsame Eigenfunktionen. Die Messung einer Observablen beeinflusst somit nicht die Messung der anderen.

Beweis: Sei $|\alpha\rangle$ ein Eigenzustand des Operators \hat{A} mit

$$\hat{A} |\alpha\rangle = \alpha_n |\alpha\rangle \quad (4.70)$$

und gelte $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ (was bedeutet, dass die Reihenfolge keine Rolle spielt, d.h. $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$), dann kann daraus entnommen werden dass

$$\hat{A}\hat{B} |\alpha\rangle = \hat{B}\hat{A} |\alpha\rangle = \alpha_n \hat{B} |\alpha\rangle, \quad (4.71)$$

welches einer Eigenwertgleichung von \hat{A} mit Eigenfunktion $\hat{B} |\alpha\rangle$ und Eigenwert α_n entspricht. \square

4.4.3 Heisenbergsche Unschärferelation

Heisenbergsche Unschärferelation: Seien \hat{A} und \hat{B} zwei Observablen. Für jeden Zustand $|\psi\rangle$ eines physikalischen Systems, müssen die Unschärfen $\Delta\hat{A}$ und $\Delta\hat{B}$ die folgende Ungleichung erfüllen:

$$\Delta\hat{A} \Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|, \quad (4.72)$$

wo der Operator $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ der Kommutator der zwei Observablen ist.

Für den Beweis der Unschärferelation werden wir folgendes Theorem brauchen:

Theorem 4.4.1: Für einen anti-Hermiteschen Operator $\hat{C} = -\hat{C}^\dagger$ sind die Erwartungswerte rein imaginär^a

^aDer Beweis ist trivial. Für einen anti-hermiteschen Operator $\hat{C} = -\hat{C}^\dagger$ folgt: $\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{C}^\dagger | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle$. Die Eigenschaft $z^* = -z$ unter komplexen Zahlen steht bekannterweise dafür, dass die Zahl z rein imaginär ist.

Beweis: Betrachte die simultane Messung zweier nicht-kommutierenden Observablen \hat{A} und \hat{B} an einem Zustand $|\psi\rangle$. Für das Produkt der zwei Varianzen folge mithilfe von (2.128):

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi = \left(\langle \psi | [\hat{A} - \langle A \rangle_\psi]^2 | \psi \rangle \right)^{1/2} \left(\langle \psi | [\hat{B} - \langle B \rangle_\psi]^2 | \psi \rangle \right)^{1/2}. \quad (4.73)$$

Definiert man den Hermiteschen Operator

$$\bar{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \quad \text{und} \quad \bar{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_\psi, \quad (4.74)$$

so lautet das obige Unschärfeprodukt

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi = \left(\langle \psi | \bar{A}^2 | \psi \rangle \right)^{1/2} \left(\langle \psi | \bar{B}^2 | \psi \rangle \right)^{1/2}. \quad (4.75)$$

Zusätzlich gelte die Schwartz'sche Ungleichung (folgt aufgrund der Geometrie der Hilberträume, siehe Abschnitt 2.5.1) $|\langle \psi | \phi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \psi | \psi \rangle$ und für die Zustände $\bar{A}|\psi\rangle$ und $\bar{B}|\psi\rangle$ gelte somit folgendes:

$$\langle \bar{A}\psi | \bar{A}\psi \rangle \langle \bar{B}\psi | \bar{B}\psi \rangle \geq |\langle \bar{A}\psi | \bar{B}\psi \rangle|^2. \quad (4.76)$$

Mithilfe der Hermitezität $\bar{A} = \bar{A}^\dagger$ und $\bar{B} = \bar{B}^\dagger$ erhält man die Ungleichung

$$\langle \psi | \bar{A}^2 | \psi \rangle \langle \psi | \bar{B}^2 | \psi \rangle \geq |\langle \psi | \bar{A}\bar{B} | \psi \rangle|^2. \quad (4.77)$$

Die rechte Seite von (4.75) stimmt mit der Wurzel der linken Seite von (4.77) überein. Kombiniert man diese zwei Ungleichungen erhält man folgende Aussage:

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq |\langle \psi | \bar{A}\bar{B} | \psi \rangle|. \quad (4.78)$$

Das Produkt $\bar{A}\bar{B}$ der rechten Seite, kann mithilfe des Antikommutators

$$\{\bar{A}, \bar{B}\} = \bar{A}\bar{B} + \bar{A}\bar{B} = -\{\bar{B}, \bar{A}\} \quad \text{hermitescher Operator: } \{\bar{A}, \bar{B}\}^\dagger = \{\bar{A}, \bar{B}\} \quad (4.79)$$

und Kommutators

$$[\bar{A}, \bar{B}] = \bar{A}\bar{B} - \bar{B}\bar{A} = -[\bar{B}, \bar{A}]^\dagger \quad \text{antihermitescher Operator: } [\bar{A}, \bar{B}]^\dagger = -[\bar{B}, \bar{A}] \quad (4.80)$$

folgendermassen zerlegt werden:

$$\bar{A}\bar{B} = \frac{1}{2} (\{\bar{A}, \bar{B}\} + [\bar{A}, \bar{B}]) \quad (4.81)$$

und somit lautet der Ausdruck (4.78)

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} \left| \langle \{\bar{A}, \bar{B}\} \rangle + \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|. \quad (4.82)$$

Da die Erwartungswerte von $\{\bar{A}, \bar{B}\}$ und $[\bar{A}, \bar{B}]$ imaginär beziehungsweise reell sind, ist der Term auf der rechten Seite von (4.82) ein Betrag der Summe eines reellen und imaginären Wertes

$$|\langle \{\bar{A}, \bar{B}\} \rangle + \langle [\bar{A}, \bar{B}] \rangle| = \sqrt{\langle \{\bar{A}, \bar{B}\} \rangle^2 + \langle [\bar{A}, \bar{B}] \rangle^2} \quad (4.83)$$

wo wir den Satz von Pythagoras $|x + iy| = \sqrt{x^2 + y^2}$ verwendet haben. Es lässt sich nun leicht überprüfen, dass

$$[\bar{A}, \bar{B}] = [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_\psi] = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (4.84)$$

gelte, da die Mittelwerte $\langle \bar{A} \rangle_\psi$ und $\langle \bar{B} \rangle_\psi$ gewöhnliche Zahlen sind und somit miteinander kommutieren. Mithilfe von (4.83) und (4.84) lässt sich der Ausdruck (4.82) schlussendlich in die gesuchte Form

$$(\Delta \hat{A})_\psi (\Delta \hat{B})_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (4.85)$$

bringen. □

Betrachtet man den Ort- und Impulsoperator

$$\hat{A} = \hat{x} \quad \text{und} \quad \hat{B} = \hat{p} = -i\hbar\nabla \quad \text{mit} \quad [x_i, p_i] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (4.86)$$

dann erhält man die bekannte Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.87)$$

Gauss'sche Wellenpakete haben minimale Unschärfe

Wir erinnern uns an die in Abschnitt (2.3) eingeführten Gauss'schen Wellenpakete

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} - Et)} \quad \text{mit} \quad \varphi(\mathbf{p}) = \sqrt[4]{8\pi d^2} \exp\left(-\frac{1}{\hbar^2}(p - p_0)^2 d^2\right) \quad (4.88)$$

welche folgenden Ortsmittelwert $\langle x \rangle$ und Varianz Δx aufweisen:

$$\langle x \rangle = vt \quad \text{und} \quad \Delta x = d\sqrt{1 + \Delta^2} \quad \text{mit} \quad \Delta = \frac{\hbar t}{2md^2}. \quad (4.89)$$

Um nun den Impulsmittelwert und die Impulsvarianz dieses Gauss'schen Wellenpakets zu bestimmen, erinnere man sich zunächst an das Parsevalsche Theorem und die zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum (2.30) in einer Dimension

$$W(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} |\varphi(p)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{d}{\hbar} \exp(-2(p - p_0)^2 d^2 / \hbar^2). \quad (4.90)$$

Damit folgt für den mittleren Impuls:

$$\langle p \rangle = \int dp W(p) p = \int dp W(p) (p - p_0) + \int dp W(p) p_0 = p_0 \quad (4.91)$$

und für die Varianz

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - p_0)^2 \rangle = \int dp W(p) (p - p_0)^2 = \left(\frac{\hbar}{2d}\right)^2. \quad (4.92)$$

Zusammenfassend ergibt sich somit das zeitabhängige Varianzprodukt (Δ steigt monoton mit der Zeit):

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \Delta^2} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (4.93)$$

und die minimale Unschärfe

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (4.94)$$

tritt bei $t = 0$ auf. Mit zunehmender Zeit verfließt das Wellenpaket dann und das Unschärfeprodukt nimmt zu. Wie wir beim harmonischen Oszillator sehen werden, gibt es einzig dort sogenannte kohärente Zustände, für welche im Laufe der Zeit die Unschärfe des Wellenpakets immer minimal bleibt.

Bemerkung: Alternativ kann man aus dem Minimum der Schwartz'schen Ungleichung eine Differentialgleichung aufstellen. Daraus resultiert folgende Bedingung:

$$\hat{B} |\psi\rangle = i\lambda \hat{A} |\psi\rangle, \quad \text{mit } \lambda \in \mathbb{R} \quad (4.95)$$

und für $\hat{A} = \bar{x}$ und $\hat{B} = \bar{p}$ mit p im Ortsraum, nimmt die Differentialgleichung die Form:

$$\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle \right) \psi = i\lambda (x - \langle x \rangle) \psi \quad (4.96)$$

an. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist das Gauss'sches Wellenpaket der Form (4.88).

4.5 Dynamik der Quantenmechanik

In diesem Abschnitt wollen wir uns nun mit zeitlichen Entwicklung quantenmechanischer Systeme befassen. Insbesondere die dynamische Veränderung von Zuständen und Observablen. Von Bedeutung ist die folgende Aussage:

In der Quantenmechanik betrachtet man die Zeit t als einen Parameter und *nicht* als einen Operator

4.5.1 Energiemessung

Die Zeit ist in der Quantenmechanik somit nicht als Eigenwert einer Observablen zu betrachten, sondern lediglich als ein Parameter. Die Energie-Zeit Unschärferelation

$$\Delta E \Delta t \simeq \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.97)$$

unterscheidet sich somit von der Ort-Impuls Unschärferelation, da dort der Ort und der Impuls als Observablen zu betrachten sind. Der Ausdruck Unschärferelation ist somit in diesem Kontext eine bedauerliche Fehlbezeichnung. Wenn die Zeit keine Observable ist, stellt sich dann Frage warum der Ausdruck $\Delta E \Delta t$ der Unschärferelation ähnelt. Wir wollen zunächst einmal klären, was der Ausdruck in diesem Kontext genau bedeutet. Zur Verdeutlichung nehme man sich das Beispiel einer freien Materiewelle mit Unschärfe Δx . Sei p_0/m die Gruppengeschwindigkeit des Gauss'schen Wellenpakets, so folgt für die Laufzeit über einen Weg Δx

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_0} = \frac{m}{p_0} \Delta x \quad (4.98)$$

und für die Standardabweichung der Energie

$$\Delta E = \frac{p_0 \Delta p}{m}, \quad (4.99)$$

folgendes Unschärfeprodukt:

$$\Delta E \Delta t = \Delta x \Delta p. \quad (4.100)$$



Es soll nochmals betont werden, dass Δt die Beobachtungszeit charakterisiert und nicht die Standardabweichung einer Zeitmessung.

4.5.2 Zeitentwicklungsoperator

Präpariert man einen reinen Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ zum Zeitpunkt $t = 0$, dann lässt sich die zeitliche Entwicklung dieses Zustandes unter der Annahme, dass das System nicht durch weitere Messungen oder anderen Einflüssen gestört wird, eindeutig durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (4.101)$$

bestimmen. Die Anfangsbedingung $|\psi(t_0)\rangle$ legt somit die Lösung eindeutig fest.

Zeitentwicklungsoperator: Unter der Annahme, das System wird nicht gestört, lässt sich der Zusammenhang zwischen einem präparierten Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ und einem Zustand zur späteren Zeit $|\psi(t)\rangle$ durch den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ festlegen. Es gilt

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (4.102)$$

Einige Eigenschaften des Entwicklungsoperators sind:

- $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$
- Für drei Zeiten t_0, t_1 und t_2 gelte:

$$\hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0) \quad (4.103)$$

- Da die Quantenmechanik mit Wahrscheinlichkeiten arbeitet, muss gelten, dass die Norm eines Zustandes zu allen Zeiten erhalten bleiben soll:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (4.104)$$

was voraussetzt, dass der Zeitentwicklungsoperator Operator $\hat{U}(t, t_0)$ *unitär* ist

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0) \quad (4.105)$$

Wir wollen uns jetzt mit der formellen Lösung des Zeitentwicklungsoperators befassen. Dazu bemerke man zunächst, dass der Operator $\hat{U}(t, t_0)$ die Differentialgleichung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \quad (4.106)$$

erfüllt und somit die Dynamik eines geschlossenen Systems vollständig definiert. Man unterscheidet zwischen drei Fällen:

- **Fall 1: Der Hamiltonoperator ist zeitunabhängig.** Darunter versteht man, dass der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit t abhängt. In diesem Fall ist die Lösung zur Gleichung (4.106) wie folgt:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \quad (4.107)$$

- Fall 2: (Hier nicht behandelt, QM2) Der Hamiltonoperator ist zeitabhängig aber die verschiedenen H 's kommutieren untereinander: In diesem Fall erhalten wir

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t')\right). \quad (4.108)$$

- Fall 3: (Hier nicht behandelt, QM2) Die Hamiltonoperatoren H zu verschiedenen Zeiten, kommutieren nicht miteinander: Die formelle Lösung dieses Problems ist die sogenannte *Dyson Serie*, welche folgende Form annimmt:

$$\hat{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \cdots \hat{H}(t_n) \quad (4.109)$$

4.5.3 Zeitentwicklung der Erwartungswerte*

Wir wollen in diesem Abschnitt die Entwicklung des Erwartungswertes einer Observablen \hat{B} betrachten. Sei $|\psi_n(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi_n\rangle$ ein Eigenzustand des Hamiltonoperators (oder einer Observablen \hat{A} , welche mit dem Hamiltonoperator kommutiert und somit die gleichen Eigenfunktionen besitzt), dann ist der Erwartungswert einer Observable \hat{B} in diesen Eigenfunktionen gegeben durch

$$\langle \hat{B} \rangle = \langle \psi_n | \hat{U}^\dagger(t, 0) \cdot \hat{B} \cdot \hat{U}(t, 0) | \psi_n \rangle \quad (4.110)$$

$$= \langle \psi_n | \exp\left(\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \hat{B} \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) | \psi_n \rangle \quad (4.111)$$

$$= \langle \psi_n | \hat{B} | \psi_n \rangle. \quad (4.112)$$

Wie erwartet, ist der Erwartungswert einer Observable in einem Energieeigenzustand *zeitunabhängig*. Dies erklärt auch, warum man sie oftmals als stationäre Zustände bezeichnet.

Interessanter ist die Situation, wenn man den Erwartungswert der Observable \hat{B} in einem nicht-stationären Zustand evaluiert. Als Beispiel für solch einen Zustand, betrachten wir eine Superposition der Energieeigenzustände. Sei der Zustand zur Zeit $t = 0$ durch folgende Linearkombination gegeben:

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle, \quad (4.113)$$

dann lautet der Zustand zur Zeit t

$$|\alpha, t\rangle = \sum_n c_n \hat{U}(t, 0) |\psi_n\rangle \quad (4.114)$$

und für den Erwartungswert im Zustand $|\alpha, t\rangle$ folgt:

$$\langle \hat{B} \rangle = \left[\sum_n c_n^* \langle \psi_n | \exp\left(\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \right] \cdot \hat{B} \cdot \left[\sum_m c_m \exp\left(\frac{-iE_m t}{\hbar}\right) | \psi_m \rangle \right] \quad (4.115)$$

$$= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{B} | \psi_m \rangle \exp\left[-\frac{i(E_m - E_n)t}{\hbar}\right]. \quad (4.116)$$

Aus (4.116) ist ersichtlich, dass der Erwartungswert zeitlich mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{(E_m - E_n)}{\hbar} \quad (4.117)$$

oszilliert. Diese Bedingung geht auf Niels Bohr zurück und wird deshalb Bohr's Frequenzbedingung genannt.

4.5.4 Zeitevolution in vorgegebener Basis*

Mithilfe des Einfügen zweier Identitätsoperatoren der Energieeigenfunktionen $|n\rangle$ und $|m\rangle$, lässt sich der Zeitevolutionsoperator in folgende Form bringen:

$$\hat{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \sum_n \sum_m |m\rangle \langle m| \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) |n\rangle \langle n| \quad (4.118)$$

$$= \sum_n |n\rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \langle n|. \quad (4.119)$$

Sei das System zur Zeit $t = 0$ in einem Energieeigenzustand $|n\rangle$, dann folgt für den Zustand zur späteren Zeit t :

$$|\psi(t)\rangle = |n\rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right). \quad (4.120)$$

Ist man somit in einem Eigenzustand des Hamiltonoperators, so bleibt man zu allen Zeiten in diesem Zustand, wobei sich nur die Phase $\exp(-iE_n t/\hbar)$ mit der Zeit verändert.

Sei der Zustand zur Zeit $t = 0$ nun in einer Superposition von Energieeigenzuständen

$$|\psi(t=0)\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad (4.121)$$

wo wir an der zweiten Stelle den Identitätsoperator $\hat{1} = \sum_n |n\rangle \langle n|$ eingefügt haben, dann lautet der Zustand zu einem späteren Zeitpunkt t wie folgt:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) |\psi(0)\rangle = \sum_n |n\rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \underbrace{\langle n|\psi(0)\rangle}_{c_n(t=0)}. \quad (4.122)$$

Aus der obigen Gleichung ist dann direkt ersichtlich, dass sich der Entwicklungskoeffizient folgendermassen zeitlich entwickelt:

$$c_n(t) = c_n(0) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad (4.123)$$

Für einen zeitabhängigen Zustandsvektor in einem Hilbertraum \mathcal{H} mit N Zuständen folgt somit:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n(t) |n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n(t) = \langle n|\psi(t)\rangle \quad (4.124)$$

und die zeitabhängige Schrödingergleichung nimmt folgende Form an:

$$i\hbar \sum_{n=1}^N \frac{dc_n(t)}{dt} |n\rangle = \sum_n c_n(t) \hat{H} |n\rangle. \quad (4.125)$$

Wirkt man mit $\langle m|$ auf diese Gleichung, so ergibt sich

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = \sum_{n=1}^N H_{mn} c_n(t) \quad \text{mit} \quad H_{mn} = \langle m|\hat{H}|n\rangle. \quad (4.126)$$

Fasst man die Entwicklungskoeffizienten zu einem Spaltenvektor \mathbf{c} und die Matrixelemente H_{mn} zu einer Energie Matrix zusammen

$$\mathbf{c}(t) = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_N(t) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix}, \quad (4.127)$$

dann lässt sich Gleichung (4.126) in eine Matrixdifferentialgleichung umformen

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{c}(t) = \mathbf{H} \mathbf{c}(t) \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}^\dagger = \mathbf{H}, \quad (4.128)$$

welches die allgemeine Lösung

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{U}(t) \mathbf{c}(0) \quad \text{mit} \quad \mathbf{U}(t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \quad (4.129)$$

besitzt. Der Zeitevolutionsoperator entspricht somit einem Matrixexponential und kann dementsprechend durch folgende absolut konvergente Potenzreihe:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(\frac{t\mathbf{H}}{i\hbar} \right)^k \quad (4.130)$$

dargestellt werden. Im Allgemeinen ist es nicht machbar, eine geschlossene Form für solch ein Matrixexponential zu finden. Für ein System mit einer geringen Anzahl an Zuständen ist es in manchen Fällen jedoch möglich, dieses Exponential exakt zu berechnen.

Matrixexponential für zwei Zustände

Besonders wichtig sind Quantensysteme mit zwei Zuständen, für welche die resultierende zweidimensionale Energiematrix \mathbf{A} gemäss

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \text{Sp}(\mathbf{A}) \mathbf{I} + \mathbf{K} \quad \text{mit} \quad \text{Sp}(\mathbf{K}) = 0, \quad (4.131)$$

in ein Vielfaches der Einheitsmatrix und einem spurfreien Anteil zerlegt werden kann. Definiert man die Grösse $\mathcal{D} = \sqrt{\det(\mathbf{K})}$, dann folgt für das Matrixexponential mit (4.131) folgender Ausdruck:

$$e^{\mathbf{A}} = \exp\left(\frac{\text{Sp}(\mathbf{A})}{2}\right) \exp(\mathbf{K}) \quad \text{mit} \quad \exp(\mathbf{K}) = \cos(\mathcal{D}) \mathbf{I} + \frac{\sin(\mathcal{D})}{\sqrt{\mathcal{D}}} \mathbf{K}. \quad (4.132)$$

Zeitentwicklung in der Energiedarstellung

Um die Matrix \mathbf{H} in Diagonalform zu bringen, müssen wir lediglich die orthonormierten Eigenvektoren $|\psi_n\rangle$ des Hamiltonoperators \hat{H} als Basis des Hilbertraumes \mathcal{H} verwenden. Für die Matrixelemente folge dementsprechend

$$H_{mn} = \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_n \rangle = E_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = E_n \delta_{mn}, \quad (4.133)$$

und die Gleichung (4.126) lässt sich in eine entkoppelte Differentialgleichung der Form $i\hbar \dot{c}_n = E_n c_n$ vereinfachen. Man erhält somit die triviale exponentielle Zeitabhängigkeit $c_n(t) \propto \exp(-iE_n t/\hbar)$ für die Entwicklungskoeffizienten und es lässt sich leicht überprüfen, dass daraus folgendes für (4.126) resultiert:

Zeitentwicklung in Energiedarstellung: Für die Anfangsbedingung

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |\psi_n\rangle, \quad (4.134)$$

ist die Lösung der Differentialgleichung (4.126) zur Zeit t in der Energiedarstellung gegeben durch den Ausdruck:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} c_n(t_0) |\psi_n\rangle \quad (4.135)$$

Hier wurde implizit angenommen, dass \hat{H} nicht zeitabhängig ist.

4.5.5 Rabi-Oszillationen: Zeitabhängiges Zwei-Zustand System

Genaue Lösungen für zeitabhängige Potentiale treten sehr selten auf. Das Zwei-Niveau System, welches wir in diesem Abschnitt betrachten werden, spielt bei der Behandlung von Lasern eine wichtige Rolle und wird sich exakt lösbar erweisen.

Dazu betrachte man ein Quantenmechanisches System mit einem zweidimensionalen Zustandsraum \mathcal{H} . Als Basis wählen wir die Eigenzustände $|\psi_1\rangle = |1\rangle$ und $|\psi_2\rangle = |2\rangle$ des Hamiltonoperators \hat{H}_0 mit den Eigenwerten E_1 und $E_2 \geq E_1$. In der Energieeigenbasis nimmt aufgrund der Bedingung $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$ mit $i, j = 1, 2$, der Hamiltonoperator die Diagonalform

$$\mathbf{H}_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (4.136)$$

an. Die resonante Eigenfrequenz des Systems (die Energie die es braucht von dem Grundzustand $|1\rangle$ zu $|2\rangle$ zu gelangen) auf ist durch die Differenz der Energien definiert

$$\omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \geq 0 \quad (4.137)$$

Wir wollen jetzt zusätzlich eine (externe) zeitunabhängige Störung \hat{V} betrachten, welche Übergänge zwischen den beiden Eigenzuständen $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ erzeugt. Die resultierenden Eigenzustände und Eigenwerte des gesamten Hamiltonoperators

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (4.138)$$

kennzeichnen wir mit $|\pm\rangle$ und E_{\pm} .

Bemerkung: Es soll angemerkt sein, dass die Energieeigenzustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$, keine Energieeigenzustände des Hamiltonoperators (4.138) sind.

In der ungestörten Basis der Energieeigenfunktionen $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$ lässt sich der Übergang zwischen den Eigenzuständen, mithilfe der Einführung von Nebendiagonalelementen des Hamiltonoperators \hat{H} , induzieren¹. Dementsprechend hat der Operator (4.138) in dieser Basis die Form

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \rho \\ \rho^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.139)$$

Nach den Betrachtungen der vorherigen Abschnitte erweist es sich als hilfreich, die Zerlegung (4.131) für den Operator \hat{H} zu verwenden

$$\mathbf{H} = \bar{E}\mathbf{I} + \Delta\mathbf{H} \quad \text{mit} \quad \Delta\mathbf{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & \rho \\ \rho^* & \omega_0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{E} = \frac{\text{Sp}(\mathbf{H})}{2} = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad (4.140)$$

¹Um zu sehen, dass diese Diagonalelemente null sind betrachte zum Beispiel den in der Quantenoptik häufig verwendeten Wechselwirkungshamiltonian $\hat{H}_{AL} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t)$ mit $\mathbf{d} = q\hat{\mathbf{x}}$. Dort habe man $\langle 1|\mathbf{d}|1\rangle = q \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(\mathbf{x})\hat{\mathbf{x}}\psi_1^*(\mathbf{x})$. Aufgrund der Parität der Wellenfunktion ($\psi(\mathbf{x})\psi^*(\mathbf{x})$ ist immer gerade (da gerade*gerade = gerade und ungerade*ungerade = gerade ergeben) lässt sich sehen, dass das Produkt $\hat{\mathbf{x}}\psi_1(\mathbf{x})\psi_1^*(\mathbf{x})$ ungerade ist und ein Integral einer ungeraden Funktion über den gesamten Raum bekannterweise null ist

Es lässt sich leicht nachrechnen, dass die Matrix \mathbf{H} folgende Eigenwerte hat:

$$E_{\pm} = \bar{E} \pm \frac{\hbar}{2}\Omega, \quad \text{mit} \quad \Omega = \sqrt{\omega_0^2 + |\rho|^2} \geq \omega_0. \quad (4.141)$$

Verwendet man (4.132) und (4.140), dann folgt für den Zeitentwicklungsoperator:

$$\mathbf{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(-\frac{i\bar{E}t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\Delta\mathbf{H}t}{\hbar}\right). \quad (4.142)$$

Ein Vergleich mit (4.132) folgert, dass wir die Variable \mathbf{K} folgendermassen definieren sollen:

$$\mathbf{K} = \frac{\Delta\mathbf{H}t}{i\hbar} \quad (4.143)$$

woraus folgt, dass für $\mathcal{D} = \sqrt{\det(\mathbf{K})}$ wir den Ausdruck

$$\mathcal{D} = \sqrt{\det\left(\frac{\Delta\mathbf{H}t}{i\hbar}\right)} = \frac{\Omega t}{2} \geq 0 \quad (4.144)$$

erhalten. Die Zeitentwicklung des Systems mit dem Hamiltonian \hat{H} lässt sich somit durch den Zeitentwicklungsoperator

$$\mathbf{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i\bar{E}t}{\hbar}\right) \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \mathbf{I} - 2i \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \frac{\Delta\mathbf{H}}{\hbar\Omega} \right] \quad (4.145)$$

beschreiben.

Betrachte zunächst die *Anfangsbedingung*

$$c_1(t=0) = 0 \quad \text{und} \quad c_2(t=0) = 1. \quad (4.146)$$

Diese Anfangsbedingung ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass das System im angeregten Zustand $|\psi_2\rangle$ mit Energie $E_2 > E_1$ des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 präpariert sei. Mit dieser Anfangsbedingung erhält man als Lösung der Differentialgleichung (4.129) die folgenden zwei zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten

$$c_1(t) = \frac{\rho}{i\Omega} \exp\left(-\frac{i\bar{E}t}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \quad \text{und} \quad c_2(t) = \exp\left(-\frac{i\bar{E}t}{\hbar}\right) \left[\cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\frac{\omega_0}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right]. \quad (4.147)$$

Die Wahrscheinlichkeit das System im Grundzustand $|\psi_1\rangle$ anzutreffen ist somit durch den Ausdruck

$$P_1(t) = |c_1(t)|^2 = \frac{|\rho|^2}{\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t)) \quad (4.148)$$

gegeben. Hingegen lässt sich die Wahrscheinlichkeit das System zum Zeitpunkt t in dem angeregten Zustand von \hat{H}_0 zu finden, mithilfe von

$$P_2(t) = |c_2(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\Omega^2}\right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\Omega^2}\right) \cos(\Omega t) \quad (4.149)$$

berechnen. Es soll angemerkt sein, dass die Übergänge zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ nur möglich sind, weil diese keine Eigenzustände des gestörten Hamiltonoperators \hat{H} sind.

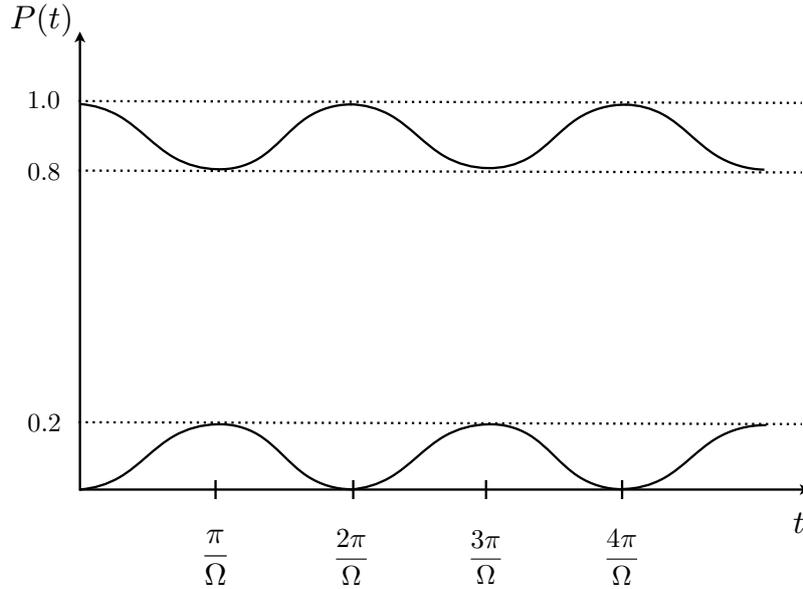


Abbildung 4.1: Der Wahrscheinlichkeitsverlauf als Funktion der Zeit der zwei Energieeigenzustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ mit $|\rho|^2/\Omega^2 = 0.2$ und $\omega_0^2/\Omega^2 = 0.8$

4.5.6 Bilder der Quantenmechanik

Obwohl es nie explizit erwähnt wurde, haben wir in unserer bisherigen Behandlung der Quantenmechanik ausschliesslich im sogenannten Schrödingerbild gearbeitet. Wir haben gezeigt, dass der Zustand $|\psi(t)\rangle$ des Systems zur Zeit t mithilfe des Zeitentwicklungsoperators \hat{U} bestimmt werden kann:

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S. \quad (4.150)$$

Daraus liess sich entnehmen, dass die gesamte Information über die Zeitentwicklung eines Systems in den Kets enthalten ist und man die Operatoren \hat{H}, \hat{p}, \dots als zeitunabhängig anzusehen hat. Im Schrödingerbild hatten wir somit immer Ausdrücke für die Erwartungswerte, welche folgende Form annahmen:

$$\langle \hat{A} \rangle_S = \langle \psi(t) | \hat{A}_S | \psi(t) \rangle. \quad (4.151)$$

Es gibt jedoch auch andere, äquivalente Beschreibungen der Quantenmechanik. Besonders relevant ist das Heisenbergbild, in dem man zeitabhängige Operatoren und zeitunabhängige Zustände betrachtet.

Heisenbergbild

Der Zusammenhang zwischen Heisenbergbild und Schrödingerbild lässt sich etablieren, indem man den Erwartungswert (4.151) betrachtet. Mithilfe von (4.150) und der Eigenschaft $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ lässt sich der Erwartungswert folgendermassen umschreiben:

$$\langle \hat{A} \rangle_H = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^{-1}(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{A}_H(t) | \psi(t_0) \rangle, \quad (4.152)$$

wo wir im zweiten Schritt den Heisenberg Operator $A_H(t) = U^{-1}(t, t_0) A_S U(t, t_0)$ definiert haben. Die gesamte dynamische Information der Zustände $|\psi(t)\rangle_S$ wurde somit auf den Operator A_H übertragen. Der resultierende zeitunabhängige Zustandsvektor $|\psi(t_0)\rangle_H$ ist dem Anfangszustand $|\psi(t_0)\rangle_S$ im Schrödingerbild äquivalent. Es gelte somit

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S \quad \text{beziehungsweise} \quad |\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_H. \quad (4.153)$$

Aus der rechten Beziehung folgt direkt, dass ein *Zustand im Heisenbergbild* folgendermassen aus dem Schrödingerbild konstruiert werden kann:

$$|\psi(t_0)\rangle_H = U^{-1}(t, t_0) |\psi(t)\rangle_S = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) |\psi(t)\rangle_S \quad (4.154)$$

und für die Operatoren existiert folgende Beziehung:

$$\hat{A}_H(t) = \exp\left(i\hat{H}t/\hbar\right) \hat{A} \exp\left(-i\hat{H}t/\hbar\right). \quad (4.155)$$

Analog zur Gleichung (2.13.1), folgt für die Zeitableitung des Heisenbergoperators der Ausdruck:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} \hat{A}_H - \hat{A}_H \hat{H} \right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \frac{\partial A_S}{\partial t} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right). \quad (4.156)$$

Mithilfe von

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \left(\frac{d}{dt} \hat{A}(x_S, p_S, t) \right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) = \frac{d}{dt} \hat{A}(x_H(t), p_H(t), t) = \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} \quad (4.157)$$

erhält man dann die *Heisenberggleichung*

$$i\hbar dt A_H(t) = [A_H(t), H_H(t)] + i\hbar \left(\frac{d}{dt} A_H(t) \right), \quad (4.158)$$

welche alle Operatoren im Heisenbergbild erfüllen. Es sei angemerkt, dass die Heisenberggleichung der Bewegungsgleichung (2.136) ähnelt.

	Schrödinger Bild	Heisenbergbild
Zustand (Ket)	Zustand ist zeitabhängig Entwicklung bestimmt durch \hat{H}	Zustände sind zeitunabhängig
Observable	Observablen sind zeitunabhängig	Observablen sind zeitabhängig Entwicklung bestimmt durch \hat{H}

Tabelle 4.3: Vergleich Schrödinger- und Heisenbergbild

Beispiel: Wir betrachten den Heisenberg Hamiltonian

$$\hat{H}_H = \frac{\hat{p}_H^2}{2m} + V(x_H) \quad \text{mit } p_x, x_H \text{ Operatoren.} \quad (4.159)$$

Die Bewegungsgleichungen lauten in diesem Fall

$$\dot{x}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_H, \hat{x}_H] = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{2\hat{p}_H}{2m} [\hat{p}_H, \hat{x}_H] \right) = \frac{\hat{p}_H}{m} \quad (4.160)$$

$$\dot{p}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_H, \hat{p}_H] = -\frac{\partial V}{\partial x_H} \quad (4.161)$$

und zeigen gewisse Ähnlichkeiten in ihrer Struktur mit den klassischen Hamiltongleichungen

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}, \quad \frac{d\mathbf{q}}{dt} = +\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}. \quad (4.162)$$

Wechselwirkungsbild*

Das dritte Bild, welches wir in dieser Vorlesung nicht weiter behandeln werden (sondern erst in QM2), ist das sogenannte Wechselwirkungsbild (oder Diracbild). Dort werden Operatoren und Zustände beide als zeitabhängig betrachtet und erweist sich bei der Beschreibung von Systemen mit einer zeitabhängigen Störung $V(t)$ als besonders nützlich.

4.6 Tensorprodukt in der Quantenmechanik

Tensorprodukte werden in der Quantenmechanik zur Beschreibung zusammengesetzter Systeme verwendet. Betrachte man zum Beispiel zwei (nicht-identische) Teilchen in den Zuständen $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1$ und $|\phi\rangle \in \mathcal{H}_2$, dann lässt sich der zusammengesetzte Zustand mithilfe von $|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$ beschreiben.

Bemerkung: Die folgenden Notationen für das Tensorprodukt sind äquivalent

$$|\psi\rangle |\phi\rangle, \quad |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle, \quad |\psi\phi\rangle \quad |\psi, \phi\rangle \quad (4.163)$$

Der zusammengesetzte Hilbertraum \mathcal{H} , welcher durch das Tensorprodukt $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ der zwei Hilberträume \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 gebildet wird, besteht aus allen möglichen Paaren an Vektoren $|\varphi\rangle^{(1)} \in \mathcal{H}_1$ und $|\psi\rangle^{(2)} \in \mathcal{H}_2$. Das tensorielle Produkt der beiden Vektoren $|\varphi\rangle^{(1)}$ und $|\psi\rangle^{(2)}$ besitzt folgende Eigenschaften für beliebige komplexe Zahlen $\lambda, \mu \in \mathbb{C}$:

$$\left[\lambda |\varphi\rangle^{(1)} \right] \otimes |\psi\rangle^{(2)} = \lambda \left[|\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)} \right] \quad (4.164)$$

$$|\varphi\rangle^{(1)} \otimes \left[\mu |\psi\rangle^{(2)} \right] = \mu \left[|\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)} \right] \quad (4.165)$$

$$|\varphi\rangle^{(1)} \otimes \left[|\psi_1\rangle^{(2)} + |\psi_2\rangle^{(2)} \right] = |\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi_1\rangle^{(2)} + |\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi_2\rangle^{(2)} \quad (4.166)$$

$$\left[|\varphi_1\rangle^{(1)} + |\varphi_2\rangle^{(1)} \right] \otimes |\psi\rangle^{(2)} = |\varphi_1\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)} + |\varphi_2\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)} \quad (4.167)$$

Sei $\mathcal{B}_1 = \{|e_1\rangle^{(1)}, \dots, |e_r\rangle^{(1)}\}$ eine Basis für den Hilbertraum \mathcal{H}_1 und $\mathcal{B}_2 = \{|e_1\rangle^{(2)}, \dots, |e_s\rangle^{(2)}\}$ eine Basis für \mathcal{H}_2 , so bildet die Menge der Vektoren $\mathcal{B} = \{|e_i\rangle^{(1)} \otimes |e_j\rangle^{(2)} \mid i = 1, \dots, r; j = 1, \dots, s\}$ eine Basis des gesamten Hilbertraum \mathcal{H} .

Vektoren im Tensorprodukt

Zerlegt man die Zustände $|\psi\rangle^{(2)}$ und $|\varphi\rangle^{(1)}$ in der Basis \mathcal{B}_2 , beziehungsweise \mathcal{B}_1

$$|\psi\rangle^{(2)} = \sum_{i=1}^s a_i |e_i\rangle^{(2)} \quad \text{und} \quad |\varphi\rangle^{(1)} = \sum_{j=1}^r b_j |e_j\rangle^{(1)}, \quad (4.168)$$

dann lässt sich der Zustand $|\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)}$ in der zusammengesetzten Basis \mathcal{B} folgendermassen ausdrücken:

$$|\varphi\rangle^{(1)} \otimes |\psi\rangle^{(2)} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^r a_i b_j |e_i\rangle^{(1)} \otimes |e_j\rangle^{(2)}.$$

Für das Skalarprodukt zweier Vektoren in einem Tensorprodukt erhalten wir dementsprechend

$$\langle \psi_1 \otimes \varphi_1 | \psi_2 \otimes \varphi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \varphi_1 \rangle \cdot \langle \psi_2 | \varphi_2 \rangle. \quad (4.169)$$

Harmonischer Oszillator

Viele Potentiale lassen sich lokal in der Umgebung eines Minimums durch ein Potential der Form $V(x) \propto kx^2$ beschreiben. Zum Beispiel eignet sich solch ein Potential zur Beschreibung von Atomen in einem Gitter. Aus der Klassischen Mechanik, ist uns bekannt, dass solch eine Potentialfunktion durch eine lineare Rückstellkraft $F = -kx$ hervorgerufen wird, denn $V = -\int F dx = \int kx dx$. Die Proportionalitätskonstante k ist in diesem Kontext die sogenannte Federkonstante, welche mit der Masse und der Kreisfrequenz der Schwingung folgendermassen in Beziehung steht: $k = m\omega^2$. Unter solch einer Rückstellkraft vollzieht das Teilchen eine harmonische Schwingung und man spricht deshalb von einem Oszillatorpotential. Wir wollen uns zunächst mit den eindimensionalen harmonischen Oszillator beschäftigen. Der mehrdimensionale Oszillator wird dann im Abschnitt (5.5) behandelt.

Der Hamiltonoperator für den eindimensionalen Harmonischen Oszillator mit Masse m und Eigenfrequenz ω lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2. \quad (5.1)$$

Da der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, kann man wie üblich den zeitabhängigen Teil mithilfe von $\psi(t, x) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$ vom ortsabhängigen Teil abspalten. Der ortsabhängige Anteil erfüllt dann die stationäre Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (5.2)$$

5.1 Algebraische Bestimmung des Spektrums

In diesem Abschnitt wollen wir eine Methode zur algebraischen Lösung des Eigenwertproblems (5.1) betrachten. Diese Lösung beruht auf sogenannten Auf- und Absteigeoperatoren, welche in vielen Bereichen der theoretischen Physik im späteren Studium erneut auftreten werden. Besonders erwähnenswert ist die Anwendung dieser Methode bei der Feldquantisierung. Die zwei dimensionslosen Grössen, der *Absteigeoperator* \hat{a} und sein Adjungiertes, der *Aufsteigeoperator* \hat{a}^\dagger , lassen sich für den Harmonischen Oszillator mithilfe einer geeigneten Linearkombinationen der Orts- und Impulsoperatoren definieren

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) \quad \text{und} \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right).$$

(5.3)

Bemerkung: Für algebraische Umformungen ist es angebracht, einfachheitshalber folgende Form

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{x} \quad \text{und} \quad \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (5.4)$$

für unseren Orts- und Impulsoperator zu verwenden. Mit diesen Ausdrücken nehmen die Auf- und Absteigeoperatoren folgende kompakte Form an:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{P}) \quad \text{und} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{P}), \quad (5.5)$$

was umgeformt zu

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad \text{und} \quad \hat{P} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (5.6)$$

führt. Die Kommutatorenrelationen zwischen diesen neuen Variablen lauten dann

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i, \quad \text{und} \quad [\hat{X}, \hat{X}] = [\hat{P}, \hat{P}] = 0 \quad (5.7)$$

und der Hamiltonoperator (5.1) lässt sich in folgende Form bringen:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hbar\omega \left(\frac{\hat{p}^2}{m\hbar\omega} + \frac{m\omega}{\hbar} \hat{x}^2 \right) = \frac{1}{2} \hbar\omega (\hat{X}^2 + \hat{P}^2). \quad (5.8)$$

Die Operatoren \hat{x} und \hat{p} lassen sich nun bezüglich der Ausdrücke (5.3), in die folgende Form bringen:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad \text{und} \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (5.9)$$

A Es soll angemerkt sein, dass die Auf- und Absteigeoperatoren (5.3) aufgrund des Faktors i nicht hermitesch sind, obwohl die Orts- und Impulsoperatoren (5.9) bzw. (5.6) immer noch, wie erwartet, hermitesch sind.

Die Auf- und Absteigeoperatoren erfüllen folgende Kommutatoreigenschaften:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad \text{und} \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0. \quad (5.10)$$

Beweis: Übersichtshalber verwenden wir die Darstellung (5.5). Für den ersten Kommutator erhalten wir

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} [\hat{X} + i\hat{P}, \hat{X} - i\hat{P}] = \frac{i}{2} \underbrace{[\hat{P}, \hat{X}]}_{=-i} - \frac{i}{2} \underbrace{[\hat{X}, \hat{P}]}_{=i} = 1, \quad (5.11)$$

wo wir im letzten Schritt (5.7) verwendet haben. Diese Kommutatoreigenschaft lässt sich auch direkt aus $[x, p] = i\hbar$ herleiten. Die verbleibenden Kommutatoren $[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]$ lassen sich in analoger Weise zeigen. \square

Wir betrachten zunächst das Produkt $\hat{a}^\dagger \hat{a}$:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} (\hat{X} - i\hat{P})(\hat{X} + i\hat{P}) \quad (5.12)$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2 + i\hat{X}\hat{P} - i\hat{P}\hat{X}) \quad (5.13)$$

$$= \frac{1}{2} (\hat{X}^2 + \hat{P}^2 - 1), \quad (5.14)$$

wo im letzten Schritt $i\hat{X}\hat{P} - i\hat{P}\hat{X} = i[\hat{X}, \hat{P}] = -1$ verwendet wurde. Ein Vergleich mit (5.8) liefert uns den Zusammenhang

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}, \quad (5.15)$$

was umgeformt nach dem Hamiltonoperator, uns einen Ausdruck in Abhängigkeit des Besetzungszahloperators $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ liefert

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.16)$$

5.1.1 Besetzungszahldarstellung

Die Bestimmung des Spektrums gelingt nun, wenn man beachtet, dass man aufgrund von (5.16) das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators $\hat{H}|\psi_\nu\rangle = E_\nu|\psi_\nu\rangle$ durch die Eigenwertgleichung des Besetzungszahloperators \hat{N} ersetzt werden kann:

$$\hat{N}|\nu\rangle = \nu|\nu\rangle, \quad (5.17)$$

wo wir eine verkürzte Schreibweise $|\nu\rangle = |\psi_\nu\rangle$ eingeführt haben. Ein solcher Zustand wird Besetzungszahlzustand, beziehungsweise Fock-Zustand genannt, weil er die Information der Anzahl vorhandenen Quanten ν im Oszillator ausdrückt. Die Eigenfunktion $|\nu\rangle$ von \hat{N} sind somit auch Eigenfunktionen von \hat{H} und es folgt:

$$\text{Spektrum von } \hat{H} = \text{Spektrum von } \hat{N} \quad (5.18)$$

Sei die Eigenwertgleichung (5.17) für den Eigenzustand $|\nu\rangle$ gelöst, so lässt sich der Eigenwert E_ν mithilfe von (5.16) und (5.17) anhand der Eigenwertgleichung direkt ablesen

$$\hat{H}|\nu\rangle = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\nu\rangle \Rightarrow E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (5.19)$$

und das Eigenwertproblem zweier Operatoren wurde auf ein Eigenwertproblem eines Operators, des Besetzungszahloperators, reduziert. Dieses Eigenwertproblem ist einfacher zu lösen als das Eigenwertproblem für die Kombination der zwei Operatoren \hat{x} und \hat{p} . Um nun das Eigenwertproblem (5.17) algebraisch anhand der Auf- und Absteigeoperatoren zu lösen, berechnen wir zunächst die folgenden Kommutatoren:

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger \quad (5.20)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}] + [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a} \quad (5.21)$$

Wir können nun zeigen, dass $\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$ und $\hat{a}|\nu\rangle$ neue Eigenvektoren zu \hat{N} mit Eigenwerten $\nu + 1$ beziehungsweise $\nu - 1$ bilden. Betrachte hierzu

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = (\hat{a}^\dagger + [\hat{N}, \hat{a}^\dagger])|\nu\rangle = \hat{a}^\dagger\nu|\nu\rangle + \hat{a}^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)\hat{a}^\dagger|\nu\rangle \quad (5.22)$$

$$\hat{N}\hat{a}|\nu\rangle = (\hat{a}\hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}]|\nu\rangle) = \hat{a}\nu|\nu\rangle - \hat{a}|\nu\rangle = (\nu - 1)\hat{a}|\nu\rangle. \quad (5.23)$$

Wir erkennen, dass $\hat{a}^\dagger|\nu\rangle$ eine um eins grössere Besetzungszahl ν und $\hat{a}|\nu\rangle$ eine um eine kleinere Besetzungszahl ν besitzt. Die Eigenschaft, dass die Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} den Eigenwert ν eines Eigenzustandes $|\nu\rangle$ um 1 erhöhen oder erniedrigen, verleiht den Operatoren deshalb den Namen Aufsteige- (oder Erzeugungs-) und Absteigeoperator (oder Vernichtungsoperator). Wie es aus der Graphik 5.1 ersichtlich ist, lässt sich die Wirkung dieser Operatoren mithilfe einer Leiter visualisieren.

Mithilfe von:

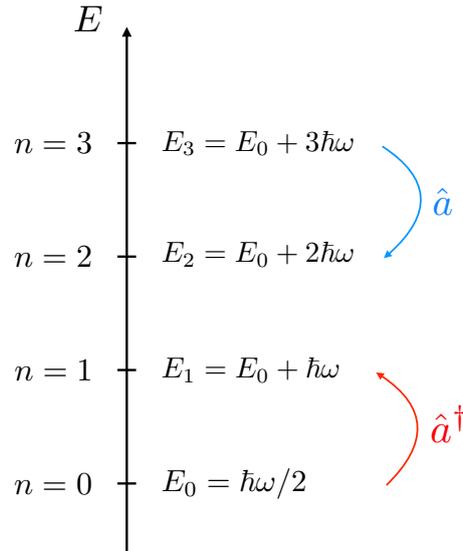


Abbildung 5.1: Das sukzessive Anwenden von \hat{a}^\dagger entspricht dem 'Hinaufklettern' der Leiter, wo wir aufgrund von (5.19) bei jeder Leiterstufe eine Energie von $\hbar\omega$ gewinnen und die Besetzungszahl um eins erhöhen. Der Absteigeoperator \hat{a} hingegen erniedrigt die Besetzungszahl um eins und entnimmt dem System die quantisierte Energie $\hbar\omega$.

Theorem 5.1.2: Die Eigenwerte ν des Operators \hat{N} sind positiv oder null.

Beweis: Multipliziert man (5.17) von links mit einem Bra $\langle\nu|$ erhält man

$$\nu \langle\nu|\nu\rangle = \langle\nu|\hat{N}|\nu\rangle = \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu\rangle = \langle\hat{a}\nu|\hat{a}\nu\rangle = \|\hat{a}|\nu\rangle\|^2 \geq 0 \quad (5.24)$$

Da $\langle\nu|\nu\rangle \geq 0$, erhalten wir somit $\nu \geq 0$. \square

ist die kleinstmögliche Besetzungszahl ν dementsprechend null. Für den Eigenzustand $|0\rangle$, muss dann gelten, dass die Anwendung des Absteigeoperators, zur folgenden *Abbruchbedingung* führt:

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (5.25)$$

Das daraus $\nu_0 = 0$ folgt, lässt sich folgendermassen zeigen:

$$0 = \|\hat{a}|0\rangle\|^2 = \langle 0|\hat{a}^\dagger\hat{a}|0\rangle = \langle 0|\hat{N}|0\rangle = \nu_0. \quad (5.26)$$

Eigenfunktion des Grundzustandes $\psi_0(x)$ im Ortsraum

Um die Eigenfunktion $\psi_0(x)$ des Grundzustandes im Ortsraum zu erhalten, vollzieht man eine Projektion der Besetzungszahldarstellung auf den Ortsraum mithilfe von $\langle x|\psi_0\rangle = \psi_0(x)$. Da der Impulsoperator im Ortsraum einem Differentialoperator entspricht, führt die Abbruchbedingung (5.25) zur folgenden Differentialgleichung:

$$\hat{a}\langle x|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\omega m\hbar}} \left(\omega m x + \hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x|0\rangle = 0 \quad (5.27)$$

Definiert man die charakteristische Länge $x_0 = \sqrt{\hbar/\omega m}$ und verwendet das totale Differential, lässt sich (5.27) in eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung umschreiben

$$\left(\frac{x}{x_0^2} + \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0. \quad (5.28)$$

Diese Art von Differentialgleichungen besitzen bekannterweise nur eine lineare unabhängige Lösung. In unserem Fall erweist es sich als eine *Gauss'sche Normalverteilung*

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi x_0^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right). \quad (5.29)$$

Wie wir sehen werden, lassen sich alle höheren Zustände anhand sukzessiver Anwendung des Operators \hat{a}^\dagger auf den Grundzustand erhalten und es folgt folgende Aussage:

Theorem 5.1.3: Der Grundzustand und alle höheren Zustände, sowie deren Eigenwerte, sind nicht entartet.

Höhere Zustände

Um eine vollständig orthonormierte Eigenbasis zu konstruieren, sollen die Norm der Eigenvektoren $\hat{a}|\nu\rangle \propto |\nu-1\rangle$ und $\hat{a}^\dagger|\nu\rangle \propto |\nu+1\rangle$ berechnet werden:

$$\|\hat{a}|\nu\rangle\|^2 = \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu\rangle = \langle\nu|\hat{N}|\nu\rangle = n \quad (5.30)$$

$$\|\hat{a}^\dagger|\nu\rangle\|^2 = \langle\nu|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu\rangle = \langle\nu|[\hat{a},\hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger\hat{a}|\nu\rangle = \nu + 1 \quad (5.31)$$

Für die auf eins normierten Zustände erhalten wir somit folgende rekursive Beziehungen zwischen den Eigenzuständen:

$$|\nu+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu+1}}\hat{a}^\dagger|\nu\rangle \quad \text{und} \quad |\nu-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu}}\hat{a}|\nu\rangle \quad (5.32)$$

Mithilfe sukzessiven Anwenden des Aufsteigeoperators \hat{a}^\dagger und (5.32), lassen sich alle angeregte Eigenzustände des Besetzungszahloperators anhand des Grundzustandes $|0\rangle$ konstruieren:

$$|\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu}}\hat{a}^\dagger|\nu-1\rangle = \dots = \frac{(\hat{a}^\dagger)^\nu}{\sqrt{\nu!}}|0\rangle \quad (5.33)$$

Wir wollen weiterhin zeigen, dass die Eigenwerte nur natürlichen Zahlen entsprechen dürfen.

Beweis: *Beweis durch Widerspruch* Es sei angenommen, ein Eigenwert $\mu = \nu + \alpha$ mit $\alpha \in]0, 1[$ und $\nu \in \mathbb{N}$ existiere, welche der Eigenwertgleichung:

$$\hat{N}|\mu\rangle = (\nu + \alpha)|\mu\rangle \quad (5.34)$$

genüge. Wir wollen nun die Besetzungszahl des Zustandes mit Eigenwert α betrachten. Dazu annihilieren wir den Zustand $|\mu\rangle$ mit dem Vernichtungsoperator \hat{a} ν -mal und übrig bleibt die Zahl α

$$\hat{N}[\hat{a}^\nu|\mu\rangle] = \alpha[\hat{a}^\nu|\mu\rangle]. \quad (5.35)$$

Da $\nu \geq 1 \in \mathbb{N}$ gelte, hat der Zustand $\hat{a}^{\nu+1}|\mu\rangle$ eine positive Norm. Aufgrund der Rekursivität (5.32) folgt jedoch:

$$\hat{N}[\hat{a}^{\nu+1}|\mu\rangle] = (\alpha - 1)[\hat{a}^{\nu+1}|\mu\rangle]. \quad (5.36)$$

Da $\alpha - 1 < 0$, würde somit eine Eigenfunktion von \hat{N} mit endlicher Norm und negativem Eigenwert existieren, welches im Widerspruch zur Positivität der Eigenwerte steht (siehe Theorem 5.1.2) \square

Somit gelte für die Eigenwerte ν

$$\nu = 0, 1, 2, \dots, n \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad (5.37)$$

und wir erhalten zusammenfassend für das Spektrum des harmonischen Oszillators:

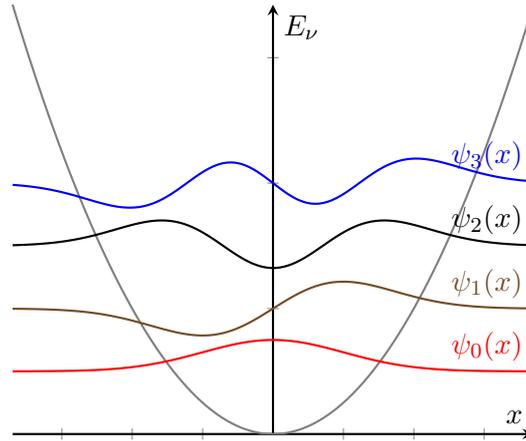


Abbildung 5.2: Die ersten vier Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators

Spektrum des harmonischen Oszillators: Die Eigenwertgleichung des Harmonischen Oszillators für Auf- und Absteigeoperatoren lautet

$$\hat{H} |\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle \quad \text{mit} \quad E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{und} \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (5.38)$$

Das Spektrum des linearen harmonischen Oszillators ist dementsprechend diskret, äquidistant und nicht entartet.

5.2 Eigenfunktionen im Ortsraum und Hermite Polynome

Bei der Berechnung des Grundzustandes im Ortsraum $\psi_0(x)$ (Die drei Notationen $\psi_0(x)$, $\langle x|0\rangle$ und $\langle x|\psi_0\rangle$ sind äquivalent.) haben wir bereits den Aufsteigeoperator in Ortsdarstellung eingeführt

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) \quad \text{mit} \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega m}}. \quad (5.39)$$

Aufgrund von (5.33) lassen sich somit konsekutiv alle Eigenfunktionen angeregter Zustände mithilfe einer Projektion in den Ortsraum berechnen

$$\psi_1(x) = \langle x|1\rangle = \langle x|\hat{a}^\dagger|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) \langle x|0\rangle \quad (5.40)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2!}} \right) \langle x|(\hat{a}^\dagger)^2|0\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2!}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right)^2 \langle x|0\rangle \quad (5.41)$$

$$\psi_3(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{3!}} \right) \langle x|(\hat{a}^\dagger)^3|0\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{3!}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^3 \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right)^3 \langle x|0\rangle \quad (5.42)$$

$$\vdots \quad (5.43)$$

Im Allgemeinen erhält man somit

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right)^n \psi_0(x) \quad \text{mit} \quad \psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi x_0^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right). \quad (5.44)$$

Die n -te Eigenfunktion $\psi_n(x)$ ist somit ein Produkt aus einer Gaussfunktion und einem Polynom n -ten Grades mit der Parität $(-1)^n$. Da die Eigenfunktionen orthogonal zueinander stehen

müssen, suchen wir nach einem Orthogonalsystem zur Gewichtsfunktion $\psi_0(x) \propto e^{-x^2}$. Es stellt sich heraus, dass die Polynome n -ten Grades den *Hermite Polynome*

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (5.45)$$

entsprechen müssen, welche folgende Orthogonalitätsbedingung erfüllen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \delta_{mn} \sqrt{\pi} 2^n n!. \quad (5.46)$$

Eigenfunktion des Harmonischen Oszillators im Ortsraum: Die orthonormierten Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ für den harmonischen Oszillator im Ortsraum sind das Produkt von Hermite'schen Polynomen H_n und einer Gausschen Normalverteilung

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!} x_0} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2x_0^2}\right). \quad (5.47)$$

Da Hermite'sche Polynom eine Parität $(-1)^n$ besitzen, sind die Eigenfunktionen symmetrisch für gerade n und anti-symmetrisch für ungerade n .

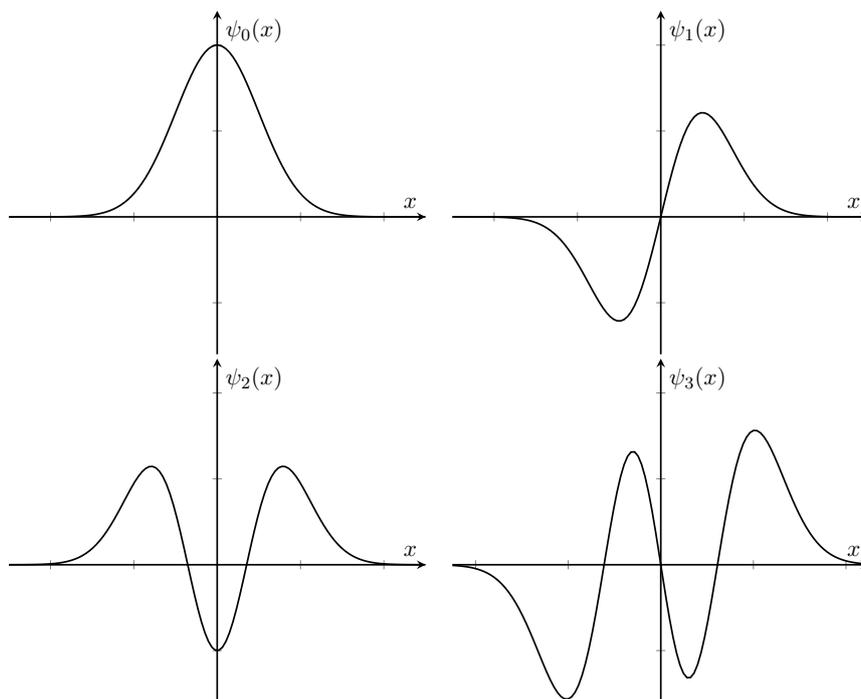


Abbildung 5.3: Die ersten vier Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators.

Die ersten vier Hermite'schen Polynome lauten:

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

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

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

5.3 Messungen am harmonischen Oszillator

In diesem Abschnitt wollen wir die Erwartungswerte und die Standardabweichungen der beiden Observablen \hat{x} und \hat{p} im Harmonischen Oszillator berechnen. Dazu kehren wir erneut zu den Ausdrücken (5.9)

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad \text{und} \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \quad (5.48)$$

zurück.

Erwartungswert Impuls- und Ortsoperator

Die Erwartungswerte des Orts- und Impulsoperators im Energie-Eigenzustand $|\nu\rangle$ lauten

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \nu | \hat{x} | \nu \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} \langle \nu | \hat{a}^\dagger + \hat{a} | \nu \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \left(\langle \nu | \hat{a}^\dagger | \nu \rangle + \langle \nu | \hat{a} | \nu \rangle \right) \quad (5.49)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \nu | \hat{p} | \nu \rangle = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \langle \nu | \hat{a}^\dagger - \hat{a} | \nu \rangle = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \left(\langle \nu | \hat{a}^\dagger | \nu \rangle - \langle \nu | \hat{a} | \nu \rangle \right). \quad (5.50)$$

Mithilfe von $\hat{a}|\nu\rangle = |\nu-1\rangle$, $\hat{a}^\dagger|\nu\rangle = |\nu+1\rangle$ und $\langle\nu|\nu+1\rangle = \langle\nu|\nu-1\rangle = 0$ ist es ersichtlich, dass

$$\boxed{\langle \hat{x} \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \hat{p} \rangle = 0} \quad (5.51)$$

gelte. Für jeden Energie-Eigenzustand $|\nu\rangle$ befindet sich das Teilchen also in der Mitte des Potentials und besitzt im Mittel einen verschwindenden Impuls.

Varianz Impuls- und Ortsoperator

Für die mittlere Schwankungen, der sogenannten *Varianz*, des Ortsoperators gelte

$$\langle \Delta x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \underbrace{\langle x \rangle^2}_{=0} = \frac{\hbar}{2\omega m} \langle \nu | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \nu \rangle \quad (5.52)$$

$$= \frac{\hbar}{2\omega m} \langle \nu | \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger | \nu \rangle \quad (5.53)$$

$$= \frac{\hbar}{2\omega m} \langle \nu | 2\hat{N} + 1 | \nu \rangle, \quad (5.54)$$

wo wir im Schritt (5.53) verwendet haben, dass $\langle \nu | \hat{a}\hat{a} | \nu \rangle = \langle \nu | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \nu \rangle = 0$ ist. Mithilfe des Kommutators $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \Rightarrow \hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}$ und der Definition der Besetzungszahldarstellung $\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$, erhalte man den Ausdruck

$$\boxed{\langle \Delta x \rangle^2 = \frac{\hbar}{\omega m} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = x_0^2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}. \quad (5.55)$$

Analogerweise erhalten wir für den Impulsoperator

$$\boxed{\langle \Delta p \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)}. \quad (5.56)$$

Die Schwankungen des Zustandes $|\nu\rangle$ werden also für zunehmende Energien im Ort und Impuls grösser.

Nullpunktfuktuationen

Aus dem Produkt von Δx und Δp erhalten wir mithilfe der Heisenbergschen Unschärferelation, die Bedingung

$$\Delta x \Delta p = \hbar \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2} \quad (5.57)$$

und die Unschärfe ist somit im Grundzustand mit $\nu = 0$ minimal. Anders als die klassische Grundzustandsenergie ist im quantenmechanischen Fall die minimale Energie nicht null, sondern sie entspricht der *Nullpunktenergie* $E_0 = \hbar\omega/2$. Auch im Grundzustand existieren somit sogenannte Nullpunktfuktuationen um den Ursprung.

5.4 Kohärente Zustände

Aufgrund der Gleichungen (5.19) und (2.148) entwickelt sich der n -te angeregte Zustand des Harmonischen Oszillators zeitlich folgendermassen:

$$|\nu, t\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_\nu t\right) |\nu\rangle \quad \text{mit} \quad E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (5.58)$$

Im vorherigen Abschnitt haben wir festgestellt, dass die stationären Zustände $|\nu\rangle$ einzeln keine Oszillationen durchführen. Es lässt sich leicht zeigen, dass auch für die zeitabhängigen Zustände (5.58), $\langle \hat{x} \rangle = \langle \nu, t | \hat{x} | \nu, t \rangle = 0$ und $\langle \hat{p} \rangle = \langle \nu, t | \hat{p} | \nu, t \rangle = 0$ gelte und sich somit die Entwicklung der Erwartungswerte von der klassischen Bewegung des Oszillators unterscheiden.

Bemerkung: Es lohnt sich hier nochmal die Resultate des klassischen Harmonischen Oszillators aufzulisten. Die klassische Bewegungsgleichung lautet:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{dV}{dx} = -kx \quad (5.59)$$

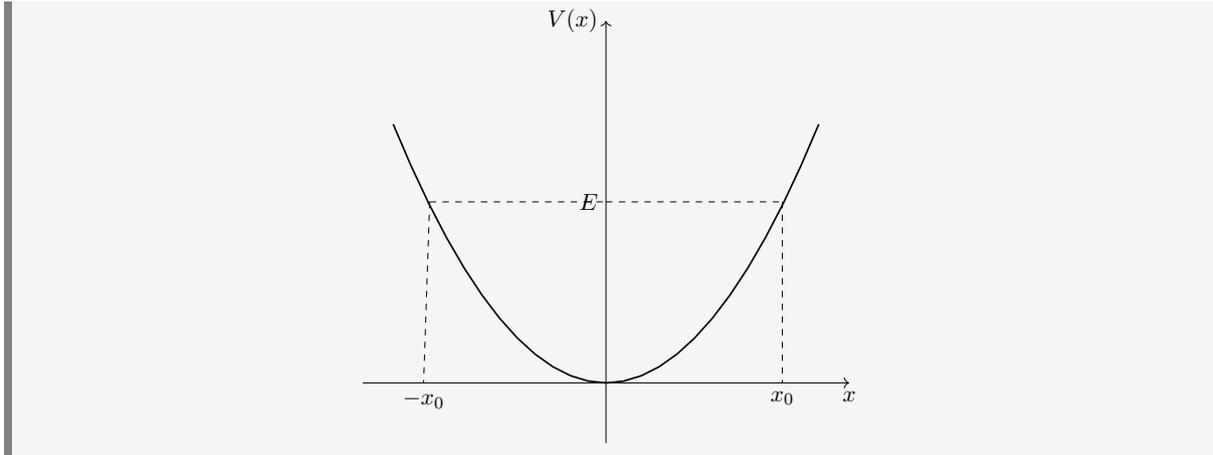
welches uns die Lösung:

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.60)$$

liefert. Die Integrationskonstanten φ (Phase) und x_0 (Amplitude) lassen sich mithilfe der Anfangsbedingungen festlegen. Da das System abgeschlossen ist und nur konservative Kräfte wirken, ist die Gesamtenergie erhalten und lautet:

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2 \quad (5.61)$$

Für eine gegebene Gesamtenergie E oszilliert das Teilchen zwischen den Punkten der maximalen Auslenkung $x = \pm x_0$. An den Stellen $x = \pm x_0$ ist die potentielle Energie maximal und die kinetische Energie gleich null. Im Ursprung $x = 0$ hingegen ist die potentielle Energie null und die kinetische Energie maximal.



Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit sogenannten *quasiklassischen* oder *kohärenten Zuständen* befassen, für welche die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte des Orts $\langle x \rangle$ und Impulses $\langle p \rangle$ mit der klassischen Bewegung des Oszillators übereinstimmen. Es soll zunächst angemerkt sein, dass Energie-Eigenfunktionen niemals eine klassische Bewegung vollziehen können, da sich der Term $\exp(-iE_n t/\hbar)$ des Kets $|\nu, t\rangle$ mit dem korrespondierenden Faktor im Bra $\langle \nu, t|$ kürzt und für stationäre Energie-Eigenfunktionen aufgrund von (5.47) $\langle x \rangle = 0$ gelte. Um Oszillationen, wie im klassischen Fall, zu beobachten muss man eine Linearkombination:

$$|\alpha\rangle = c_0 |0\rangle + c_1 |1\rangle \quad (5.62)$$

der Eigenfunktionen betrachten. Die Wellenfunktionen sollen sich periodisch im Potential hin- und her bewegen (Erwartungswert von x soll nicht null sein) ohne sich jedoch zu verbreiten (Varianz $\langle \Delta x \rangle^2$ soll zeitlich konstant sein). Es stellt sich heraus, dass ein kohärenter Zustand $|\varphi_\alpha\rangle$ ein Eigenzustand des Vernichtungsoperators \hat{a} ist:

$$\hat{a} |\varphi_\alpha\rangle = \alpha |\varphi_\alpha\rangle \quad (5.63)$$

Als Ansatz für einen kohärenten Zustand wähle man die Linearkombination:

$$|\varphi_\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (5.64)$$

und die resultierende Eigenwertgleichung ist dann:

$$\alpha |\varphi_\alpha\rangle = \hat{a} |\varphi_\alpha\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{n} |n-1\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} c_{m+1} \sqrt{m+1} |m\rangle \quad (5.65)$$

wo wir (5.32) und die Substitution $m = n - 1$ verwendet haben. Wir erhalten somit:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \alpha c_m |m\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} c_{m+1} \sqrt{m+1} |m\rangle \quad (5.66)$$

Damit die linke und rechte Seite übereinstimmen muss für jedes m die Gleichung $\alpha c_m = c_{m+1} \sqrt{m+1}$ gelten und wir erhalten folgende Beziehung zwischen den Entwicklungskoeffizienten:

$$\frac{c_{m+1}}{c_m} = \frac{\alpha}{\sqrt{m+1}} \quad (5.67)$$

Mit der Wahl $c_0 = 1$ und der Rücksubstitution $n = m + 1$ lässt sich der Entwicklungskoeffizient c_n geeignet in Abhängigkeit des Eigenwertes α schreiben:

$$|\varphi_\alpha\rangle = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (5.68)$$

wo C der Normierungskonstante entspricht. Da die verschiedenen Energieeigenzustände $|n\rangle$ orthogonal zueinander stehen, erhalten wir mithilfe von (5.68) für die Normierungskonstante:

$$1 = \langle \varphi_\alpha | \varphi_\alpha \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = C^2 e^{|\alpha|^2} \Rightarrow C = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) \quad (5.69)$$

wo wir die Exponentialreihe $\exp(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$ eingefügt haben. Der zeitunabhängige kohärente Zustand ist somit:

$$|\varphi_\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad (5.70)$$

Mithilfe von (5.19) und (2.148) erhält man dann die *kohärenten Zustände*:

$$|\varphi_\alpha, t\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (5.71)$$

welche im Ortsraum folgende Form einnehmen:

$$\varphi(x, t) = \langle x | \varphi_\alpha, t \rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega t/2} \psi_n(x) \quad (5.72)$$

wo wir die Projektion $\langle x | \varphi_\alpha, t \rangle$ und $\psi_n(x) = \langle x | n \rangle$ verwendet haben.

Bemerkung: Dies lässt sich auch kompakt in der Form

$$\varphi_\alpha(x, t) = \varphi_{\alpha(t)}(x) e^{-i\omega t/2} \quad \text{mit} \quad \alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t} \quad (5.73)$$

schreiben.

Erwartungswerte und Streuungen im kohärenten Zustand

Zur Berechnung des Ortserwartungswerts drücken wir erneut unsere Operatoren \hat{x} , in Analogie zu (5.48), mithilfe der Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger aus. Dann erhält man:

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \varphi_{\alpha(t)} | \hat{x} | \varphi_{\alpha(t)} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \varphi_{\alpha(t)} | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \varphi_{\alpha(t)} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha(t) + \alpha^*(t)) \quad (5.74)$$

wobei wir im letzten Schritt die zwei Gleichungen $\hat{a} | \varphi_{\alpha(t)} \rangle = \alpha(t) | \varphi_{\alpha(t)} \rangle$ und $\langle \varphi_{\alpha(t)} | \hat{a}^\dagger = \langle \varphi_{\alpha(t)} | \alpha^*(t)$ verwendet haben. Da α einen komplexen Koeffizienten definiert, lässt es sich als Produkt eines Absolutbetrages und einer komplexen Phase δ darstellen: $\alpha = |\alpha| e^{i\delta}$. Wir erhalten

$$\alpha(t) = |\alpha| e^{i\delta} e^{-i\omega t} = |\alpha| e^{-i(\omega t - \delta)} \quad \text{und} \quad \alpha^*(t) = |\alpha| e^{-i\delta} e^{i\omega t} = |\alpha| e^{i(\omega t - \delta)} \quad (5.75)$$

Mithilfe von $2 \cos(\omega t - \delta) = e^{-i(\omega t - \delta)} + e^{i(\omega t - \delta)}$ erhalte man schlussendlich:

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \varphi_\alpha, t | \hat{x} | \varphi_\alpha, t \rangle = \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta) \quad (5.76)$$

Ein Vergleich mit (5.60) bestätigt, dass der Ortsmittelwert dieselbe Oszillation wie im klassischen Fall aufweist.

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich:

$$|\varphi_\alpha(x, t)|^2 = \frac{1}{x_0 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(x - x_0 \sqrt{2} |\alpha| \cos(\omega t - \delta))^2}{x_0^2}\right) \quad (5.77)$$

und entspricht genau einem Gausschen Wellenpaket, welches eine zeitunabhängige Varianz besitzt. Die Breite des Wellenpaketes nimmt somit mit zunehmender Zeit nicht zu.

5.5 Dreidimensionaler Isotroper Oszillator

Bisher haben wir uns ausschliesslich mit dem eindimensionalen Oszillator befasst. In diesem Abschnitt wollen wir die Erweiterung des harmonischen Oszillators auf drei- und die Verallgemeinerung auf d -Dimensionen betrachten. Der Hamiltonian des dreidimensionalen isotropen harmonischen Oszillators ist für ein spinloses Teilchen mit Masse m lautet:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2 \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.78)$$

Der Zustandsraum \mathcal{H} ist nun ein Tensorprodukt von drei Kopien des Hilbertraumes $L_2(\mathbb{R})$ des eindimensionalen Oszillators:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_x \otimes \mathcal{H}_y \otimes \mathcal{H}_z = L_2(\mathbb{R}^3) \quad (5.79)$$

wo $\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z$ die Zustandsräume kennzeichnen, in welchen ein Teilchen sich längs der x, y oder z Richtung bewege. Der Energiezustand $|\psi\rangle$ lässt sich dann durch die Energie-Eigenzustände des eindimensionalen Oszillators bilden:

$$|\psi\rangle = |\psi_x\rangle \otimes |\psi_y\rangle \otimes |\psi_z\rangle \quad (5.80)$$

und der Hamiltonoperator ist die direkte Summe der drei eindimensionalen Hamiltonoperatoren des Oszillators:

$$\hat{H} = \hat{H}_x \oplus \hat{H}_y \oplus \hat{H}_z \quad (5.81)$$

Da der Hamiltonoperator zeitunabhängig ist, suchen wir nach den Lösungen der stationären Eigenwertgleichung

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (5.82)$$

Mithilfe von:

$$\hat{H} |\psi\rangle = \left(\hat{H}_x |\psi_x\rangle \right) \otimes |\psi_y\rangle \otimes |\psi_z\rangle \quad (5.83)$$

$$+ |\psi_x\rangle \otimes \left(\hat{H}_y |\psi_y\rangle \right) \otimes |\psi_z\rangle \quad (5.84)$$

$$+ |\psi_x\rangle \otimes |\psi_y\rangle \otimes \left(\hat{H}_z |\psi_z\rangle \right) = E_\nu |\psi\rangle \quad (5.85)$$

Da die Operatoren $\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z$ auf verschiedenen Räumen operieren und aufgrund der Eigenwertgleichungen

$$\hat{H}_x |\psi_x\rangle = \left(\nu_x + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\psi_x\rangle, \quad \forall |\psi_x\rangle \in \mathcal{H}_x \quad (5.86)$$

$$\hat{H}_y |\psi_y\rangle = \left(\nu_y + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\psi_y\rangle, \quad \forall |\psi_y\rangle \in \mathcal{H}_y \quad (5.87)$$

$$\hat{H}_z |\psi_z\rangle = \left(\nu_z + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |\psi_z\rangle, \quad \forall |\psi_z\rangle \in \mathcal{H}_z \quad (5.88)$$

haben die Eigenvektoren von $\mathcal{H}, \mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z$ die Form

$$|\psi\rangle = |\psi_x\rangle \otimes |\psi_y\rangle \otimes |\psi_z\rangle \quad (5.89)$$

und die Eigenwerte des drei-dimensionalen harmonischen Oszillators können als Summe der Eigenwerte der eindimensionalen Oszillatoren aufgefasst werden:

$$E_\nu = \hbar\omega \left(\nu_x + \nu_y + \nu_z + \frac{3}{2} \right), \quad \text{mit} \quad \nu_i \in \mathbb{N}_0 \quad (5.90)$$

Bemerkung: Ist die Potentielle Energie rotationsinvariant (die Rotationsinvarianz wird nochmals ausführlich im nächsten Kapitel besprochen), wie es in (5.78) der Fall ist, hat man es mit einem *isotropen* harmonischen Oszillator zu tun. Für den drei-dimensionalen anisotropen harmonischen Oszillator muss man die potentielle Energie durch folgenden Ausdruck ersetzen:

$$V(\mathbf{x}) = \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) \quad (5.91)$$

wo $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ drei verschiedene Konstanten darstellen.

In der Ortsdarstellung reduziert sich die Wellenfunktion von einem tensoriellen Produkt zu einer Faktorisierung der einzelnen Wellenfunktionen:

$$\psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) \quad (5.92)$$

Entartung der Eigenwerte

Für den dreidimensionalen Oszillator sind die Energieniveaus bis auf den Grundzustand *entartet*. Um dies zu verstehen, betrachte man lediglich die Gleichung (5.90). Für einen Eigenwert, z.B. für den ersten angeregten Zustand $\nu = 1$, muss dann folgende Gleichung erfüllt sein:

$$\nu = \nu_x + \nu_y + \nu_z \quad (5.93)$$

Für den ersten angeregten Zustand $\nu = 1$, erhalte man somit mit den drei Tupel $\{1, 0, 0\}$, $\{0, 1, 0\}$ und $\{0, 0, 1\}$ den gleichen Eigenwert $E_{\nu=1}$. Der Grad der Entartung¹ g_ν für ein Energieniveaus E_ν lässt sich mithilfe von:

$$g_\nu = \frac{(\nu + 1)(\nu + 2)}{2} \quad (5.94)$$

bestimmen.

N -dimensionaler Isotroper Harmonischer Oszillator

Für den N -dimensionalen harmonischen Oszillator ergibt sich der Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \mathbf{x}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}_i^2 \quad (5.95)$$

und die erlaubten Energieniveaus sind:

$$E_\nu = \hbar\omega \left[(\nu_1 + \dots + \nu_N) + \frac{N}{2} \right] = \hbar\omega \left[\nu + \frac{N}{2} \right] \quad (5.96)$$

Der Grad der Entartung g_ν für ein Energieniveau E_ν , lässt sich dann mithilfe von

$$g_\nu = \binom{N + \nu - 1}{\nu} \quad (5.97)$$

berechnen.

¹Anzahl möglicher Kombinationen von (5.93)

Rotationssymmetrie

In diesem Kapitel werden wir uns spezifisch um Rotationssymmetrien beschäftigen. Symmetrien spielen in der Physik eine wichtige Rolle, da Symmetrien mit bestimmten Erhaltungsgrößen verbunden sind. Das Noether Theorem welches aus der Klassischen Mechanik bereits bekannt ist wird ebenfalls eine Definition in der Quantenmechanik finden. Noethers Theorem besagt:

Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems gehört eine Erhaltungsgröße

Solche Symmetrien werden durch die Gruppentheorie und Darstellungstheorie definiert und finden eine analoge Definition durch den Generator einer Gruppe

Jede Erhaltungsgröße ist Generator einer Symmetriegruppe

Was genau mit einem Generator einer Gruppe gemeint ist, wird später verdeutlicht. Eine Symmetrie ist somit eine **Invarianz eines Systems** unter Transformationen. In der klassischen Mechanik bedingt die Invarianz eines physikalischen Systems unter Galilei Transformation folgende Erhaltungssätze:

Verschiebungen in der Zeit \Rightarrow Energieerhaltung
 Verschiebungen im Ortsraum \Rightarrow Impulserhaltung
 Drehungen im Ortsraum \Rightarrow Drehimpulserhaltung

Die Frage stellt sich nun ob in der Quantenmechanik ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Symmetrien und Erhaltungsgrößen existiert.

Beispiel: Das naheliegendste Beispiel einer rotationsinvarianten Größe ist die Hamiltonfunktion. Sie hängt im klassischen Fall sowohl als auch in der Quantenmechanik explizit nur von den Vektorbeträgen $|\mathbf{p}|$ und $|\mathbf{x}|$ ab, aber nicht von Vektorkomponenten.

Gruppe: Eine Menge G mit einer Verknüpfung oder Operation \circ , welche zwei Elemente h und g zu einem neuen Element $g \circ h$ kombiniert

$$G \times G \mapsto G, \quad (g, h) \mapsto k = g \circ h$$

heißt Gruppe (G, \circ) wenn es folgende Bedingungen erfüllt

- I. **Assoziativität:** $g \circ (h \circ k) = (g \circ h) \circ k, \quad \forall g, h, k \in G$
- II. **Inverses:** $\exists g \in G$ so dass $gg^{-1} = g^{-1}g = E, \forall g \in G$

III. **Neutrales Element:** $\exists! E \in G$ so dass $\forall g \in G, g \circ E = E \circ g = g$,

IV. **Abgeschlossenheit:** Das Element der Operation $g \circ h, \forall g, h \in G$ muss ebenfalls in G sein.

Wichtig ist das man zwischen sogenannten **diskreten** und **kontinuierlichen** Gruppen unterscheidet. Diskrete Gruppen haben eine endliche Anzahl an Elementen während kontinuierliche Gruppen durch kontinuierliche Parameter charakterisiert werden und somit eine unendliche Anzahl an Gruppenelementen besitzen (stelle Sie sich als Beispiel infinitesimale Rotationen vor). In der Physik sind die betrachteten kontinuierlichen Gruppen sogenannte Lie Gruppen. Unter ihnen versteht man Gruppen, welche zusätzlich eine Mannigfaltigkeit definieren, die notwendige Eigenschaften wie Stetigkeit und Differenzierbarkeit besitzt. Die genaue Unterscheidung einer Gruppe und einer Lie-Gruppe soll uns nicht gross beschäftigen. In den allermeisten Fällen können in der Physik kontinuierliche Gruppen als Lie Gruppen angesehen werden.

6.1 Rotationen

Ganz allgemein ist eine Drehung um den Ursprung für einen Punkt \mathbf{x} gegeben als:

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = R\mathbf{x}$$

die Operation welche das Skalarprodukt invariant lässt (Mathematisch ausgedrückt: $\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}'$). Schliesslich sollte sich der Rotation die Länge des Vektors nicht verändert haben. Die Drehmatrizen bilden die Orthogonale Gruppe:

$$O(3) = \{R \in GL(3, \mathbb{R}) \mid R^T = R^{-1} \text{ mit } \det(R) = \pm 1\}$$

$GL(3, \mathbb{R})$ bezeichnet alle 3×3 invertierbaren reellen Matrizen.

A Man beachte, dass die Orthogonale Gruppe und die spezielle Orthogonale Gruppe in (6.1) allgemein nicht abelsch ist, was bedeutet, dass die Reihenfolge der Operation zweier Gruppenelemente eine Rolle spielt. In ($n > 2$) Dimensionen gilt für die Drehmatrizen $R_1 R_2 \neq R_2 R_1$.

6.2 Symmetriegruppe

Die Menge $G = \{g\}$ aller Transformationen welche die beobachtbaren Grössen nicht ändern, bildet die Symmetriegruppe G ¹. Diese Transformationen können zum Beispiel Spiegelungen, Translationen oder auch Rotationen sein. Im Falle von Rotationen handelt es sich um eine Untermenge der Symmetriegruppe; die Gruppe $SO(3)$ der speziellen, orthogonalen Transformationen.

$$SO(3) = \{R \in \text{reelle } 3 \times 3 \text{ Matrizen} : RR^T = \mathbb{1} \text{ mit } \det(R) = 1\} \quad (6.1)$$

Die $SO(3)$ beschreibt Rotationen im 3-dimensionalen Raum, da die Elemente der $SO(3)$, die Rotationsmatrizen, die oben aufgelisteten Bedingungen erfüllen. Die zusätzliche Einschränkung $\det(R) = 1$ führt dazu, dass Spiegelungen² welches Elemente der $O(3)$ Gruppe sind, keine Elemente der $SO(3)$ Gruppe mehr sind. Die Darstellung (Parametrisierung) der Elemente aus $SO(3)$ ist nicht eindeutig. Man kann zum Beispiel Euler Winkel verwenden; dann wird das Element zu

$$R = R(e_z, \alpha) \circ R(e_x, \beta) \circ R(e_z, \gamma) \quad (6.2)$$

¹Die Gruppenoperation ist die Komposition \circ

²Spiegelungen sind nämlich Matrizen welche die Bedingung $\det(R) = -1$ erfüllen

wo α, β, γ die Euler Winkel sind. Alternativ kann man die Rotation eines Vektors um einen Winkel φ betrachten. Für die Rotation um die z -Achse hat man dann

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

und weiterführend für die Rotationen um die x - und y -Achsen:

$$R_x(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ 0 & \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad R_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & 0 & \sin(\varphi) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\varphi) & 0 & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Da die Gruppe $SO(3)$ von 3 kontinuierlichen reellen Parametern abhängt, bildet sie eine Lie-Gruppe.

A Die Symmetriegruppe G soll nicht mit der endlich-diskreten Symmetrischen Gruppe S_n verwechselt werden. Symmetriegruppen können im Falle von orthogonalen Gruppen kontinuierlich sein sind aber zum Beispiel im Fall von Zyklischen Gruppen (Drehungen um einen bestimmten Winkel als Beispiel) diskret.

6.3 Unitäre Darstellung der Symmetriegruppe

Man ist an einem generellen Formalismus interessiert, welcher unsere bekannten Transformationen wie Rotation, Translation, welche wir bis jetzt im reellen Raum \mathbb{R}^3 betrachtet haben mit der Quantenmechanik in Verbindung setzt. Wir erwarten, dass bei räumlichen Transformationen, wie Rotation und Translation, der Zustand $|\psi\rangle$ in einen neuen Zustand $|\psi_g\rangle$ übergeht. Es ist somit angebracht, zu postulieren dass solche Transformationen durch einen unitären Operator dargestellt werden können. Wir postulieren

$$\hat{U} : \mathcal{H} \mapsto \mathcal{H} \quad \hat{U} : |\psi\rangle \rightarrow |\psi_g\rangle = \hat{U} |\psi\rangle$$

Für welche wir aus der Eigenschaft

$$\langle \hat{U}(g)\psi | \hat{U}(g)\varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle$$

bereits wissen, dass $U^\dagger = U^{-1}$ gilt.

Räumliche Transformationen wie Translationen und Rotationen besitzen weiterhin die wichtige Eigenschaft, dass sie im klassischen Falle eine Gruppe bilden. Zum Beispiel ist die Zusammensetzung zweier Rotationen wieder eine Rotation. Ebenfalls existiert zu jedem Element ein Inverses (Rotation im Uhrzeigersinn und Gegenuhrzeigersinn). Um nun ein Analog in der Quantenmechanik zu finden, müssen wir verlangen, dass die unitäre Representation der Symmetrietransformation die gleichen Eigenschaften wie im klassischen Fall erfüllt. Es muss somit für ein Gruppenelement $g_i \in G$ eine unitäre Darstellung existieren welcher ein Gruppenhomomorphismus der Symmetriegruppe G zur Gruppe der unitären linearen Operatoren bildet, so dass

$$U(g_i) : \mathcal{H} \mapsto \mathcal{H} \quad \text{mit} \quad U(g_1)U(g_2) = U(g_1 \circ g_2),$$

Zur Erinnerung: Ein Homomorphismus zwischen zwei Gruppen (G, \star) und $(H, *)$ ist eine Abbildung

$$\phi : G \mapsto H$$

wenn für alle Elemente $g_1, g_2 \in G$ die folgenden Eigenschaften gelten:

$$\begin{aligned}\phi(g_1 \star g_2) &= \phi(g_1) * \phi(g_2) \\ \phi(e_G) &= e_H \\ \phi(g^{-1}) &= \phi(g)^{-1}\end{aligned}$$

Unitäre Darstellung der Drehungen

Rotationen R werden dem unitären Operator $\hat{U}(R)$ zugewiesen. Betrachtet man eine Einteilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x})$, dann müssen unter Rotation des Bezugssystems die Argumente der Wellenfunktion ebenfalls transformieren. Die unitäre Darstellung der $SO(3)$ auf dem Hilbertraum ist dann gegeben mit

$$\psi(\mathbf{x}) \xrightarrow{\text{Rotation}} \hat{U}(R)\psi(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}\mathbf{x})$$

Die Abbildung $U : R \mapsto U(R)$ ist also ein Gruppenhomomorphismus von der Gruppe der Drehungen in die Gruppe der unitären Operatoren (der Rotation) auf dem Hilbertraum.

6.4 Symmetrien und Erhaltungsgrößen

Damit eine Messung invariant unter einer Symmetrieoperation \hat{U} ist, müssen die Eigenzustände des Systems unverändert bleiben. Somit muss der Hamiltonian selbst eine Symmetrie besitzen, damit $\hat{H} \rightarrow \hat{H}' = \hat{H}$ gilt. Wir haben

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (6.5)$$

und aufgrund der Invarianz des Hamiltonians, bleiben die Energieeigenwerte der transformierten Eigenzustände $|\psi'_i\rangle$ unverändert

$$\hat{H}' |\psi'_i\rangle = \hat{H} |\psi'_i\rangle = E_i |\psi'_i\rangle \quad (6.6)$$

Betrachten wir eine Symmetrietransformation:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi_g\rangle = \hat{U}(g) |\psi\rangle$$

Nehmen wir im ersten Fall an, dass \hat{U} zeitunabhängig ist und $|\psi(t)\rangle$ eine Lösung der Schrödingergleichung ist. Man verlangt

$$i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U} |\psi(t)\rangle) = i\hbar \hat{U} \frac{d}{dt} (|\psi(t)\rangle) = \hat{U} \hat{H} |\psi(t)\rangle = ([\hat{U}, \hat{H}] + \hat{H} \hat{U}) |\psi(t)\rangle$$

Damit $\hat{U} |\psi(t)\rangle$ eine Lösung der Schrödingergleichung ist, muss demnach

$$[\hat{U}, \hat{H}] = 0 \quad \text{bzw} \quad \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H} \quad (6.7)$$

gelten. Falls Transformationen von einem (oder mehreren) kontinuierlichen Parametern ε abhängt (z.B. Euler Winkel) dann gilt

$$\hat{U} = e^{i\varepsilon \hat{G}} = \mathbb{1} + i\varepsilon \hat{G} + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

Theorem 6.4.1: Wenn der Operator \hat{U} unitär ist, dann gilt für die Erzeugenden der Transformation \hat{G} , dass diese hermitesch sind und somit möglicherweise Observablen darstellen können.

Beweis: $\mathbb{1} = \hat{U}^\dagger \hat{U} = (\mathbb{1} - i\varepsilon G^\dagger + \dots)(\mathbb{1} + i\varepsilon G + \dots) = \mathbb{1} - i\varepsilon \underbrace{(G^\dagger - G)}_{\hat{G}^\dagger = \hat{G}} + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ □

Betrachten wir erneut die Kommutatoreigenschaft (6.7) dann sieht man ebenfalls

$$[\hat{U}, \hat{H}] = 0 = i\varepsilon [\hat{G}, \hat{H}] + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

Damit die Gleichheit gilt muss die rechte Seite null sein. Dies ist der Fall, wenn $[\hat{G}, \hat{H}] = 0$ ist. Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung, beziehungsweise mit den Erwartungswerten, die Ehrenfestgleichung besagt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{G} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \right\rangle$$

Da $[\hat{G}, \hat{H}] = 0$ und \hat{G} nicht explizit von der Zeit abhängt erhalten wir folgendes Definitiv

Noether Theorem: Wenn die Erzeugende der Transformation mit dem Hamiltonoperator vertauscht, dann ist der Erwartungswert des Erzeugenden der Transformation erhalten. Es gilt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{G} \rangle = 0$$

Man spricht also von einer Erhaltungsgrösse.

6.5 Die Drehgruppe $SO(3)$ und ihre Lie Algebra

Eine Rotation um einen infinitesimalen Parameter ε (stellen Sie sich es als einen Winkel θ vor) entspricht fast der Identität (also keiner Rotation). Man schreibt

$$R(\varepsilon) \simeq \mathbb{1} + A$$

A beschreibt eine infinitesimale Matrix der Ordnung ε . Man ignoriert die Terme höherer Ordnung $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$. Wir wissen, dass Rotationen durch unitäre Matrixen dargestellt werden. Dies folgt aus der Bedingung, dass Skalarprodukte unter Rotation invariant sind. Diese Bedingung wird mathematisch ausgedrückt als:

$$R^T R = \mathbb{1}$$

Setzt man nun unsere infinitesimale Approximation $R(\varepsilon) \simeq \mathbb{1} + A$ in diese Gleichung ein, erhält man

$$R^T R \simeq (\mathbb{1} + A^T)(\mathbb{1} + A) \simeq (\mathbb{1} + A^T + A)$$

Verlangt man, dass dies $\mathbb{1}$ entspricht muss $A^T = -A$ gelten³. Dies bedeutet also, dass A antisymmetrisch sein muss. Betrachtet man den zwei-dimensionalen Fall (Wir gehen später zum

³Der Term $A^T A$ wird hier ignoriert, da bei der Annahme schon Terme höherer Ordnung $\mathcal{O}(\varepsilon)$ ignoriert wurden

höher-dimensionalen Fall über) dann gibt es nur eine 2×2 antisymmetrische Matrix.

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Lösung entspricht also $A = \varepsilon\Omega$ für einen beliebigen reellen Parameter ε . Rotationen nahe an der Einheit haben also die Form

$$R = \mathbb{1} + \varepsilon\Omega + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

Betrachtet man nun eine nicht-infinitesimale Parameteränderung (oder Winkeländerung) ε , teilt diese in N Teile, so dass ε/N infinitesimal ist für grosse N und wendet N infinitesimale Rotationen an, dann bekommt man mit der Identität $e^x = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 + x/N)^N$:

$$R(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(R\left(\frac{\varepsilon}{N}\right) \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\varepsilon\Omega}{N} \right)^N = e^{\varepsilon\Omega}$$

Ω findet man alternativ mit:

$$\Omega = \left. \frac{d}{d\varepsilon} R(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=0}$$

6.5.1 Infinitesimale Rotationen in \mathbb{R}^3

Wir haben bereits gesehen, dass Ω mit

$$\Omega = \left. \frac{d}{d\varepsilon} R(\varepsilon) \right|_{\varepsilon=0} \quad \text{mit} \quad R(0) = \mathbb{1} \quad (6.8)$$

gefunden werden kann. Die Ω_i bilden einen reellen Vektorraum. Man sieht zum Beispiel die Linearität anhand

$$\frac{d}{d\varepsilon} (R_1(\alpha_1\varepsilon)R_2(\alpha_2\varepsilon)) = \alpha_1\Omega_1 + \alpha_2\Omega_2$$

Viele Vektorraumeigenschaften kommen direkt aus der Gruppenstruktur der Rotationen. Betrachtet man eine beliebige infinitesimale Rotation R_1 (Die Matrizen R und R^{-1} sind konstant) dann hat man

$$\left. \frac{d}{d\varepsilon} (RR_1(\varepsilon)R^{-1}) \right|_{\varepsilon=0} = R \left(\left. \frac{dR_1(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) R^{-1} \right|_{\varepsilon=0} = R\Omega_1R^{-1}$$

Sei nun R ebenfalls eine infinitesimale Rotation $R_1(\varepsilon)$ dann folgt aus der Produktregel

$$\frac{d}{d\varepsilon} (R_1(\varepsilon)\Omega_2R_1^{-1}(\varepsilon)) = \frac{d}{d\varepsilon} (R_1(\varepsilon))\Omega_2R_1^{-1}(\varepsilon) + R_1(\varepsilon)\Omega_2 \frac{d}{d\varepsilon} (R_1^{-1}(\varepsilon))$$

Ist man nun an einer infinitesimalen Rotation interessiert, evaluiert man das ganze bei $\varepsilon = 0$ und verwendet (6.8). Man bekommt

$$\underbrace{\left. \frac{d}{d\varepsilon} (R_1(\varepsilon)) \right|_{\varepsilon=0}}_{\Omega_1} \Omega_2 \mathbb{1} + \mathbb{1} \Omega_2 \underbrace{\left. \frac{d}{d\varepsilon} (R_1^{-1}(\varepsilon)) \right|_{\varepsilon=0}}_{-\Omega_1} = \Omega_1\Omega_2 - \Omega_2\Omega_1 = [\Omega_1, \Omega_2]$$

Rotationen kommutieren allgemein nicht miteinander, was bedeutet, dass $R_1R_2 \neq R_2R_1$ ist. Diese Struktur lässt sich auch im Kommutator der Lie Algebra sehen (Sie kommutieren nur

wenn $[\Omega_1, \Omega_2] = 0$). Die explizite Form der Ω_i lässt sich aus der Gruppenstruktur bestimmen. Egal in welchen Dimensionen man sich befindet, die zwei Bedingungen

$$R^T(\varepsilon)R(\varepsilon) = \mathbb{1} \quad \text{und} \quad \det(R) = 1$$

müssen für alle Rotationen gelten. Aus dieser Bedingung erhalten wir analog für die Generatoren

$$\Omega^T = -\Omega$$

Matrizen, die diese Bedingungen erfüllen sind reelle, antisymmetrische 3×3 Matrizen. Wir haben im zweidimensionalen Raum gesehen, dass es nur ein Ω gibt. Für $N = 3$ findet man

$$\Omega_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Omega_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Omega_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Jede 3×3 -antisymmetrische Matrix kann als Linearkombination von $A = \omega_1\Omega_x + \omega_2\Omega_y + \omega_3\Omega_z$ mit drei reellen Zahlen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ geschrieben werden

$$\Omega_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_1 \\ 0 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Omega_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \omega_2 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\omega_2 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Omega_z = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & 0 \\ \omega_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

und somit gesamthaft

$$\Omega(\boldsymbol{\omega}) = \Omega_x + \Omega_y + \Omega_z = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}$$

Für jede 3-dimensionale Rotation um die Achse $\boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ (nicht nur infinitesimal) gilt dann

$$R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon) = \exp(\varepsilon(\omega_1\Omega_1 + \omega_2\Omega_2 + \omega_3\Omega_3)) = \exp(\varepsilon\Omega(\boldsymbol{\omega})) \quad (6.9)$$

Für den Kommutator der einzelnen Matrizen finden wir

$$[\Omega_1, \Omega_2] = \Omega_3, \quad [\Omega_2, \Omega_3] = \Omega_1, \quad [\Omega_3, \Omega_1] = \Omega_2$$

Oder kompakt mit dem Levi-Civita Symbol ϵ_{ijk}

$$[\Omega_j, \Omega_k] = \epsilon_{jkl}\Omega_l \quad (6.10)$$

A Die Ω_i sollen nicht mit einer Rotation verwechselt werden. Diese sind ja 3×3 -Matrizen mit $\det(R) = 1$.

Den Ω_i kann man auch einen Namen geben. Sie sind die sogenannten *Generatoren* oder Erzeugende einer Lie-Algebra. Zusammenfassend aus den vorherigen Erkenntnissen, kommen wir nun zur Mathematischen Definition einer Lie-Algebra.

Lie-Algebra: Eine Lie Algebra ist ein \mathbb{K} -Vektorraum \mathfrak{g} versehen mit einer Abbildung

$$[\cdot, \cdot] : \mathfrak{g} \times \mathfrak{g} \mapsto \mathfrak{g}, \quad (v, w) \mapsto [v, w]$$

für welche die Eigenschaften des Kommutators gelten. Eine Lie Algebra \mathfrak{g} wird für eine Matrixgruppe $GL(n, \mathbb{R})$ (zu welchen zum Beispiel $SO(3)$ und $O(3)$ gehören) der Zusammenhang zwischen ihnen durch den Tangentialraum X des Neutralelements festgehalten. Es gilt für $A(t) \in GL(n, \mathbb{R})$

$$X = \left. \frac{d}{dt} A(t) \right|_{t=0} \quad (6.11)$$

Die Gruppenoperation der Lie-Algebra ist nicht die Lie-Gruppen Operation (Matrixmultiplikation) sondern die Lie-Klammer. Diese Beziehung wird in der Baker-Campbell-Hausdorff Formel festgesetzt.

Baker-Campbell-Hausdorff-Formel: Die Baker-Campbell-Hausdorff Formel gibt uns den Zusammenhang zwischen Operationen der Lie-Gruppe und deren Lie Algebra

$$e^X \circ e^Y = e^{X+Y+\frac{1}{2}[X,Y]+\dots}$$

Folgende Eigenschaften gelten für die Lie-Klammer:

- Antisymmetrie: Für alle $v, w \in \mathfrak{g}$ gilt $[v, w] = -[w, v]$
- Linearität: Für alle $v_1, v_2, w \in \mathfrak{g}$ und $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{K}$

$$[\lambda_1 v_1 + \lambda_2 v_2, w] = \lambda_1 [v_1, w] + \lambda_2 [v_2, w]$$

- Jacobi-Identität: Für alle $v_1, v_2, v_3 \in \mathfrak{g}$ gilt

$$[[v_1, v_2], v_3] + [[v_2, v_3], v_1] + [[v_3, v_1], v_2] = 0$$

Die Lie-Klammer ist somit equivalent zum Kommutator.

6.5.2 Infinitesimale Rotation auf \mathcal{H}

Wir haben bereits gesehen, dass man Rotationen R einen unitären Operator $\hat{U}(R)$ zuweist. Wir betrachten

$$\hat{U}(\Omega) = \left. \frac{d}{d\varepsilon} \hat{U}(R(\varepsilon)) \right|_{\varepsilon=0}$$

Für den Kommutator folgt analog

$$\hat{U}([\Omega_a, \Omega_b]) = [\hat{U}(\Omega_a), \hat{U}(\Omega_b)]$$

In der Quantenmechanik sind Observablen durch Hermitesche Operatoren dargestellt. Aus

$$\hat{U}^\dagger(R(\varepsilon))\hat{U}(R(\varepsilon)) = \mathbb{1} \quad (6.12)$$

folgt die Bedingung $U(\Omega)^\dagger = U(\Omega)^{-1}$. Die hergeleiteten Generatoren Ω sind reelle antisymmetrische Matrizen, da sie die Bedingung $\Omega = -\Omega^T$ erfüllen und sind somit ebenfalls antihermitisch $\Omega = -(\Omega^*)^T$ (Da sie reelle Matrizen sind und somit $\Omega^* = \Omega$). Oftmals werden die Generatoren

der $SO(3)$ mit einem i multipliziert, um sie hermitesch zu machen (Man kann überprüfen, dass dann $\Omega^\dagger = (\Omega^*)^T = \Omega$ gilt). Unsere neuen Generatoren lauten:

$$M_1 = i\hat{U}(\Omega_1), \quad M_2 = i\hat{U}(\Omega_2) \quad \text{und} \quad M_3 = i\hat{U}(\Omega_3)$$

In Vektornotation lautet dies

$$M(\boldsymbol{\omega}) = \sum_{i=1}^3 M_i \omega_i$$

Für die Lie-Algebra bekommen wir eine ähnliche Form zu (6.10)

$$[M_j, M_k] = i\epsilon_{jkl} M_l \quad (6.13)$$

Eine endliche Rotation $|\varphi|$ um die e_φ -Achse wird dann in Unitärer Darstellung aufgefasst mit

$$\hat{U}(R(\varphi)) = e^{i\sum_j \varphi_j M_j} = e^{i\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{M}} \quad (6.14)$$

Der Grund, warum man eine unitäre Darstellung möchte, wird dann im konkreten Fall des Zeitentwicklungsoperator deutlich. Wichtig ist, dass die Generatoren oftmals die Größen sind, welche man misst, und aus den Axiomen der Quantenmechanik wissen wir, dass Observablen hermitesche Operatoren zugeordnet werden.

6.6 Unitäre Darstellung der Lie Algebra $\mathfrak{so}(3)$

In der Darstellungstheorie beschreibt man Gruppen durch Matrizen. Als Beispiel hatten wir die (6.3) und (6.4) Rotationsmatrizen als Repräsentationen der Gruppe $SO(3)$ auf dem Vektorraum \mathbb{R}^3 . Nichts hindert uns daran, die Wirkung der Gruppe auf einen beliebigen anderen Vektorraum zu betrachten. Man kann beispielsweise betrachten, wie $SO(3)$ auf \mathbb{R}^1 oder auf \mathbb{R}^4 wirkt. Im vierdimensionalen wissen wir, dass man 4×4 -Matrizen erhalten muss. Dies mag etwas verwirrend erscheinen, da wir $SO(3)$ als die Menge

$$SO(3) = \{R \in \text{reelle } 3 \times 3 \text{ Matrizen} : RR^T = \mathbb{1} \text{ mit } \det(R) = 1\}$$

definiert haben. Die anderen Fälle sind eine Abstrahierung der expliziten 3-dimensionalen Darstellung. Dies wird häufig als explizite Repräsentation eingeführt, um die Gruppeneigenschaften genauer zu untersuchen. Es gibt wie erläutert jedoch nicht nur diese eine Darstellung. Mithilfe der Darstellungstheorie werden wir analysieren können, wie die Gruppen auf verschiedenen Vektorräumen wirken.

6.6.1 Darstellungstheorie

Elemente einer Gruppe können abstrakt betrachtet werden. Für viele physikalische Anwendungen ist es hilfreich, die Wirkung der Gruppe auf einem bestimmten Vektorraum zu analysieren. In der Darstellungstheorie weist man jedem Element g eine $d \otimes d$ matrix $D(g)$, so dass ein Homomorphismus besteht.

Gruppen-Homomorphismus: Seien (G, \star) und (H, \circ) zwei Gruppen. Eine Abbildung $\phi : G \rightarrow H$ ist ein Gruppenshomomorphismus falls für alle $g, g_2 \in G$:

$$\phi(g_1 \star g_2) = \phi(g_1) \cdot \phi(g_2)$$

Existiert ein Gruppenhomomorphismus einer Gruppe G auf die Gruppe der nicht-singulären $d \times d$ Matrizen $\Gamma(g)$ mit Matrixmultiplikation als Gruppenoperation, dann bildet die Gruppe der Matrizen $\Gamma(g)$ eine d -dimensionale Darstellung \mathcal{D} von G . Mathematisch:

$$\mathcal{D} : G \mapsto GL(V), \quad \phi(g_1 g_2) = \phi(g_1) \phi(g_2)$$

Viele Darstellungen erweisen sich als äquivalent. Mathematisch lässt sich das mit Ähnlichkeitstransformationen erklären. Man definiert

Ähnlichkeitstransformation: Sei \mathcal{D} eine d -dimensionale Darstellung einer Gruppe G und S eine $d \otimes d$ -reguläre Matrix. Definiere für jedes $g \in G$ eine $d \otimes d$ Matrix $\mathcal{D}'(g)$ mit

$$\mathcal{D}'(g) = S^{-1} \mathcal{D}(g) S$$

Dann bildet diese Menge der Matrizen ebenfalls eine d -dimensionale Darstellung von G . Die Darstellungen \mathcal{D} und \mathcal{D}' sind äquivalent.

6.7 Irreduzible und Reduzible Darstellungen

Im Beispiel von $SO(3)$ haben wir eine drei-dimensionale Darstellung gefunden. Es gibt auch die triviale 1 dimensionale Darstellung $\mathcal{D}^{(1)}(g)$. Man kann nun fragen, ob es eine 8-dimensionale Darstellung gibt? Die Antwort ist ja, und eine mögliche Darstellung kann die Form

$$\mathcal{D}(g) = \begin{pmatrix} \mathcal{D}^{(1)}(g) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{D}^{(1)}(g) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{D}^{(3)}(g) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{D}^{(3)}(g) \end{pmatrix}$$

annehmen. Diese Matrix ist in blockdiagonaler Form: es gibt kleinere Matrizen entlang der Diagonalen. Eine irreduzible Darstellung kann nicht durch Ähnlichkeitstransformationen in Blockdiagonalform gebracht werden. Die obige Darstellung $\mathcal{D}(g)$ ist reduzibel und kann als direkte Summe ihrer Darstellungen beschrieben werden

$$\mathcal{D}(g) = \mathcal{D}^{(1)}(g) \oplus \mathcal{D}^{(1)}(g) \oplus \mathcal{D}^{(3)}(g) \oplus \mathcal{D}^{(3)}(g)$$

Diese Beobachtung motiviert folgende Definition:

Irreduzible Darstellung: Eine unitäre Darstellung $U(g \in G)$ von G auf dem Hilbertraum \mathcal{H} heisst irreduzibel, wenn es keine nicht-trivialen Unterräume K von \mathcal{H} gibt, welche unter $U(g)$ auf sich selbst abgebildet werden. Triviale Unterräume sind $K = \mathcal{H}, K = 0$.

Zerlegung reduzibler Darstellung in irreduzible Darstellungen durch Zerlegung von \mathcal{H} in Unterräume $\mathcal{H} = K \oplus K'_\perp$

Wichtig für das Verständnis wird dann später, dass man für jede Lie Gruppe die Generatoren gleichzeitig durch Ähnlichkeitstransformationen diagonalisieren kann, und die Eigenvektoren der diagonalisierten Generatoren jeweils die Basis der irreduziblen Unterräume bilden.

6.8 Irreduzible Darstellungen der Lie-Gruppe von $SO(3)$

Suche: endlich-dimensionale, irreduzible unitäre Darstellung der $so(3)$.

Die drei Generatoren M_1, M_2 und M_3 ⁴ kommutieren nicht miteinander und können somit nicht simultan diagonalisiert werden. Die Wahl einer Basis ist uns überlassen. Wir wählen somit eine Basis, in welcher M_3 diagonal ist. Wir definieren

Auf-/Absteigeoperatoren der Algebra:

$$M_{\pm} = M_1 \pm iM_2$$

Damit lässt sich die Lie-Algebra umformen zu

$$[M_3, M_{\pm}] = \pm M_{\pm} \quad \text{und} \quad [M_+, M_-] = 2M_3 \quad (6.15)$$

Die Eigenwertgleichung für den Operator M_3 für den Eigenvektor ψ_z und Eigenwert z lautet

$$M_3 |\psi_z\rangle = z |\psi_z\rangle \quad (6.16)$$

Wir wissen, dass M_3 hermitesch ist und somit der Eigenwert z einer reellen Zahl entspricht. Betrachten wir nur

$$M_3 M_{\pm} |\psi_z\rangle = (M_{\pm} M_3 + [M_3, M_{\pm}]) |\psi_z\rangle = (M_{\pm} M_3 \pm M_{\pm}) |\psi_z\rangle$$

wo wir die Eigenschaft des Kommutators $[M_3, M_{\pm}] = \pm M_{\pm}$ verwendet haben. Nutzt man nun die Eigenwertgleichung (6.16) so erhält man

$$(M_{\pm} z \pm M_{\pm}) |\psi_z\rangle = (z \pm 1) M_{\pm} |\psi_z\rangle$$

Man erhält zusammenfassend

$$M_3 \{M_{\pm} |\psi_z\rangle\} = (z \pm 1) \{M_{\pm} |\psi_z\rangle\}$$

welches wieder einer Eigenwertgleichung entspricht. Die Operatoren M_+ und M_- erhöhen oder erniedrigen den Eigenzustand mit unbekanntem Koeffizienten.

$$M_+ |\psi_m\rangle = \mu_{m+1} |\psi_{m+1}\rangle \quad \text{und} \quad M_- |\psi_m\rangle = \nu_{m-1} |\psi_{m-1}\rangle \quad (6.17)$$

Um die Koeffizienten zu bestimmen, multiplizieren wir (6.17) links mit dem Zustand $\langle \psi_{m+1} |$ und lassen den Operator M_+ auf den Ket wirken

$$\langle \psi_{m+1} | M_+ |\psi_m\rangle = \mu_{m+1} \langle \psi_{m+1} | \psi_{m+1}\rangle = \mu_{m+1} \quad (6.18)$$

Im letzten Schritt haben wir die Bedingung dass die Zustände normalisiert sind, also $\langle \psi_{m+1} | \psi_{m+1}\rangle = 1$ verwendet. Nimmt man das komplex Konjugierte von (6.18) und verwendet die Eigenschaft

$$(M_+)^{\dagger} = (M_1 + iM_2)^{\dagger} = J_1 - iJ_2 = M_-$$

erhält man

$$\langle \psi_m | (M_+)^{\dagger} | \psi_{m+1}\rangle = \langle \psi_m | M_- | \psi_{m+1}\rangle = \langle \psi_m | \nu_m | \psi_m\rangle = \nu_m \underbrace{\langle \psi_m | \psi_m\rangle}_{=1} = \nu_m^*$$

Somit finden wir den Zusammenhang zwischen den Koeffizienten als $\nu_{m-1} = \mu_m^*$ womit wir die Eigenwertgleichung des Absteigeoperators (6.17) auch schreiben können als

$$M_- |\psi_m\rangle = \mu_m^* |\psi_{m-1}\rangle \quad (6.19)$$

Wirkt man mit M_+ auf (6.19), erhalten wir die wichtige Erkenntnis

$$M_+ M_- |\psi_m\rangle = \mu_m^* M_+ |\psi_{m-1}\rangle = |\mu_m|^2 |\psi_m\rangle \quad (6.20)$$

Alternativ lässt man M_- auf die Eigenwertgleichung von M_+ wirken, bekommen wir

$$M_- M_+ |\psi_m\rangle = \mu_{m+1} M_- |\psi_{m+1}\rangle = |\mu_{m+1}|^2 |\psi_m\rangle \quad (6.21)$$

⁴Es handelt sich hier um Operatoren, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Operatornotation verzichtet

Abbrechen der Representation

Unsere Representation soll endlich sein, es muss also eine Abbruchbedingung geben. Somit existiert ein Zustand $|\psi_j\rangle$, so dass

$$M_3 |\psi_j\rangle = j |\psi_j\rangle$$

Für welche wir ein Beschränkung oben und unten haben

$$M_+ |\psi_j\rangle = 0 \quad \text{und für ein } k \in \mathbb{N} \quad M_- |\psi_{j-k}\rangle = 0$$

Oder anders formuliert

$$M_+ |\psi_j\rangle = \mu_{j+1} |\psi_{j+1}\rangle \quad M_- |\psi_{j-k}\rangle = \nu_{(j-k-1)} |\psi_{(j-k-1)}\rangle \Rightarrow \mu_{j+1}, \nu_{j-k-1} = 0 \quad (6.22)$$

Aus der obigen Bedingung folgt auch, dass $\langle \psi_j | M_- M_+ | \psi_j \rangle$ gleich Null ist

$$\langle \psi_j | M_- M_+ | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | M_+ M_- - [M_+, M_-] | \psi_j \rangle = 0$$

Wir verwenden (6.20) und die Kommutatoreigenschaft (6.15) und erhalten

$$\langle \psi_j | M_+ M_- - 2M_3 | \psi_j \rangle = |\mu_j|^2 - 2j = 0 \rightarrow |\mu_j|^2 = 2j$$

Weiterhin für einen beliebigen Zustand auf der Leiter $|\psi_m\rangle$ mit der Verwendung von (6.19) und (6.20)

$$\langle \psi_m | [M_+, M_-] | \psi_m \rangle = \langle \psi_m | M_+ M_- - M_- M_+ | \psi_m \rangle = |\mu_m|^2 - |\mu_{m+1}|^2 = \langle \psi_m | M_3 | \psi_m \rangle = 2m$$

Wir haben also eine Rekursionsformel:

$$|\mu_m|^2 = |\mu_{m+1}|^2 + 2m \quad (6.23)$$

mit $|\mu_j|^2 = 2j$ erhalten wir

$$\begin{aligned} |\mu_{j-1}|^2 &= |\mu_j|^2 + 2(j-1) = 2(2j-1) \\ |\mu_{j-2}|^2 &= |\mu_{j-1}|^2 + 2(j-2) = 2(3j-1-2) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Man erhält mit der Gauss Formel $\sum_{i=1}^s i = \frac{1}{2}k(k+1)$

$$|\mu_{j-k}|^2 = 2 \left((k+1)j - \sum_{i=1}^k i \right) = 2 \left((k+1)j - \frac{1}{2}k(k+1) \right) = (k+1)(2j-k) \quad (6.24)$$

Ersetzt man $k = j - m$ im Ausdruck $|\mu_{j-k}|^2$, so erhält man den Koeffizient μ_m eines Zustandes auf der Leiter

$$|\mu_m|^2 = (j+m)(j+1-m)$$

Für die Auf- und Absteiggleichungen hatten wir

$$M_+ |\psi_m\rangle = \mu_{m+1} |\psi_{m+1}\rangle \quad \text{und} \quad M_- |\psi_m\rangle = \mu_m^* |\psi_{m-1}\rangle$$

Mit (6.23), erhalten wir für $|\mu_{m+1}| = \sqrt{|\mu_m|^2 - 2m} = \sqrt{j^2 + j - m - m^2} = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}$ und somit die expliziten Ausdrücke

$$M_+ |\psi_m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} |\psi_{m+1}\rangle \quad (6.25)$$

$$M_- |\psi_m\rangle = \sqrt{(j+m)(j+1-m)} |\psi_{m-1}\rangle \quad (6.26)$$

Es lässt sich leicht überprüfen, dass für $m = -j$, die Anwendung des Absteigeoperators M_- genau Null ergibt. Genauso im Fall des Aufsteigeoperators hat man, dass bei $m = j$ das Spektrum des Operators M_+ terminiert.

In (6.24) sehen wir, dass für $k = 2j$ der Koeffizient $|\mu_{j-k}|^2$ verschwindet, welches genau unserer Abbruchbedingung (6.22) entspricht, denn

$$M_- |\psi_{j-k}\rangle = \nu_{(j-k-1)} |\psi_{(j-k-1)}\rangle = \mu_{j-k}^* |\psi_{(j-k-1)}\rangle = 0$$

Der kleinste Wert der Leiter ist somit $-j$. Da k die Anzahl Schritte zählt, welche man auf der Leiter herunterklettert, folgert man $-j \leq m \leq j$. Aus $k = 2j$ lässt sich folgern, dass j halbzahlige und ganzzahlige Werte annehmen kann

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (6.27)$$

Somit kann zu jedem j eine endliche $(2j + 1)$ -dimensionale irreduzible Darstellung $\mathcal{D}(R)$ der Lie-Algebra $\mathfrak{so}(3)$ gefunden werden. Im folgenden benutzen wir explizit die Leiteroperatoren um Darstellungen der Lie-Algebra $\mathfrak{so}(3)$ auf einem Vektorraum V_j der Dimension $(2j + 1)$ zu berechnen. Eine Basis für den Vektorraum V_j ist dann wie bereits erwähnt gegeben durch die Eigenvektoren $|j, m\rangle$ des Operators M_3 . Jede irreduzible Darstellung von $SO(3)$ ist äquivalent zu einer dieser Darstellungen.

Bemerkung: Nehme man das Beispiel eines halbzahligen $j = 1/2$. Die Dimension einer Representation ist gegeben durch $(2j + 1)$, welches für unser Beispiel einer $\dim=2$ entsprechen würde. Es mag einem aufgefallen sein, dass wir jedoch keine 2 dimensionale Representation für $SO(3)$ gefunden haben. Um etwas hervorzugreifen; das Problem wird mithilfe der Gruppe $SU(2)$ gelöst, welche Elektronenspins beschreibt. Man kann zeigen, dass ein Homomorphismus zwischen den Gruppen $SU(2)$ und $SO(3)$, ϕ existiert

$$\phi : SU(2) \mapsto SO(3)$$

Die Klassifizierung der Darstellungen geschieht durch sogenannte Casimir-Operatoren. Für $SO(3)$ gibt es nur einen solchen Casimir-Operator.

Casimir Invariante/Operator: Der Casimir Operator der $SO(3)$ ist definiert als

$$\mathbf{M}^2 = M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 = \frac{1}{2}(M_+M_- + M_-M_+) + M_3^2 = M_+M_- + M_3(M_3 - 1)$$

Für den Casimir-Operator kann man zeigen, dass er mit allen Komponenten M_i kommutiert. Das bedeutet, dass die Grösse \mathbf{M}^2 unter Rotationen unverändert bleibt. Casimir-Invarianten oder Operatoren sind also Grössen, welche sich unter der Gruppenoperation nicht verändern. Allgemein kann eine Gruppe mehrere Casimir-Invarianten haben. Wir haben

$$[\mathbf{M}^2, M_i] = 0 \quad (6.28)$$

Da wir eine Basis von M_3 gewählt haben und sehen, dass \mathbf{M}^2 mit M_3 kommutiert, bedeutet das, dass es gemeinsame Eigenfunktionen gibt. Wendet man den Operator auf einen Zustand

$$|j, m\rangle \quad \text{mit} \quad m \in \{-j, -j + 1, \dots, j - 1, j\}$$

an, dann erhält man

$$\mathbf{M}^2 |j, m\rangle = \left(\frac{1}{2}(M_+M_- + M_-M_+) + M_3^2 \right) |j, m\rangle = \left(\frac{1}{2} (|c_m|^2 + |c_{m+1}|^2) + m^2 \right) |j, m\rangle$$

welches uns die wichtige Eigenwertgleichung

$$\mathbf{M}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad (6.29)$$

gibt. Man erkennt, dass diese nur von j und nicht von m abhängt. Da \mathbf{M}^2 mit M_3 kommutiert, haben sie gemeinsame Eigenfunktionen, wir verwenden nun die gemeinsamen Eigenvektoren $|j, m\rangle$ und erhalten somit die Eigenwertgleichungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^2 |j, m\rangle &= j(j+1) |j, m\rangle \\ M_3 |j, m\rangle &= m |j, m\rangle \end{aligned}$$

Die triviale Darstellung von $\mathbf{SO}(3)$

In Gleichung (6.27) haben wir bereits alle möglichen Werte von j aufgelistet. Der kleinstmögliche Wert den j annehmen kann ist $j = 0$. Die resultierende Darstellung wirkt auf einen eindimensionalen Vektorraum, da $2j + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$. Mit der Kommutatoreigenschaft (6.13), erfüllt die Zahl 0 alleine diese. Das bedeutet unsere Generatoren sind 0 und in der Exponentialfunktion eingesetzt erhalten wir die triviale Transformation $U = e^0 = 1$. Alle Elemente der $j = 0$ Darstellung sind somit invariant unter Rotationen und werden als Skalare bezeichnet.

6.9 Bestimmung der Drehimpuls Eigenfunktionen im Ortsraum

Wir haben bereits im vorherigen Abschnitt mithilfe der Auf- und Absteigeoperatoren alle möglichen unitären, irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{so}(3)$ gefunden. Wir wollen nun konkrete Ortsdarstellungen der Operatoren M_i finden. Eine natürliche Ortsdarstellung für das Drehimpulsproblem in \mathbb{R}^3 ist die Einheitssphäre S^2 . Der Raum der quadratintegrierbaren Funktionen über \mathbb{R}^3 lässt sich gemäss $L_2(\mathbb{R}^3) = L_2(S^2) \otimes L_2(\mathbb{R}^+)$ zerlegen. Eine Ortsbasis ist durch die Winkel θ und φ gegeben: $|\theta, \varphi\rangle$. Wir wollen also nun die abstrakten Vektoren $|l, m\rangle$ in der $|\theta, \varphi\rangle$ Basis darstellen.

Dazu betrachten wir nochmals die unitäre Darstellung der Rotation (Siehe Gleichung 6.9). Eine allgemeine Drehung um den Winkel $\Omega(\boldsymbol{\omega})$ kann mithilfe von:

$$\hat{U}(R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)\psi)(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)\mathbf{x}) \quad (6.30)$$

beschrieben werden. Mithilfe der expliziten Form der Rotation (siehe 6.9):

$$R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon) = \exp(\varepsilon\Omega(\boldsymbol{\omega})) \rightarrow R^{-1}(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon) = \exp(-\varepsilon\Omega(\boldsymbol{\omega})) \quad (6.31)$$

erhalten wir für (6.30):

$$\hat{U}(R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)\psi)(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)\mathbf{x}) \approx \left(\mathbb{1} - \varepsilon\Omega(\boldsymbol{\omega}) \cdot (\mathbf{x} \cdot \nabla) + \frac{\varepsilon^2}{2!} (\Omega(\boldsymbol{\omega}) \cdot (\mathbf{x} \cdot \nabla))^2 \dots \right) \quad (6.32)$$

$$= [\exp(-\varepsilon(\Omega(\boldsymbol{\omega}\mathbf{x}) \cdot \nabla\psi))](\mathbf{x}) \quad (6.33)$$

wobei die Taylor Entwicklung von $R^{-1}(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon) = \exp(-\varepsilon\Omega(\boldsymbol{\omega}))$ verwendet wurde. Ein Vergleich mit

$$\hat{U}(R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)\psi)(\mathbf{x}) = (\exp(-i\varepsilon\hat{M}\psi))(x) \quad (6.34)$$

gibt uns den Ausdruck $\mathbf{M} = -i\mathbf{x} \times \nabla$. Mit dem Bahndrehimpuls im Ortsraum $\hat{L} = \hbar\mathbf{x}/i \times \mathbf{p}$ erhalten wir dann die Beziehung:

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \nabla = \hbar \mathbf{M} \quad (6.35)$$

Wir sehen also, dass der Drehimpuls aufgrund des Noether Theorems der erzeugende Operator der Rotation ist. Um das Probleme explizit zu lösen ist es aufgrund der Form der infinitesimale Drehung um Winkel $\varepsilon\boldsymbol{\omega}$:

$$U(R(\varepsilon\boldsymbol{\omega}))\psi(\mathbf{x}) \simeq (1 - \varepsilon(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{x}) \cdot \nabla)\psi(\mathbf{x}) \quad (6.36)$$

sinnvoll zu Kugelkoordinaten zu wechseln. Mithilfe des Jacobians:

$$\begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix} = \frac{\partial(r, \theta, \varphi)}{\partial(x, y, z)} \begin{pmatrix} \partial/\partial r \\ \partial/\partial \theta \\ \partial/\partial \varphi \end{pmatrix} \quad (6.37)$$

ergeben die einzelnen Operatoren folgende Differentialoperatoren

$$M_x = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i \left(\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot(\theta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.38)$$

$$M_y = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = i \left(\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot(\theta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.39)$$

$$M_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.40)$$

Damit gilt für die Leiteroperatoren und den Casimiroperator:

$$\begin{aligned} M_{\pm} &= M_x \pm M_y = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \left(\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right) \\ \mathbf{M}^2 &= - \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \end{aligned} \quad (6.41)$$

Die Eigenwertgleichungen:

$$\mathbf{M}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle \quad \text{und} \quad M_3 |j, m\rangle = m |j, m\rangle \quad (6.42)$$

in Kugelkoordinaten lauten dann:

$$\left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} + j(j+1) \right] \psi_{j,m}(\theta, \varphi) = -j(j+1) \psi_{j,m}(\theta, \varphi) \quad (6.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{j,m}(\theta, \varphi) = im \psi_{j,m}(\theta, \varphi) \quad (6.44)$$

wo wir die Projektion auf die Ortsbasis $\psi_{j,m}(\theta, \varphi) = \langle \mathbf{x} | j, m \rangle = |j, m\rangle(\varphi, \theta)$ verwendet haben⁵. Mithilfe des Separationsansatzes:

$$\psi_{j,m}(\varphi, \theta) = \Phi(\varphi)\Theta(\theta) \quad (6.45)$$

⁵Der Radius bleibt bei Rotationen invariant und somit betrachten wir hier nur die Winkelanteile der Kugelkoordinaten.

erfolgt unmittelbar mithilfe einer einfachen Integration des Terms (6.44):

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad (6.46)$$

Die Wellenfunktion muss stetig sein und somit die Bedingung $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$ erfüllen. Das bedeutet, dass m ganzzahlig sein muss und somit auch j , wir haben also die Einschränkung:

$$j = 0, 1, 2, 3, \dots; \quad m = -j, -j + 1, \dots, 0, \dots, j - 1, j \quad (6.47)$$

A Es soll angemerkt sein, dass der Buchstabe j oftmals den Gesamtdrehimpuls $j = l + s$ beschreibt. Wir betrachten hier keine internen Freiheitsgrade, wie den Spin, und somit gelte $s = 0$ und $j = l$.

Füge man die Wellenfunktion $\psi_{j,m} = \exp(im\varphi)\Theta(\theta)$ in die Differentialgleichung (6.44) ein, erhalten wir:

$$\left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} + j(j+1) \right] \Theta(\theta) = 0 \quad (6.48)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung, sollte einem bereits aus der Elektrodynamik bekannt sein und sind die *Kugelflächenfunktionen*

$$\psi_{j,m}(\varphi, \theta) = Y_{j,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi} \frac{(j-m)!}{(j+m)!}} P_{j,m}(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad (6.49)$$

$P_{j,m}$ ist die assoziierte Legendrefunktion, welche die verallgemeinert Legendre Gleichung:

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] P(z) = 0 \quad (6.50)$$

mit $z = \cos(\theta)$ lösen. Die explizite Lösung der Gleichung führt auf folgende Form der assoziierten Legendrefunktionen:

$$P_{j,m}(z) = \frac{(-1)^m}{2^j j!} (1-z^2)^{m/2} \frac{d^{j+m}}{dz^{j+m}} (z^2-1)^j \quad (6.51)$$

Wir haben somit

$$\langle \theta, \varphi | j, m \rangle = Y_{j,m}(\theta, \varphi) \quad (6.52)$$

Die Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen sind:

Orthogonalität: $\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{jm}^*(\theta, \varphi) Y_{j'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$

Vollständigkeit: $\sum_{j=0}^\infty \sum_{m=-j}^j Y_{jm}(\theta, \varphi) Y_{jm}^*(\theta', \varphi') = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi')$

Additionstheorem: $\sum_{m=-j}^j Y_{jm}(\theta, \varphi) Y_{jm}(\theta', \varphi') = \frac{2j+1}{4\pi} P_j(\cos \psi^*), \quad \psi^* = \angle(\mathbf{e}, \mathbf{e}')$

Raumspiegelungen: $Y_{j-m} = (-1)^m Y_{jm}(\theta, \varphi)$
 $P Y_{jm}(\theta, \varphi) = Y_{jm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^j Y_{jm}(\theta, \varphi)$

Wir können ein beliebiges $\psi \in L_2(\Omega)$ entwickeln als

$$\psi(\theta, \varphi) = \sum_{j=0}^\infty \sum_{m=-j}^j c_{jm} Y_{jm}(\theta, \varphi)$$

und durch ein Element $(c_{00}, c_{11}, c_{10}, \dots)^\top$ darstellen. Wir haben die reduzible Darstellung durch unendlich viele irreduzible Darstellungen beschrieben. Es gibt also zwei äquivalente Darstellungen:

- M_i sind Differentialoperatoren auf $L_2(\Omega)$ und $|j, m\rangle \sim Y_{jm}(\theta, \varphi) \in L_2(\Omega)$.
- M_i sind hermitesche $(2j + 1) \times (2j + 1)$ Matrizen und $|j, m\rangle$ Vektoren in \mathbb{C}^{2j+1} .

Auf $L_2(\Omega)$ haben wir eine explizite Darstellung von M_i und M_\pm .

Wir haben nun unitäre Darstellungen zur Drehgruppe gefunden. Die Funktion zu $j = 0$ ist invariant in θ, φ , die Kugelfunktionen zu allen anderen j, m sind aber *nicht invariant* unter Rotationen, gehen jedoch ineinander über unter Rotationen. Zum Beispiel spannt $j = 1$ einen Unterraum auf, wobei eine beliebige ($j = 1$)-Funktion eine Linearkombination von Y_{10}, Y_{11}, Y_{1-1} ist. Diese bleibt bei einer Rotation eine Linearkombination dieser Funktionen, welche also einen Unterraum aufspannen mit wohldefinierten Transformationseigenschaften unter der $j = 1$ Darstellung. Falls $|\psi\rangle$ unter \mathcal{D}_j transformiert, sagen wir, dass $|\psi\rangle$ den Drehimpuls j hat.

Also: Der $(2l + 1)$ -dimensionale Unterraum (wobei S^2 die Einheitssphäre ist)

$$\mathcal{Y}_l = \text{Span}\{Y_{lm} \mid m = -l, \dots, l\} \subset L_2(S^2)$$

aufgespannt durch die Funktionen des Multipletts mit Bahndrehimpuls l , wird durch die Operatoren L_3, L_\pm und damit durch die Drehimpulsoperatoren auf sich abgebildet. Damit ist jedes \mathcal{Y}_l in der orthogonalen Zerlegung

$$L_2(S^2) = \mathcal{Y}_0 \oplus \mathcal{Y}_1 \oplus \mathcal{Y}_2 \oplus \dots = \bigoplus_{l=0}^{\infty} \mathcal{Y}_l \quad (6.53)$$

invariant unter jeder Potenz von $\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ (wobei $\boldsymbol{\alpha}$ den Drehwinkel und die Drehachse angibt), und damit unter jeder Drehung $\hat{U}(\boldsymbol{\alpha})$, die wie folgt wirkt:

$$\left(\hat{U}(\boldsymbol{\alpha})\psi\right)(\mathbf{x}) = \left(e^{-i\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{L}}/\hbar}\psi\right)(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}(\boldsymbol{\alpha})\mathbf{x})$$

Zentralpotential

Wir wollen in diesem Abschnitt rotationssymmetrische Potentiale betrachten. Solche Potentiale hängen lediglich von der Distanz zum Ursprung ab, d.h. $V(\mathbf{x}) = V(|\mathbf{x}|)$. Beispiele solcher Zentralpotentiale sind das Keplerproblem oder die Streuung von Teilchen an einer harten Kugel. Der rotationssymmetrische Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(|\mathbf{r}|) \quad (7.1)$$

da $\hat{\mathbf{p}}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ und $r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ beide invariant unter Rotationen sind.

7.1 Schrödingergleichung für Zentralpotentiale

Um die Schrödingergleichung für Zentralpotentiale zu definieren, betrachte zunächst:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = (\hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}) \cdot (\hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (7.2)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 &= \sum_{ijklmk} \varepsilon_{ijk} x_i p_j \varepsilon_{lmk} x_l p_m \\ &= \sum_{ijlm} (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) x_i p_j x_l p_m \\ &= \sum_{ijlm} [\delta_{il} \delta_{jm} x_i (x_l p_j - i\hbar \delta_{jl}) p_m - \delta_{im} \delta_{jl} x_i p_j (p_m x_l + i\hbar \delta_{lm})] \\ &= \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} - \sum_{ijlm} \delta_{im} \delta_{jl} [x_i p_m (x_l p_j - i\hbar \delta_{jl}) + i\hbar \delta_{lm} x_i p_j] \\ &= \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}}. \end{aligned}$$

□

Die Auswertung von $\hat{\mathbf{L}}^2$ im Ortsraum ergibt

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{L}}^2 | \psi \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle \quad (7.3)$$

und wir erhalten für die einzelnen Terme:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{x}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 | \psi \rangle = r^2 \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}}^2 | \psi \rangle \quad (7.4)$$

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \mathbf{x} \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (7.5)$$

$$\langle \mathbf{r} | (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \langle \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (7.6)$$

Löst man den resultierenden Ausdruck (7.3) nach $\langle r|\hat{\mathbf{p}}^2|\psi\rangle$ der rechten Seite von (7.4) auf, folgt für den quadratischen Impulsoperator im Ortsraum

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2 - \frac{\hbar^2}{r^2}\left(\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r\frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2 - \hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) \quad (7.7)$$

und die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit (7.7) lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r)\right]\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi) \quad (7.8)$$

Da \mathbf{L} nur auf den Winkelanteil wirkt, lässt sich durch den Separationsansatz

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) = R(r)Y_{lm}(\varphi, \theta) \quad (7.9)$$

und die Eigenwertgleichung der Kugelflächenfunktionen

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\varphi, \theta) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\varphi, \theta), \quad (7.10)$$

die Schrödingergleichung (7.8) wie folgt zu einem Radialproblem vereinfachen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right]R(r) = ER(r) \quad (7.11)$$

Verwendet man die Substitution

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}, \quad (7.12)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)R(r) = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r), \quad (7.13)$$

so dass wir folgendes Radialproblem erhalten:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right]u(r) = Eu(r) \quad (7.14)$$

Dies entspricht einer *eindimensionalen* Schrödingergleichung mit effektivem Potential:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m^2}\frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r)\right]u(r) = Eu(r) \quad \text{mit} \quad V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}} \quad (7.15)$$

Ausgehend von einem dreidimensionalen Fall, haben wir somit das Problem auf ein eindimensionales reduziert und man kann nun die bereits in Kapitel 3 erwähnten Methoden verwenden, um diese Differentialgleichung zu lösen.

Es soll angemerkt sein, dass (7.15) keine Abhängigkeit von m (der Quantenzahl des \hat{L}_3/z Operators) aufweist. Dies ist eine direkt Konsequenz der Rotationsinvarianz des Hamiltonians.

Das effektive Potential weist bereits auf eine sogenannte Drehimpulsbarriere oder Zentrifugalbarriere hin. Das heisst, nur für $l = 0$ ist $V_{\text{eff}}(r) = V(r)$. Sonst wirkt zusätzlich das abstossende Potential $V_l(r) = \hbar^2 l(l+1)/2mr^2$. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude (und somit die Wahrscheinlichkeit), ein Teilchen mit einem nicht-verschwindenden Drehimpuls $l > 0$ im Ursprung zu finden, ist sehr gering. Hingegen ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit Drehimpuls $l = 0$ im Ursprung aufzufinden, sehr gross.

Wir wollen nun zeigen, dass der Drehimpulsoperator mit dem Hamiltonoperator kommutiert. Einfachheitshalber zeigen wir es nur anhand der z -Komponente (die Erkenntnisse lassen sich dann auf die anderen Achsen übertragen). Aufgrund von (6.35) erhält man im Ortsraum:

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (7.16)$$

Um zu zeigen, dass der Hamiltonoperator rotationsinvariant ist (was mit der Aussage, dass der Hamiltonoperator mit dem Drehimpulsoperator kommutiert, äquivalent ist), bemerke:

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_x] = [\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{p}_x] = [\hat{x}\hat{p}_y, \hat{p}_x] = [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{p}_y = i\hbar\hat{p}_y \quad (7.17)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_y] = [\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{p}_y] = -[\hat{y}\hat{p}_x, \hat{p}_y] = -[\hat{y}, \hat{p}_y]\hat{p}_x = -i\hbar\hat{p}_x \quad (7.18)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_z] = [\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x, \hat{p}_z] = 0 \quad (7.19)$$

und somit:

$$[\hat{L}_z, \hat{\mathbf{p}}^2] = [\hat{L}_z, \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \quad (7.20)$$

$$= \hat{p}_x[\hat{L}_z, \hat{p}_x] + [\hat{L}_z, \hat{p}_x]\hat{p}_x + \hat{p}_y[\hat{L}_z, \hat{p}_y] + [\hat{L}_z, \hat{p}_y]\hat{p}_y \quad (7.21)$$

$$= 2i\hbar\hat{p}_x\hat{p}_y - 2i\hbar\hat{p}_x\hat{p}_y = 0 \quad (7.22)$$

Der Operator \hat{L}_z kommutiert also mit der kinetischen Energie des Hamiltonoperators (7.1). Um zu zeigen, dass $V(|r|)$ auch mit \hat{L}_z kommutiert, lässt sich analog zeigen, dass

$$[\hat{L}_z, \hat{x}] = i\hbar\hat{y}, \quad [\hat{L}_z, \hat{y}] = -i\hbar\hat{x}, \quad [\hat{L}_z, \hat{z}] = 0, \quad (7.23)$$

und somit folgt:

$$[\hat{L}_z, \hat{x}^2, \hat{y}^2, \hat{z}^2] = \hat{x}[\hat{L}_z, \hat{x}] + [\hat{L}_z, \hat{x}]\hat{x} + \hat{y}[\hat{L}_z, \hat{y}] + [\hat{L}_z, \hat{y}]\hat{y} \quad (7.24)$$

$$= i\hbar\hat{x}\hat{y} + i\hbar\hat{y}\hat{x} - i\hbar\hat{y}\hat{x} - i\hbar\hat{x}\hat{y} = 0 \quad (7.25)$$

Dementsprechend kommutiert \hat{L}_Z auch mit der Potentiellen Energie und \hat{L}_z kommutiert mit dem gesamten Hamiltonoperator:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.26)$$

Die Wahl der Richtung ist willkürlich und somit gilt ebenfalls:

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = [\hat{H}, \hat{L}_y] = 0 \quad (7.27)$$

Da \hat{H} als Skalar invariant unter Drehungen ist, d.h. Rotationssymmetrie besitzt, gelte für die Observablen:

$$\boxed{[\hat{H}, \mathbf{L}] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{H}, \mathbf{L}^2] = 0,} \quad (7.28)$$

Bemerkung: Man erinnere sich an die Casimir Operatoren (6.8.2) und $\mathbf{L} = \hbar\mathbf{M}$. Für die einzelnen Komponenten des Casimir Operators (in diesem Fall der Drehimpuls) gelte:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \quad (7.29)$$

und $[\hat{L}_i, \hat{L}_i] = 0$ für $i = x, y, z$. Der Operator $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ kommutiert mit den Komponenten von $\hat{\mathbf{L}}$

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (7.30)$$

und wir erhalten:

Quantenzahlen für kugelsymmetrische Potentiale: Die drei Operatoren \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z bilden einen vollständigen Satz von verträglichen Observablen für ein rotationssymmetrisches Potential. Die gemeinsamen Eigenfunktionen dieser verträglichen Observablen bezeichnen wir mit $|Elm\rangle$. Sie erfüllen die Eigenwertgleichung:

$$\hat{H} |Elm\rangle = E |Elm\rangle \quad (7.31)$$

$$\hat{L}^2 |Elm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |Elm\rangle \quad (7.32)$$

$$\hat{L}_3 |Elm\rangle = \hbar m |Elm\rangle \quad (7.33)$$

In der Ortsdarstellung verwenden wir die Projektion:

$$\psi_{Elm}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | Elm \rangle = R_{El}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta) \quad (7.34)$$

Randbedingung

Wir wollen voraussetzen, dass das Potential im Unendlichen mindestens wie $1/r$ verschwindet und im Nullpunkt entweder regulär ist oder dort schwächer als $-1/r^2 \rightarrow \infty$ divergiert, d.h:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r V(r) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (7.35)$$

Für $E > 0$ können wir nach den Überlegungen von Kapitel 3 schliessen, dass wir Streuzustände und für $E < 0$ gebundene Zustände haben. Damit $\psi(\mathbf{x}) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ für die Differentialgleichung (7.8) im Hilbertraum $L_2(\mathbb{R}^3)$ eine Lösung sein kann, muss analog wieder gelten, dass die Norm endlich ist, d.h:

$$\int d^3x \|\psi(\mathbf{x})\|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^2} |u(r)|^2 < \infty, \quad (7.36)$$

wo wir d^3x in Kugelkoordinaten umgeschrieben haben und zudem ausgenutzt haben, dass die Kugelflächenfunktionen auf der Einheitsphäre auf eins normiert sind. Für die Bindungszustände folgt somit:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |u(r)|^2 \leq \frac{1}{\sqrt{r}} \quad (7.37)$$

Als Bedingung haben wir also, dass $u(r)$ für grosse r schneller abfallen muss als $1/\sqrt{r}$. Für Potentiale $V(r) \neq \delta(r)$ muss ebenfalls gelten, dass

$$\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0, \quad (7.38)$$

da sonst der Term $R(r) = u(r)/r$ für $r \rightarrow 0$ divergiert. Um Lösungen für allgemeine Potentiale in $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ zu finden, betrachte man zunächst Potentiale $V(r)$, welche weniger singular als $1/r^2$ für $r \rightarrow 0$ sind und der Bedingung $V(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ genügen. Als Bedingung für unsere effektive Potentialfunktion

$$V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (7.39)$$

ergibt sich deshalb:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = \text{konstant} \quad (7.40)$$

Die Klassifikation solcher Differentialgleichungen soll einem bereits aus der MMP unter dem Namen Fuch'scher Differentialgleichung bekannt sein.

Fuch'sche Differentialgleichung: Eine Differentialgleichung ist vom Fuchs'schen Typ, wenn eine Differentialgleichung die Form

$$y'' + p(z)y' + q(z)y = 0 \quad (7.41)$$

besitzt. Die Funktionen $p(z)$ und $q(z)$ sind hier im Allgemeinen als komplexe Funktionen anzusehen. Sind die Koeffizientenfunktionen $q(z)$ und $p(z)$ meromorph und mithilfe von

$$(z - z_0)p(z) \quad \text{und} \quad (z - z_0)^2 q(z) \quad (7.42)$$

analytisch in der Umgebung von allen Punkten z_0 , dann spricht man von einer Fuch'schen Differentialgleichung. In anderen Worten, die Pole der Funktionen $q(z)$ und $p(z)$ sind maximal von erster und zweiter Ordnung.

Schrödinger-Gleichung für kleine r

Für kleine r kann man die Terme $V(r)$ und E vernachlässigen, da für Potentiale wie das Coulomb- oder Kastenpotential bei kleinen r der Zentrifugalterm gegenüber dem Term $V(r) - E$ dominant ist (siehe dazu auch die Graphik (7.1)), und die Schrödinger-Gleichung (7.14) vereinfacht sich zu:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0 \quad (7.43)$$

Umgeformt lautet diese

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \frac{l(l+1)}{r^2} u(r), \quad (7.44)$$

und die allgemeine Lösung ist der folgende Ansatz zweiter Ordnung:

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}. \quad (7.45)$$

Aufgrund der Randbedingung $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$ muss $B = 0$ sein, da sonst der Term für den Limes divergiert. Wir erhalten somit den folgenden Ansatz als Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung für kleine r :

$$u(r) = Ar^{l+1} \quad \text{für} \quad r \rightarrow 0 \quad (7.46)$$

Schrödinger-Gleichung für grosse r

Für grosse r kann man V_{eff} vernachlässigen und wir erhalten:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = Eu(r) \quad (7.47)$$

Dies entspricht der Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen und die Lösungen sind die bereits bekannten ebenen Wellen (oder Gaussche Wellenpakete).

Umgeformt lautet die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \kappa^2 u(r) \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0 \quad (7.48)$$

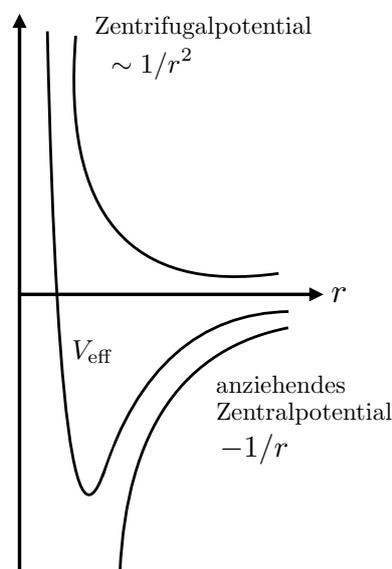


Abbildung 7.1: Das effektive Potential wird durch ein abstossendes (Zentrifugalterm) und ein anziehendes Potential $V(r)$ konstruiert. Die Zentrifugalbarriere wird durch den Drehimpuls erzeugt.

Für $E < 0$ erhalten wir die gebundenen Zustände:

$$u(r) = Ce^{-\kappa r} + De^{\kappa r} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(-E)}}{\hbar} \quad (7.49)$$

Analog verlangen wir wieder, dass für $\psi(\mathbf{x}) \in L_2(\mathbb{R}^3)$ die Lösung normierbar ist und somit $D = 0$ sein muss. Wir erhalten:

$$u(r) = Ce^{-\kappa r} \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty \quad (7.50)$$

Das Ergebnis veranlasst uns, die Differentialgleichung (7.15) nach der dimensionslosen Variable:

$$\rho = \kappa r \quad (7.51)$$

umzuformen:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{V(\rho/\kappa)}{|E|} - 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (7.52)$$

7.2 Das Wasserstoffatom: Coulomb Potential

Die obige Diskussion allgemeiner Zentralpotentiale soll nun anhand eines konkreten Beispiels weitergeführt werden. Dazu betrachten wir die Wechselwirkung zweier (nicht-relativistischer) geladener Punktteilchen, vermittelt durch das Coulombpotential:

$$V(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{mit} \quad r = |\mathbf{x}| = |x_1 - x_2| \quad (7.53)$$

Für wasserstoffähnliche Ionen gelte für das Produkt $q_1 q_2 = -Ze^2$ und wir erhalten:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{k}{r} \quad (7.54)$$

Das Wasserstoffatom entspricht dann lediglich der Kernladungszahl $Z = 1$ (Kern = ein positiv geladenes Proton). Definiert man die folgende dimensionslose Konstante:

$$\rho_0 = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 |E|} \kappa = \sqrt{\frac{2m_e}{|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \quad (7.55)$$

so, dass $V(\rho/\kappa)/|E| = -\rho_0/\rho$ gelte, dann lässt sich die Differentialgleichung (7.52) zu

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (7.56)$$

umschreiben.

Frobenius Methode zur Lösung der radialen Schrödingergleichung

Frobenius Methode: Die Frobenius Methode ist eine Lösungsmethode für Differentialgleichungen der Art (7.41) mit $(z - z_0)p(z)$ und $(z - z_0)^2 q(z)$ analytisch in der Umgebung z_0 . Die Idee ist es, die Lösungen anhand einer Potenzreihe darzustellen:

$$y(z) = (z - z_0)^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} y_k (z - z_0)^k \quad (7.57)$$

Das Einfügen dieses Ansatzes in die Differentialgleichung bestimmt den Exponenten α und man erhält eine Rekursionsrelation für die Koeffizienten y_k . Der Satz von Fuchs garantiert, dass die Potenzreihe $y(z)$ in einer Umgebung von z_0 konvergiert^a.

^aFür eine ausführlichere Behandlung dieser Methode siehe das Buch 'Mathematical Methods for Physicist'

- Riley and Benson unter 'Series Solution of Ordinary Differential Equations'.

Bemerkung: Für kleine Radien kann man mithilfe der Frobenius Methode die Potenzreihe

$$u(r) = r^\alpha(1 + a_1r + \dots) \quad (7.58)$$

ansetzen (die reguläre Singularität ist in diesem Fall einfach $r = 0$). Dieser Ansatz liefert in der Differentialgleichung (7.15) die Gleichung:

$$[\alpha(\alpha - 1) - l(l - 1)]r^{\alpha-2} + \mathcal{O}(r^{\alpha-2}) = 0. \quad (7.59)$$

Die Lösungen sind:

$$\alpha = l + 1 \quad \text{und} \quad \alpha = -l, \quad (7.60)$$

und für kleine r kann man dementsprechend den Ansatz

$$u(r) = r^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \quad (7.61)$$

verwenden.

Für unsere Lösung $u(\rho)$ mit $\rho \propto r$, wollen wir nun das asymptotische Verhalten für grosse (7.50) und kleine (7.46) ρ untersuchen. Eine normierbare Lösung der Fuchs'schen Differentialgleichung hat für $\rho \rightarrow \infty$ die Form:

$$u(\rho) \propto ae^{-\rho} \quad \text{für} \quad \rho \rightarrow \infty, \quad (7.62)$$

und in Kernnähe die konvergente Reihenentwicklung:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad \text{für} \quad \rho \rightarrow 0 \quad (7.63)$$

Als Ansatz für die radiale Wellenfunktion wähle man ein Produkt der zwei asymptotisch erhaltenen Grenzwerte und einer analytischen Funktion $\omega(\rho)$ und erhält:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \omega(\rho), \quad (7.64)$$

wobei sich $\omega(\rho)$ für \mathbb{R}^+ wie folgt in eine Potenzreihe entwickeln lässt:

$$\omega(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (7.65)$$

Der Satz von Fuchs gewährleistet nun, dass der Ansatz (7.64) eine Lösung der Differentialgleichung (7.15) ist. Fügt man den Ausdruck (7.64) in die Schrödingergleichung (7.56) ein, erhält man folgende Differentialgleichung für die Polynomfunktion $\omega(\rho)$:

$$\rho \frac{d^2 \omega}{d\rho^2} + 2(l + 1 - \rho) \frac{d\omega}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l + 1)]\omega = 0 \quad (7.66)$$

Verwendet man die Potenzreihenentwicklung (7.65), gilt:

$$\omega(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (7.67)$$

$$\frac{d\omega(\rho)}{d\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^{k-1} \quad (7.68)$$

$$\frac{d^2\omega(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) \rho^{k-2}, \quad (7.69)$$

und aus (7.66) folgt die Gleichung:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2(l+1)\rho^k) \right] = 0 \quad (7.70)$$

Um alle Terme in Abhängigkeit des Potenztermes ρ^k zu schreiben, verschiebe man die Summierung der ersten zwei Summanden wie folgt: $k \rightarrow k+1$, und es folgt daraus:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+1)k + 2(l+1)(k+1)] a_{k+1} \rho^k + [-2k + (\rho_0 - 2(l+1))] a_k \rho^k = 0 \quad (7.71)$$

Verlangt man nun, dass die Koeffizienten jeder Potenz von ρ separat verschwinden, dann erhält man die Bedingung:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+1)k + 2(l+1)(k+1)] a_{k+1} + [-2k + (\rho_0 - 2(l+1))] a_k = 0 \quad (7.72)$$

und daraus folgt diese Rekursionsrelation:

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2(l+1))} a_k, \quad (7.73)$$

mit der man aus a_k den nächsthöheren Koeffizienten a_{k+1} berechnen kann.

Quantisierung der Energie

Ausschlaggebend für die Konvergenz einer Lösung ist das Verhalten aufeinanderfolgender Koeffizienten. Es folgt somit aus (7.73) folgendes Ergebnis:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2}{k} \quad \text{für } k \rightarrow \infty \quad (7.74)$$

Ein Vergleich zur Exponentialreihe

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\rho)^k, \quad (7.75)$$

deren aufeinander folgende Koeffizienten $a_k = 2^k/k!$ und $a_{k+1} = 2^{k+1}/(k+1)!$ sich ebenfalls wie

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2^{k+1}k!}{2^k(k+1)!} = \frac{2}{k+1} \approx \frac{2}{k} \quad (7.76)$$

verhalten, lässt uns darauf schliessen, dass die Reihe $\omega(\rho)$ in eine Exponentialfunktion $\exp(2\rho)$ übergeht:

$$\omega(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \rightarrow a_0 e^{2\rho} \quad (7.77)$$

Unsere radiale Wellenfunktion (7.64) würde somit

$$u(r) \approx \rho^{l+1} e^\rho \quad (7.78)$$

entstehen. Damit die Lösung jedoch für $\rho \rightarrow \infty$ normierbar ist (die Wellenfunktion nimmt im Ansatz (7.78) für $\rho \rightarrow \infty$ exponentiell zu und ist somit nicht mit (7.62) vereinbar), muss die Reihe für ein endliches $k = N$ abbrechen. Dies gewährleistet das korrekte asymptotische Verhalten (7.62) der radialen Wellenfunktion für den Limes $\rho \rightarrow \infty$. Damit für eine Zahl N der Koeffizient $a_N = 0$ ist und somit aufgrund der Rekursion alle höheren Terme $a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0$ sind, muss der Zähler des Ausdrucks (7.73) für $N = k$ verschwinden. Dies führt zur Bedingung:

$$\rho_0 = 2(N + l + 1) \quad \text{mit} \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (7.79)$$

Formt man den Ausdruck (7.55) nach $|E|$ um, erhält man die Energie-Eigenwerte:

$$E = -\frac{2mZ^2e^4}{(4m\hbar\varepsilon_0)^2\rho_0^2} = -\frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2(N+l+1)^2} \quad (7.80)$$

Es erweist sich als hilfreich, die *Hauptquantenzahl* n wie folgt zu definieren:

$$n = N + l + 1 \quad \text{und} \quad n = 0, 1, \dots, \quad (7.81)$$

wo die Drehimpulsquantenzahl nun folgendermassen quantisiert ist:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1 \quad (7.82)$$

Definiert man weiterhin die *Feinstrukturkonstante* α , welche dimensionslos und unabhängig vom Einheitensystem ist, als:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar\varepsilon_0 c} \approx \frac{1}{132} \quad (7.83)$$

und die *Rydberg Konstante* R_H als:

$$R_H = \frac{mc^2}{2} \alpha^2, \quad (7.84)$$

dann kommt man für (7.80) zusammenfassend zu folgender Schlussfolgerung:

Energien von wasserstoffähnlichen Ionen: Für gebundene Zustände lauten die quantisierten Energieeigenwerte für wasserstoffähnliche Ionen:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_H \quad \text{mit} \quad R_H \approx 13.6 \text{ eV} \quad \text{und} \quad n \in \mathbb{N} \quad (7.85)$$

mit der Hauptquantenzahl $n = N + l + 1$. Mit $Z = 1$ erhält man die Energie des Wasserstoffs.

Man bemerke, dass die Energieeigenwerte (7.85) lediglich von der Hauptquantenzahl n und nicht von l und m abhängen. Mithilfe der erlaubten Werte für die Quantenzahlen m und l :

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad \text{mit} \quad n \text{ Werte für } l \quad (7.86)$$

$$-l \leq m \leq l \quad \text{mit} \quad 2l + 1 \text{ Werte für } n \quad (7.87)$$

kann auf die n^2 -fache Entartung der Energieeigenwerte E_n geschlossen werden:

$$\text{Entartung} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2 \quad (7.88)$$

Dass die Energiewerte (7.85) unabhängig von m sind, ist aufgrund der Rotationsinvarianz des Potentials nicht verwunderlich (dies wurde im vorherigen Abschnitt bereits besprochen). Unerwartet ist hingegen die fehlende Abhängigkeit der Energieeigenwerte vom Drehimpuls, da es beim Coulombpotential keine direkte Symmetrie gibt, welche für solch ein Verhalten erklären würde. Da diese Entartung nicht offensichtlich ist, wird sie historisch also als eine versehentliche Entartung bezeichnet. Dies Entartung tritt nur für $1/r$ Potentiale auf.

n	l	m	Spektroskopische Notation	Entartung
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	$\pm 1, 0$	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	$\pm 1, 0$	3p	3
3	2	$\pm 2, \pm 1, 0$	3d	5

Tabelle 7.1: Zustände in spektroskopischer Notation und Entartung für die ersten drei Hauptquantenzahlen n von wasserstoffähnlichen Ionen.

Bemerkung: Bis jetzt haben wir das Elektron als spinlos betrachtet. Betrachtet man die zwei erlaubten Spineinstellungen eines Elektrons $m_s = \pm 1/2$, welche im Coulombfeld ebenfalls entartet sind, dann muss man die Entartung folgendermassen modifizieren:

$$\text{Entartung mit Spin} = \sum_{l=1}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (7.89)$$

Dieses Ergebnis ist etwas vorgegriffen, da der Spin hiervoor noch nicht explizit behandelt wurde. Die genaueren Details werden im Kapitel 9 behandelt.

Jede Hauptquantenzahl n legt eine Elektronenschale fest und jeder der n -Hauptschalen besitzt n -Unterschalen; eine für jeden möglichen Wert von l . In spektroskopischer Notation assoziiert man die l -Werte wie folgt mit den Schalen:

$$\begin{aligned} l = 0 & \text{ mit der } s - \text{ Schale} \\ l = 1 & \text{ mit der } p - \text{ Schale} \\ l = 2 & \text{ mit der } d - \text{ Schale} \\ & \vdots \end{aligned}$$

Jede Unterschale enthält nun $2l+1$ verschiedene Zustände, welche den $2l+1$ möglichen Werten von m entsprechen.

Radialfunktionen

Anstatt die Radialfunktionen direkt aus der Rekursionsrelation (7.73) zu bestimmen, wollen wir anhand einer in der Mathematik bekannten Klasse von Differentialgleichungen die Radialfunktionen direkt als Lösung erhalten. Es lässt sich zeigen, dass die Polynomfunktion $\omega(\rho)$, bis auf eine Konstante mit den sogenannten *Laguerre Polynomen* übereinstimmt. Die Laguerre Differentialgleichung:

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (s+1-z) \frac{d}{dz} + (r-s) \right] L_r^s(z) = 0 \quad (7.90)$$

wird durch folgende Laguerre Polynome gelöst:

$$L_r^s(z) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k!(k+s)!(r-k-s)!} z^k = \frac{d^s}{dz^s} e^z \frac{d^r}{dz^r} e^{-z} z^r, \quad (7.91)$$

für welche die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dz z^{s+1} e^{-z} [L_r^s(z)]^2 = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!} \quad (7.92)$$

gilt. Verwendet man die Substitution $\rho = z/2$ und $\rho_0 = 2n$, so lautet die Gleichung (7.66):

$$2z \frac{d^2\omega}{dz^2} + 4 \left(l + 1 - \frac{z}{2} \right) \frac{d\omega}{dz} + 2[n - (l+1)]\omega = 0 \quad (7.93)$$

Multipliziert man diese nun mit einem Faktor $1/2$, erhalten wir nach einer geschickten Umformung:

$$z \frac{d^2\omega}{dz^2} + ((2l+1) + 1 - z) \frac{d\omega}{dz} + [(n+l) - (2l+1)]\omega = 0 \quad (7.94)$$

Für die Konstanten $s = 2l + 1$, $r = n + l$ und $z = 2\rho$ stimmt (7.94) genau mit der Laguerreschen Differentialgleichung (7.90) überein. Die Polynomfunktion $\omega(\rho)$ ist somit bis auf eine zu bestimmende Normierungskonstante A_{nl} durch die Laguerre Polynome definiert:

$$\omega(\rho) = A_{nl} L_{n+l}^{2l+1}(2\rho) \quad (7.95)$$

Der Ansatz (7.64) lautet dann:

$$R_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r} = A_{nl} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (7.96)$$

Bemerkung: Man kann alternativ direkt zeigen, dass (7.66) der Kummers Gleichung

$$x \frac{d^2F}{dx^2} + (c-x) \frac{dF}{dx} - aF = 0 \quad (7.97)$$

mit

$$x = 2\rho, \quad c = 2(l+1), \quad 2a = 2(l+1) - \rho_0 \quad (7.98)$$

entspricht. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine sogenannte konfluente hypergeometrische Funktion, welche sich wie folgt als Reihe schreiben lässt:

$$F[a; c; x] = 1 + \frac{a}{c} \frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)} \frac{x^2}{2} + \dots \quad (7.99)$$

Die Polynomfunktion $\omega(\rho)$ hat mit $\rho_0 = 2n$ (folgt aufgrund von (7.79) und $n = N + l + 1$) die Form:

$$\omega(\rho) = F \left[l + 1 - \frac{\rho_0}{2}; 2(l+1); 2\rho \right] \quad (7.100)$$

Definiert man die Feinstrukturkonstante (7.83) anhand des Bohr Radius:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\hbar}{m_e c a_B}, \quad (7.101)$$

dann lässt sich die Rydberg Konstante (7.84) in die folgende Form bringen:

$$R_H = \frac{m c^2}{2} \alpha^2 = \frac{\hbar^2}{2 m_e a_B^2} \quad (7.102)$$

Es folgt dann für die Konstante $\kappa = \sqrt{2m(-E)/\hbar^2}$ aus (7.49) mit $E = -Z^2 R_H/n^2$:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} \right)} = \frac{Z}{na_B} \quad (7.103)$$

und

$$\rho = \kappa r = \frac{Zr}{na_B} \quad (7.104)$$

Zusammenfassend, erhalten wir mit $\rho_0 = 2n$ und (7.104) für die konfluente hypergeometrische Funktion (7.100):

$$\omega(\rho) = F[-n + l + 1; 2l + 2; 2Zr/na_B], \quad (7.105)$$

die für ganzzahlige Parameter bis zu einem Faktor identisch mit den zugeordneten Laguerre Polynomen

$$F[-s + r; r + 1; z] \propto L_r^s(z) \quad (7.106)$$

sind. Mithilfe von $s = 2l + 1$ und $r = n + l$ erhalten wir die verallgemeinerten Laguerre Polynome.

Die Normierungskonstante A_{nl} lässt sich nun mithilfe von

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 = 1 \quad (7.107)$$

bestimmen. Nutzt man:

$$|R_{nl}(r)|^2 = A_{nl}^2 (2\kappa r)^{2l} e^{-2\kappa r} \left[L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \right]^2 \quad (7.108)$$

und die Substitution $z = 2\kappa r$ (Es folgt $dz/dr = 2\kappa$ und $r^2 = z^2/(2\kappa)^2$), folgt für (7.107):

$$1 = \frac{A_{nl}^2}{(2\kappa)^3} \int_0^\infty dz z^{2l+2} e^{-z} \left[L_{n+l}^{2l+1}(z) \right]^2 \quad (7.109)$$

Die Normierungskonstante

$$A_{nl} = \left[\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{Z}{na_B} \quad (7.110)$$

folgt dann unmittelbar mithilfe von (7.92).

Radiale Wellenfunktion: Die normierten radialen Eigenfunktionen der wasserstoffähnlichen Ionen lauten:

$$R_{nl}(r) = A_{nl} z^l \exp\left(-\frac{z}{2}\right) L_{n+l}^{2l+1}(z) \quad (7.111)$$

mit den Größen:

$$A_{nl} = \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{2}{n^2(n+l)!} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \quad \text{und} \quad z = \frac{2Zr}{na_B} \quad (7.112)$$

Die Radialfunktionen für die ersten zwei Hauptquantenzahlen lauten:

- $n = 1, l = 0$ (K -Schale, s -Orbital):

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_B}\right) \quad (7.113)$$

- $n = 2, l = 0$ (L -Schale, s -Orbital):

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B} \right) \quad (7.114)$$

- $n = 2, l = 1$ (L -Schale, p -Orbital):

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_B} \right) \quad (7.115)$$

Für das verallgemeinerte Wasserstoffatom lautet die vollständige Wellenfunktion:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.116)$$

und, da der Winkel- und Radialteil separat normiert sind, gilt die Orthonormalitätsbedingung:

$$\int d^3x \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (7.117)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raumelement $dr d\Omega$ ist dann:

$$|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega \quad (7.118)$$

Die Integration über die Raumwinkel im obigen Ausdruck liefert uns die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$ in dr für den fixen Radius r .

Teilchen im elektromagnetischen Feld

Wir werden uns in diesem Kapitel mit der Bewegung quantenmechanischer Teilchen in (klassischen) elektromagnetischen Feldern beschäftigen. Die aus der Elektrodynamik bekannte **Lorentz-Kraft** beschreibt klassisch die Kraft, die auf eine bewegte Ladung q in Richtung $\mathbf{x}(t)$ wirkt. Die Newtonsche Bewegungsgleichung lautet:

$$\mathbf{F}(t) = q\mathbf{E}(\mathbf{x}(t), t) + q\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B}(\mathbf{x}(t), t) \quad (8.1)$$

Die Felder in unserer Bewegungsgleichung werden durch ein skalares Potential $\varphi(\mathbf{x}, t)$ und einem Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ ausgedrückt. Aus der Vektoranalysis und der Elektrodynamik ist bekannt das:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{impliziert} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (8.2)$$

Somit kann das magnetische Feld \mathbf{B} durch die Rotation des Vektorpotentials \mathbf{A} ausgedrückt werden, da wir aus der Vektoranalysis wissen, dass die Divergenz einer Rotation verschwindet.

$$\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0$$

Weiterhin lässt sich das Faradaysche Gesetz in den Vektorpotentialen schreiben als:

$$\nabla \times \mathbf{E} - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (8.3)$$

verwendet man unsere Bedingung für das Magnetfeld \mathbf{B} haben wir:

$$\nabla \times \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0 \quad (8.4)$$

Da die Rotation eines Gradienten verschwindet erhält man

$$\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla\varphi \quad (8.5)$$

Elektrodynamische Problemstellungen können somit äquivalent mit Hilfe der elektromagnetischen Felder oder anhand des Vektorpotentials \mathbf{A} und Skalarpotentials φ dargestellt werden. Es soll angemerkt sein, dass beides komplett äquivalente Formulierungen sind. Wir verwenden die Formulierung mithilfe der Potentiale.

Bemerkung: Wenn es sich um ein konstantes elektrisches Feld \mathbf{E} handelt, kann man die Wechselwirkung zwischen dem Teilchen und dem Feld alleine mit einem skalaren Potential beschreiben

$$U(\mathbf{x}) = q\varphi(\mathbf{x}), \quad \mathbf{E}(\mathbf{x}) = -\nabla\varphi(\mathbf{x}) \quad (8.6)$$

Dies setzt jedoch die Zeitunabhängigkeit des Potentials oder E-Feldes voraus. Sobald diese zeitabhängig sind, muss man noch das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ einführen.

Herleitung der klassischen Hamiltonfunktion der Elektrodynamik

Mit diesen Potentialen kann man nun eine Hamiltonfunktion in den Potentialen für ein geladenes Punktteilchen im elektromagnetischen Feld finden. Diese sollte bereits aus der Elektrodynamik bekannt sein und lautet:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A}(t, \mathbf{x}))^2 + q\varphi(t, \mathbf{x}) \quad (8.7)$$

Mittels der Hamiltongleichungen lässt sich zeigen, dass diese Hamiltonfunktion die korrekte Lorentz-Kraft ergibt. In Komponentenschreibweise lassen sich unserer Gleichungen schreiben als

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad \dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (8.8)$$

Für \dot{x}_i ergibt sich:

$$\dot{x}_i = \frac{1}{m} (p_i - qA_i(\mathbf{x}, t)) \quad (8.9)$$

Nach p_i ergibt dies

$$p_i = m\dot{x}_i + qA_i(\mathbf{x}, t) \quad (8.10)$$

Diesen Ausdruck leiten wir nach der Zeit ab und beachten dass A selbst zeitabhängig ist

$$\dot{p}_i = m\ddot{x}_i + q\frac{dA_i(\mathbf{x}, t)}{dt} \quad (8.11)$$

Unter Verwendung der Kettenregel und unter Beachtung, dass die Potentiale von \mathbf{x} abhängen berechnen wir aus der Hamiltongleichung:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{1}{m} \underbrace{(p_j - qA_j(\mathbf{x}, t))}_{\sum \dot{x}_j} \left(-q \frac{\partial A_j(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i} \right) - q \frac{\partial \varphi(\mathbf{x}, t)}{\partial x_i} = q \sum_j \dot{x}_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - q \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (8.12)$$

Setzen wir unsere zwei \dot{p}_i gleich, erhalten wir

$$m\ddot{x}_i + q\frac{dA_i(\mathbf{x}, t)}{dt} = q \sum_j \dot{x}_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - q \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (8.13)$$

Was sich in die eine Bewegungsgleichung umformen lässt

$$m\ddot{x}_i = q \sum_j \dot{x}_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - q \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - q \frac{dA_i(\mathbf{x}, t)}{dt} \quad (8.14)$$

Die totale Zeitableitung des Vektorpotentials ist aufgrund der Zeitabhängigkeit des Ortes:

$$\frac{d\mathbf{A}(\mathbf{x}(t), t)}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{x}} \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \frac{dt}{dt} = (\dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla) \mathbf{A} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

Setzen wir die totale Zeitableitung in die Gleichung (8.14) erhält man

$$F_i = m\ddot{x}_i = q \sum_j \dot{x}_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - q \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} - q (\dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla) A_i - q \frac{\partial A_i}{\partial t}$$

Vergleicht man diesen Term mit (8.5) erkennt man das Elektrische Feld in der Gleichung ($\nabla\varphi = \sum_i \partial\varphi/\partial x_i \mathbf{e}_i$) und wir erhalten

$$F_i = m\ddot{x}_i = qE_i + q \left[\sum_j \dot{x}_j \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - q(\dot{\mathbf{x}} \cdot \nabla) A_i \right] = qE_i + q \sum_j \dot{x}_j \left[\frac{\partial A_i}{\partial x_j} - \frac{\partial A_j}{\partial x_i} \right]$$

Uns bleibt nur noch zu zeigen, dass

$$(\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})_i = x_j \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right)$$

gilt. Wir haben:

$$\begin{aligned} (\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})_i &= (\dot{\mathbf{x}} \times (\nabla \times \mathbf{A}))_i = x_j \left(\frac{\partial A_n}{\partial x_m} \varepsilon_{mnk} \right) \varepsilon_{jki} = x_j \frac{\partial A_n}{\partial x_m} (\varepsilon_{mnk} \varepsilon_{jki}) \\ &= -x_j \frac{\partial A_n}{\partial x_m} (\delta_{mj} \delta_{ni} - \delta_{mi} \delta_{nj}) = x_j \left(\frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) \end{aligned}$$

Wir bekommen also:

$$F_i = m\ddot{x}_i = qE_i + q(\dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})_i$$

welches genau der Lorentz Kraft entspricht

Bemerkung: Beide Potentiale hängen explizit von dem Ort \mathbf{x} ab und sind somit eigentlich als Operatoren zu betrachten.

Eichinvarianz

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass die Potentiale \mathbf{A} und φ nicht eindeutig bestimmt sind. Unter einer Eichtransformation versteht man eine Transformation der Potentiale, in welcher alle beobachtbaren Grössen nicht verändert werden. Das sind in der Elektrodynamik das elektrische- und magnetische Feld \mathbf{E} und \mathbf{B} . Man kann sich überzeugen, dass diese durch die Transformation (8.15) unverändert bleiben.

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\Lambda \quad \text{und} \quad \varphi \rightarrow \varphi' = \varphi - \frac{\partial}{\partial t}\Lambda \quad (8.15)$$

$\Lambda(\mathbf{x}, t)$ stellt eine beliebige skalare Funktion dar, die man geeignet wählen kann. Die Maxwell-Gleichungen sind invariant unter dieser Transformation. Im nächsten Abschnitt wollen wir genauer untersuchen ob das gleiche auch für die Schrödingergleichung gilt.

A In der Literatur finden sich manchmal verschiedene Vorzeichen. Beide Formen sind äquivalent, man muss nur sicherstellen, dass die Änderungen von φ' und \mathbf{A}' in der Eichtransformation entgegengesetzte Vorzeichen haben.

8.1 Hamilton Operator

In der klassischen Mechanik verwendet man im Hamiltonformalismus die kanonischen Koordinaten q und kanonischen Impulse p , welche die fundamentale Poisson Klammer $\{q, q\} = 0$, $\{p, p\} = 0$ und $\{q, p\} = 1$ erfüllen. Erfüllen sie diese Beziehung spricht man von kanonisch konjugierten Variablen. Aus diesen lässt sich dann eindeutig der Hamiltonian des Systemes bestimmen. Man erinnere sich an Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

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

Der klassische mechanische Impuls \mathbf{p} eines Teilchen in einem Magnetfeld ist jedoch keine kanonisch konjugierte Variable zum Ort, da die fundamentale Poissonklammer damit nicht erfüllt ist. Der kanonische Impuls

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$$

wie bereits in der Hamiltonfunktion (8.7) verwendet, erfüllt diese im magnetischen Feld. Um jetzt den Zusammenhang zur Quantenmechanik zu finden, erinnere man sich an das Korrespondenzprinzip in welchem die Poissonklammer und die fundamentale Relation $\{q, p\} = 1$ in der Quantenmechanik durch den Kommutator ersetzt wird, welche die Vertauschungsrelation $[q, p] = i\hbar$ erfüllt (Der Zusammenhang folgt aus der Heisenbergschen Bewegungsgleichung). Um die Kommutatorrelation zu gewährleisten, drücken wir unseren Impulsoperator \mathbf{p} im Ortsraum mit $\hbar\nabla/i$ aus und erhalten

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right)^2 + q\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar q}{2mi} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} + q\varphi \quad (8.16)$$

Der Hamiltonoperator ändert sich nun bei einer Eichtransformation, also erwarten wir, dass wir aus der Schrödingergleichung eine andere Wellenfunktion erhalten. Die Frage stellt sich, wie die Schrödingergleichung unter solch einer Eichtransformation aussieht. Ohne Eichtransformation lautet die Schrödingergleichung mit den Potentialen im Ortsraum

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \right)^2 + q\varphi(\mathbf{x}, t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) \quad (8.17)$$

Wir sind interessiert, wie sich der Hamiltonoperator und somit die resultierende Wellenfunktion ändert. Wir betrachten zunächst eine Transformation der Art

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) &\rightarrow \hat{H}'\psi'(\mathbf{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\mathbf{x}, t) \\ (\mathbf{A}, \varphi) &\mapsto (\mathbf{A}', \varphi') \end{aligned}$$

Ohne elektromagnetisches Feld wissen wir, dass die Schrödingergleichung

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

unter einer globalen Phasenverschiebung invariant ist. Wenn also $\psi(\mathbf{x}, t)$ eine Lösung der obigen Schrödingergleichung ist, dann ist auch

$$\psi'(\mathbf{x}, t) = e^{i\lambda} \psi(\mathbf{x}, t)$$

eine Lösung. Wir werden sehen, dass wir aus der Schrödingergleichung mit den Potentialen eine ähnliche transformierte Form der Wellenfunktion erhalten werden.

Mit einer Eichtransformation der Potentiale lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\mathbf{x}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) - \underbrace{q\nabla\Lambda}_{1.Term} \right)^2 + q\varphi(\mathbf{x}, t) - \underbrace{q \frac{\partial \Lambda}{\partial t}}_{2.Term} \right] \psi'(\mathbf{x}, t) \quad (8.18)$$

Vergleicht man (8.18) und (8.17) bemerkt man die Extra Terme $-q\nabla\Lambda$ und $-q \frac{\partial \Lambda}{\partial t}$. Verwendet man jedoch eine transformierte Wellenfunktion $\psi' = \exp(i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t))\psi$, dann erkennt man für die linke Seite unter Berücksichtigung der Produkt- und Kettenregel der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)} \psi(\mathbf{x}, t) \right) = i\hbar e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)} \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} - \alpha \hbar e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)} \frac{\partial \Lambda(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$$

Mit der Wahl $\alpha = q/\hbar$ erkennt man, dass sich der zweite Summand auf der rechten Seite der obigen Gleichung mit dem 2. Term aus (8.18) kürzt. Weiterhin gilt für den ersten Summanden in der Klammer mit der Wellenfunktion $\psi'(\mathbf{x}, t)$:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi'(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{i}\nabla\left(e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)}\psi(\mathbf{x}, t)\right) = \frac{\hbar}{i}e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)}\Delta\psi(\mathbf{x}, t) + \alpha\hbar\nabla\Lambda(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t)e^{i\alpha\Lambda(\mathbf{x}, t)}$$

Der zweite Summand aus der obigen Gleichung ist dem 1. Term aus (8.18) äquivalent und lässt sich somit ebenfalls kürzen. Mit unserem Ansatz der Wellenfunktion haben wir also erreicht, die Schrödingergleichung invariant unter einer Eichtransformation zu lassen.

Eichtransformation der Wellenfunktion in der Quantenmechanik: Will man also eine Eichtransformation der elektromagnetischen Potenziale durchführen, muss in der Quantenmechanik die Wellenfunktion mit einer räumlich und zeitlich veränderlichen Phase verändert werden. Es gilt

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla\Lambda = \mathbf{A}' \quad \text{und} \quad \varphi \rightarrow \varphi - \frac{\partial}{\partial t}\Lambda = \varphi', \quad \text{mit} \quad \psi'(\mathbf{x}, t) = \exp\left(\frac{iq}{\hbar}\Lambda(\mathbf{x}, t)\right)\psi(\mathbf{x}, t) \quad (8.19)$$

Die Eichtransformation erfordert also eine lokale Redefinition der (nicht-messbaren) Phase der Wellenfunktion.

Coulomb Eichung

Die Wahl der skalaren Funktion Λ ist, wie bereits erwähnt, uns überlassen. Eine bekannte Eichung ist die sogenannte Coulomb Eichung in der das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ folgendermassen definiert wird:

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0$$

Damit vereinfacht sich der Hamilton Operator (8.16) zu

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - q\mathbf{A} \right)^2 + q\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{i\hbar q}{m}(\mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{q^2\mathbf{A}^2}{2m} + q\varphi \quad (8.20)$$

Geladenes Teilchen im homogenen Magnetfeld

In diesem Abschnitt betrachten wir zunächst ein zeitlich und räumlich konstantes Magnetfeld $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$. In diesem Spezialfall kann der Hamiltonoperator direkt in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte geschrieben werden. Wir wählen die Eichung

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{x} \times \mathbf{B} \quad \text{und} \quad \varphi = 0$$

Man kann überprüfen, dass wir mit dieser Eichung auch wieder das Magnetfeld \mathbf{B} erhalten.

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{A} &= -\frac{1}{2}\nabla \times (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) = -\frac{1}{2} \left[\underbrace{\mathbf{x}(\nabla \cdot \mathbf{B})}_{=0} - \underbrace{\mathbf{B}(\nabla \cdot \mathbf{x})}_{=3} + \underbrace{(\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{x}}_{\mathbf{B}} - \underbrace{(\mathbf{x} \cdot \nabla)\mathbf{B}}_{=0} \right] \\ &= -\frac{1}{2}[-3 + 1]\mathbf{B} = \mathbf{B} \end{aligned}$$

Für den zweiten Term der Schrödingergleichung (8.20) erhalten wir mit der Eichung

$$\frac{i\hbar q}{m}(\mathbf{A} \cdot \nabla) = \frac{-i\hbar q}{2m}(\mathbf{x} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla = \frac{i\hbar q}{2m}(\mathbf{x} \times \nabla) \cdot \mathbf{B} = -\frac{q}{2m}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{B})$$

Im letzten Schritt haben wir die klassische Drehimpulsdefinition $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$ und den Impuls in Ortsdarstellung $\mathbf{p} = i\hbar\nabla$ verwendet haben. Weiterhin lässt sich zeigen¹, dass

$$\frac{q^2 \mathbf{A}^2}{2m} = \frac{q^2}{8m} (\mathbf{x} \times \mathbf{B})^2 = \frac{q^2}{8m} (\mathbf{x}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{x} \cdot \mathbf{B})^2) = \frac{q^2 B_0^2}{8m} (x^2 + y^2)$$

Wo wir im letzten Schritt verwendet haben, dass unser Magnetfeld in z -Richtung zeigt, also $\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{e}}_z$. Wir erhalten somit im konstanten Magnetfeld

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{q}{2m} B_0 \cdot L_z + \frac{q^2 B_0^2}{8m} (x^2 + y^2) + q\varphi \quad (8.21)$$

Man bemerkt, dass in dem Hamiltonoperator zwei Terme mit Abhängigkeit der Magnetfeldstärke B_0 auftreten. Um diese beiden Terme zu klassifizieren führen wir die magnetische Suszeptibilität ein, welche ein Mass für Magnetisierbarkeit unserer Atome in einem äusseren Magnetfeld ist.

$$\boldsymbol{\mu} = \chi \mathbf{B}$$

Wir wissen, dass die in den Atomen auftretenden Dipolmomente mit dem externen Magnetfeld wechselwirken. Dessen potentielle Energie lautet

$$E_{\text{pot}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \Rightarrow E_{\text{pot}} = -\chi \mathbf{B}^2 \quad (8.22)$$

Je nach Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität wird die Energie also bei stärker werdenden Magnetfeldern verändert. Ist $\chi < 0$, bezeichnet man das Medium als *diamagnetisch* und die potentielle Energie steigt für grösser werdende Magnetfelder. Sei $\chi > 0$ dann klassifiziert man das System als *paramagnetisch* und die potentielle Energie nimmt ab für steigende Magnetfeldstärken.

Wir sehen also, dass je nachdem ob der quadratische Term oder der lineare Term dominiert, man entweder ein diamagnetisches- oder ein paramagnetisches System hat. Auf dies gehen wir im normalen Zeeman-Effekt nochmals genauer ein.

Im Falle von Atomen erkennt man mithilfe einer Grössenordnungseinschätzung der beiden Terme, dass der quadratische Term gegenüber des linearen Terms für übliche Magnetfelder viel kleiner ist. Es wurde $\langle x^2 + y^2 \rangle \approx a^2$ mit a dem Bohrschen Radius und $\langle L_z \rangle \approx \hbar$ verwendet.

$$\left| \frac{q}{2m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \right| \cong 10^3 \left| \frac{q^2}{8m} B_0^2 (x^2 + y^2) \right|$$

Damit kann für Atome in welchen auch $\langle L_z \rangle \neq 0$ der quadratische Term in (8.20) immer vernachlässigt werden und der Hamiltonoperator nimmt die Form:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + H_{\text{mag}} \quad \text{mit} \quad H_{\text{mag}} = -\frac{q}{2m} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (8.23)$$

Es soll angemerkt sein, dass es durchaus Fälle gibt, in welchen der quadratische Term dominiert und nicht vernachlässigt werden kann. Dies wäre der Fall wenn man sehr starke Magnetfelder hat oder der Beitrag $\langle L_z \rangle$ verschwindet. Dies wird nochmals im normalen Zeeman Effekt genauer betrachtet.

¹Wir haben die Vektoridentität $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) \equiv (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})$

Bemerkung: Für beide Terme gilt jedoch, dass sie für übliche Magnetfeldstärken einen geringen Einfluss auf die Gesamtenergie des Atoms haben und können somit mit der Störungstheorie behandelt werden.

8.2 Normaler Zeeman Effekt

Wir betrachten nun ein Elektron in einem Wasserstoffatom mit einem externen konstantem Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B) = B \cdot \hat{\mathbf{e}}_z$. Wir erhalten mit dem bekannten Hamiltonoperators H_0 des Wasserstoffatoms (mit $q = -e < 0$)

$$H = H_0 + \frac{e}{2m_e} B L_z = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$$

Der Drehimpuls \mathbf{L} kommutiert mit H_0 und somit kommutierte der zusammengesetzte Hamiltonian H mit H_0 :

$$[\mathbf{L}, H_0] = 0 \Rightarrow [H, H_0] = 0$$

daraus folgt, dass H und H_0 gleichzeitig diagonalisiert werden können und somit die Eigenvektoren von H_0 auch Eigenvektoren von H sind. Als Erinnerung:

$$H_0 |\psi_{nlm}\rangle = E_n |\psi_{nlm}\rangle \quad \text{und} \quad L_z |\psi_{nlm}\rangle = \hbar m |\psi_{nlm}\rangle$$

Damit erhalten wir für die Eigenwertgleichung des Hamiltonian H :

$$H |\psi_{nlm}\rangle = \left(E_n + \frac{e\hbar m}{2m_e} B \right) |\psi_{nlm}\rangle$$

Mithilfe der Rydberg-Konstante R_H und der Larmor Frequenz

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e}$$

Erhalten wir

$$H |\psi_{nlm}\rangle = \left(-R_H \frac{Z}{n^2} + \hbar \omega_L m \right) |\psi_{nlm}\rangle$$

oder in kompakter Form mit dem Bohr-Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$

$$E_{nlm} = -R_H \frac{Z}{n^2} + \hbar \omega_L m \quad (8.24)$$

Man beobachtet, dass man hier für verschiedene m -Werte andere Energien bekommt. Man hat hier also eine Aufhebung der $2l + 1$ -fachen m -Entartung. Der Abstand zwischen zwei Energieniveaus ist äquidistant und gegeben durch $\Delta E = \hbar \omega_L$.

Bis jetzt haben wir angenommen, dass $\langle \mathbf{L} \rangle \neq 0$ ist und somit im Hamiltonian (8.20) der \mathbf{A}^2 -Term vernachlässigt werden kann. Es kann wie bereits erwähnt jedoch sein, dass $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$ ist. In diesem Fall ist der quadratische Term dominant gegenüber dem linearen Term und ist somit nicht mehr vernachlässigbar. Wir erhalten

$$\Delta H = \frac{e^2 B_z^2}{8m} (x^2 + y^2)$$

Für die Störung in erster Ordnung gilt

$$\Delta E = -\langle \mu_z \rangle \cdot B_z \quad \text{mit} \quad \langle \mu_z \rangle = -\frac{e^2 B_z}{4m_e} \underbrace{\langle x^2 + y^2 \rangle}_{>0} \approx -\frac{e^2 B}{4m_e} a^2 = \chi B_z \quad \text{und} \quad \chi < 0$$

Mit einem Vergleich der Vorzeichenkonvention der magnetischen Suszeptibilität und dessen Klassifizierung erkennt man, dass der quadratische Term einen Beitrag zum Diamagnetismus liefert. Der lineare Term ist der Paramagnetismus. Wir haben also zusammenfassend:

Paramagnetismus und Diamagnetismus: Der in B lineare Beitrag zum Hamilton Operator (8.21) beschreibt die Ausrichtung vorhandener magnetischer Momente im äusseren Magnetfeld und damit Paramagnetismus, der in B quadratische Beitrag die Induktion magnetischer Momente durch das äussere Feld und damit Diamagnetismus. Bei Atomspektren ist der diamagnetische Beitrag für die meisten in Natur und Technik vorkommenden Magnetfeldstärken vernachlässigbar.

8.3 Aharanov-Bohm-Effekt

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass die Potentiale \mathbf{A} und φ keine beobachtbaren Grössen sind. Dies gilt analog in der Quantenmechanik. Am Aharanov-Bohm Effekt werden wir sehen, dass diese Vektorpotentiale jedoch einen direkten Einfluss auf die Wellenfunktion haben. Wir betrachten zunächst die Bewegung eines Elektrons in einem zeitunabhängigen Magnetfeld $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ und in Abwesenheit eines elektrischen Feldes ($\varphi = 0$). Wir verlangen, dass in einem Raumgebiet dieses Magnetfeld verschwindet

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = 0$$

Wichtig ist, dass das Vektorpotential \mathbf{A} trotzdem auch ausserhalb dieses räumlich begrenzten Raumgebietes existiert. Um solch einen Fall zu konstruieren, betrachten wir eine unendlich lange Spule. Innerhalb der Spule entsteht ein homogenes zeitlich konstantes Magnetfeld. Ausserhalb der Spule verschwindet das Magnetfeld, das Vektorpotential \mathbf{A} bleibt jedoch nichtverschwindend.

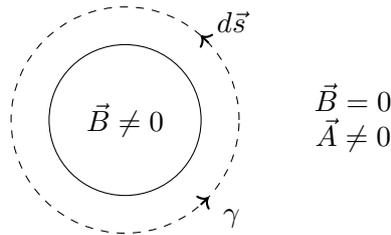


Abbildung 8.1: Wegintegral im feldfreien Raum

Mithilfe der Bedingung, dass das \mathbf{B} -Feld ausserhalb verschwindet, erhält man alternativ eine Bedingung für \mathbf{A} . Dort ist \mathbf{A} durch den Gradienten eines skalaren Feldes Λ darstellbar

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = 0 \quad \text{impliziert} \quad \mathbf{A} = \nabla \Lambda \quad \text{da} \quad \nabla \times \nabla \Lambda = 0$$

Das Vektorpotential \mathbf{A} kann somit als Gradient eines skalaren Feldes Λ aufgefasst werden welches eindeutig mit

$$\Lambda(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s})$$

bestimmt werden kann. Der Parameter \mathbf{x}_0 ist hier ein beliebig gewählter Anfangspunkt im feldfreien Gebiet, also ausserhalb der Spule. Im feldfreien Gebiet erhalten wir für die Wellenfunktion die Schrödingergleichung (vergleichen Sie mit (8.16) und beachten, dass wir kein elektrisches Feld betrachten, also dass $\varphi = 0$ ist)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A} \right)^2 \psi$$

Mit einer Eichtransformation $\mathbf{A}' = \mathbf{A} - \nabla \Lambda = 0$, kürzen sich die \mathbf{A} Terme und man erhält

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \psi'$$

Wir haben bereits gesehen, dass sich in der Quantenmechanik die Wellenfunktion verändert wenn man eine Eichtransformation durchführt. Verwendet man (8.19) mit $\Lambda \rightarrow -\Lambda$ bekommen wir den Ausdruck für die Wellenfunktion

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi'(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar}\Lambda\right\} = \psi'(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} \mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}\right\}$$

Aharanov-Bohm Effekt: Die Phasenverschiebung die ein Teilchen auf dem Weg von \mathbf{x}_0 nach \mathbf{x} erfährt hängt allein vom Wegintegral $\int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$ ab. Auch in Bereichen, in denen das Magnetfeld B null ist, ist die Phasenverschiebung des Teilchens direkt vom Vektorpotential beeinflusst.

8.3.1 Interferenz-Experiment

Wir erinnern uns an das bekannte Doppelspalt-Experiment. In unserem Aufbau fügen wir nun zusätzlich eine unendlich lange Spule zwischen den Spalten ein, wie in Abbildung (8.2) dargestellt. Wir nehmen an, dass die Teilchen die Wege 1 und 2 wählen. Da die Spule zwischen den Wegen platziert ist und wir wissen, dass ausserhalb der unendlich langen Spule kein Magnetfeld herrscht, könnte man naiv behaupten, es ändere sich nichts zum einfachen Doppelspaltexperiment. Wir können jedoch unter Verwendung des Satz von Stokes zeigen, dass über den Bereich eines geschlossenen Weges ausserhalb der Spule (d.h im feldfreien Raum, siehe Abbildung (8.1)) ein magnetischer Fluss gegeben ist durch

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \int \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int \mathbf{B} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \Phi_B \neq 0$$

Unabhängig von der Eichung und unabhängig vom gewählten Weg ergibt sich für das geschlossene Wegintegral also immer derselbe nicht verschwindende Wert, nämlich der eingeschlossene magnetische Fluss. Die Frage stellt sich jetzt, ob das Vektorpotential \mathbf{A} einen Einfluss auf das Elektron hat, obwohl es sich nie in einer Region in welcher das Magnetfeld existiert, befindet. Wir betrachten die vier Wellenfunktionen

$$\psi_{1,0} : \text{nur Spalt 1, } \mathbf{B}_{\text{innen}} = 0$$

$$\psi_{1,B} : \text{nur Spalt 1, } \mathbf{B}_{\text{innen}} \neq 0$$

$$\psi_{2,0} : \text{nur Spalt 2, } \mathbf{B}_{\text{innen}} = 0$$

$$\psi_{2,B} : \text{nur Spalt 2, } \mathbf{B}_{\text{innen}} \neq 0$$

Wir haben gesehen, dass eine zusätzliche Phase in der Wellenfunktion der einzige Effekt beim Einschalten des magnetischen Feldes ist. Die Wellenfunktion $\psi_{1,B}(\mathbf{x})$ kann man also als Wellenfunktion ohne Feld mit einer Eichtransformation erhalten. Wir haben somit

$$\psi_{1,B}(\mathbf{x}) = \psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 1}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s})\right\}$$

$$\psi_{2,B}(\mathbf{x}) = \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 2}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s})\right\}$$

Wenn nun beide Spalte geöffnet sind, erhalten wir die lineare Superposition der beiden Wellen

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 1}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s})\right\} + \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 2}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s})\right\}$$

Auf diesen beiden Wegen sind die Phasenverschiebungen nicht äquivalent, da sie nicht stetig ineinander umgeformt werden können. Betrachtet man die relative Phase der beiden Summanden,

erhalten wir einen geschlossenen Weg (von \mathbf{x}_0 nach \mathbf{x} und auf dem zweiten Weg von \mathbf{x} nach \mathbf{x}_0 zurück).

$$\int_{\text{Weg 1}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) - \int_{\text{Weg 2}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \oint d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) = \int \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \Phi_B$$

Der Wert dieses Integrales ist also der eingeschlossene magnetische Fluss. Die beobachtbare Phasendifferenz auf den beiden Wegen hängt somit nur vom (beobachtbaren) magnetischen Fluss ab, nicht aber vom (nicht beobachtbaren) Vektorpotenzial, welches die (nicht beobachtbare) Phase selbst beeinflusst.

Ohne Magnetfeld bilden wir folgende kohärente Summe der beiden Wege:

$$|\psi_0|^2 = |\psi_{1,0} + \psi_{2,0}|^2$$

Bei eingeschaltetem Magnetfeld haben wir jedoch:

$$\begin{aligned} |\psi_B|^2 &= |\psi_{1,B} + \psi_{2,B}|^2 = \left| \psi_{1,0} \cdot \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 1}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}\right\} + \psi_{2,0} \cdot \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 2}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}\right\} \right|^2 \\ &= \left| \psi_{1,0} + \psi_{2,0} \cdot \exp\left\{\frac{iq}{\hbar} \left(\int_{\text{Weg 1}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) - \int_{\text{Weg 2}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{s}) \right) \right\} \right|^2 \end{aligned}$$

Wo wir den ersten Exponenten herausgezogen haben. Das Ein- und Ausschalten des \mathbf{B} -Feldes ändert also die relative Phase zwischen den beiden Wegen. Da $|\psi_0|^2 \neq |\psi_B|^2$ erhalten wir ebenfalls eine Änderung im Interferenzmuster.

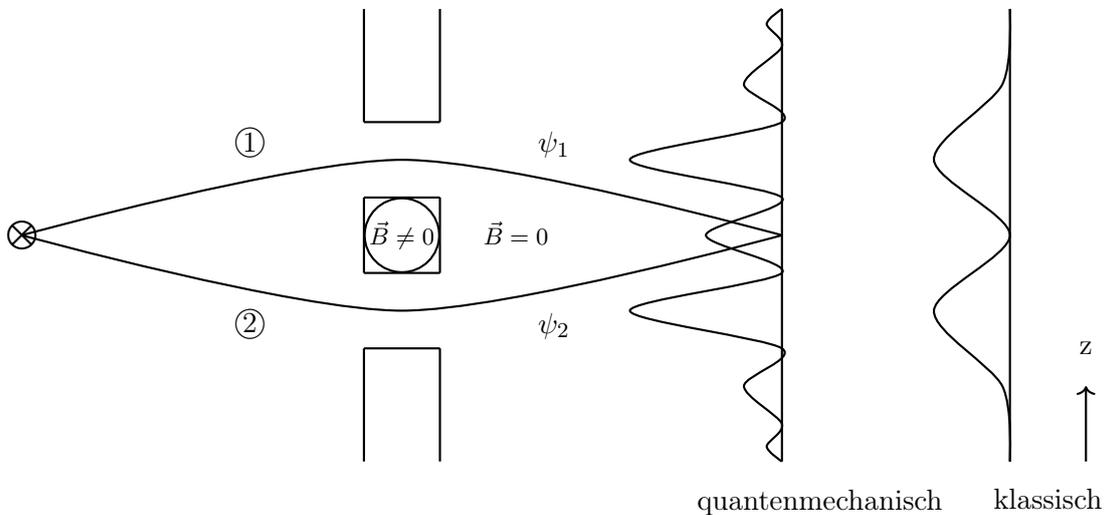


Abbildung 8.2: Doppelspalt-Experiment für Aharonov-Bohm Effekt

Zusammenfassend haben wir:

$$\psi_B(\mathbf{x}) = \left(\psi_{1,0}(\mathbf{x}) \exp\left[\frac{iq}{\hbar} \Phi_B\right] + \psi_{2,0}(\mathbf{x}) \right) \exp\left[\frac{iq}{\hbar} \int_{\text{Weg 2}} d\mathbf{A}(\mathbf{s}) \cdot d\mathbf{s}\right] \quad (8.25)$$

Spin

Bis jetzt haben wir unseren punktförmigen Teilchen, ausser der elektrischen Ladung, keine inhärente Struktur zugewiesen. Aufgrund von experimentellen Erkenntnissen, wie dem *Stern-Gerlach Experiment*, musste die Quantentheorie jedoch erweitert werden um einen intrinsischen Drehimpuls, dem *Spin*, miteinzubeziehen. Diese Erweiterung des nicht-relativistischen Quantenformalismus gelang Wolfgang Pauli unter der Einführung der sogenannten Pauli Postulate.

Im Abschnitt (6.9) haben wir bereits gezeigt, dass eine notwendige Voraussetzung für die Stetigkeit der Drehimpuls Eigenfunktionen (den Kugelflächenfunktionen), die Bedingung ganzzahliger $j \in \mathbb{N}_0$ ist. Diese Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ bilden eine vollständige Darstellung der Drehgruppe $SO(3)$ auf dem Hilbertraum der Ortskoordinaten \mathcal{H}_R . Es ist jedoch etwas verwunderlich, dass für die in der algebraischen Herleitung der Drehimpulseigenfunktionen ebenfalls halbzahlige Werte von j erlaubt waren¹. Es wird sich im Laufe dieses Kapitel erweisen, dass diese halbzahlige Drehimpulsquantenzahlen, die Darstellungen der Gruppe $SU(2)$ bilden.

Bisher haben wir die Quantisierung der allgemein bekannten Bahn Variablen x, y, z untersucht. Die Operatoren für eine Orts- oder Impulsmessung operieren auf dem Bahnzustandsraum \mathcal{H}_R , welcher Isomorph zum Raum der Wellenfunktion ist. Neben den Bahn Variablen gibt es zusätzlich auch sogenannte Spin Variablen welche auf dem sogenannten Spinzustandsraum \mathcal{H}_S wirken.

Pauli Postulate: Die Pauli Postulate werden den Kopenhager Interpretation Postulate hinzugefügt und lauten:

- I. Der Spinoperator \mathbf{S} ist ein Drehimpuls. Die drei Komponenten der Spin Variable $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ sind Observablen und genügen den gleichen Vertauschungsregeln wie dem Drehimpuls

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \tag{9.1}$$

$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x \tag{9.2}$$

$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y. \tag{9.3}$$

Aus diesen Beziehungen lässt sich wieder analog mit $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ zeigen, dass folgendes gelte:

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0. \tag{9.4}$$

¹In anderen Worten: Die Lie-Algebra, d.h die Generatoren der infinitesimalen Drehung auf \mathcal{H} , welche der Kommutatoreigenschaft $[M_j, M_k] = i\epsilon_{jkl}M_l$ genügen, erlauben auch halbzahlige Werte für j .

II. Die Spinoperatoren wirken auf dem Spinzustandsraum \mathcal{H}_S und die beiden Operatoren \mathbf{S}^2 und S_z bilden einen vollständigen Satz von kommutierenden Observablen. Die gemeinsamen Eigenfunktionen $|s, m\rangle$ der beiden Operatoren, spannen den Raum \mathcal{H}_S auf. Es gilt

$$\mathbf{S}^2 |s, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle \quad (9.5)$$

$$S_z |s, m\rangle = m\hbar |s, m\rangle. \quad (9.6)$$

III. Der Gesamte Zustandsraum \mathcal{H} für ein Teilchen mit Spin, lässt sich als Tensorprodukt der Räume \mathcal{H}_R und \mathcal{H}_S auffassen

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R \otimes \mathcal{H}_S. \quad (9.7)$$

Da Spin- und Bahnoperatoren (Operatoren welche auf dem Bahnraum wirken) auf zwei verschiedenen Räumen wirken, vertauschen alle Spinobservablen mit allen Bahnobservablen. Lediglich im Fall $s = 0$ kann man den Spinraum ignorieren.

IV. Das Elektron ist ein Spin 1/2 Teilchen ($s = 1/2$) und sein inneres magnetisches Moment lautet

$$\mathbf{M}_s = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}. \quad (9.8)$$

Aus der gleichen Dimensionsbedingung wie beim Drehimpuls folgt, dass der Raum \mathcal{H}_S des Elektrons zweidimensional ist.

9.1 Die Lie-Gruppe SU(2)

Uns seien die folgenden Kommutator Relationen:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} L_k \quad \text{und} \quad [\mathbf{L}^2, L_i] = 0 \quad (9.9)$$

bereits aus Kapitel (6) bekannt. Aus diesen algebraischen Ausdrücken ging hervor, dass unsere Darstellungen ganzzahlige sowie halbzahlige Werte von l annehmen können. Da die Eigenfunktionen $\exp(im\theta)$ von L_z eine Periodizität von 2π aufweisen müssen, wurde jedoch ersichtlich, dass nur Eigenfunktionen mit ganzzahligen j erlaubt sind. Die Eigenfunktionen für halbzahlige Drehimpulse werden nun durch Matrizen $U \in \text{SU}(2)$ realisiert.

Spezielle unitäre Gruppe: Die Lie-Gruppe SU(2)

$$\text{SU}(2) = \{U \in \text{unitäre } 2 \times 2 \text{ Matrizen} : U^\dagger U = \mathbb{1} \text{ mit } \det(U) = 1\} \quad (9.10)$$

ist die Gruppe der speziellen unitären Transformation in zwei Dimensionen. Diese entsprechen den Matrizen

$$\begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad a, b \in \mathbb{C} \quad \text{und} \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (9.11)$$

Wir haben wieder 3 unabhängige Parameter und 3 Generatoren, wie im Falle von SO(3). Wie wir im Abschnitt (9.2) sehen werden, sind die Lie-Algebren der zwei Gruppen isomorph. Somit besitzt SU(2) ebenfalls 3 Generatoren, welche erneut die Kommutatoreigenschaft

$$[M_i, M_j] = i\varepsilon_{ijk} M_l \quad (9.12)$$

erfüllen. Die Generatoren der Gruppe $SU(2)$ sind die spurlosen, hermiteschen 2×2 Matrizen der Lie Algebra

$$\mathfrak{su}(2) = \{X \in \mathfrak{gl}(2, \mathbb{C}) \mid X^\dagger + X = 0, \operatorname{tr} X = 0\}. \quad (9.13)$$

Diese lauten in expliziter Matrixform

$$M_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad M_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.14)$$

Mithilfe der Pauli Matrizen:

Pauli Matrizen: Die Pauli Matrizen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ sind 2×2 hermitesch, unitäre Matrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9.15)$$

Sie lassen mit dem Spin Operator eines Spin-1/2 Teilchen, wie folgt, in Verbindung setzten:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z. \quad (9.16)$$

lassen sich die Generatoren der $SU(2)$ in folgender kompakten Form schreiben: $M_i = \sigma_i/2$.

Bemerkung: Oftmals in der Literatur werden die Pauli Matrizen mit einem Index $i = 1, 2, 3$ anstatt den Koordinaten x, y, z notiert für welchen der folgende Zusammenhang gilt:

$$\sigma_1 = \sigma_x, \quad \sigma_2 = \sigma_y, \quad \sigma_3 = \sigma_z \quad (9.17)$$

Wir fassen hier nochmal die wichtigen Eigenschaften der Pauli Matrizen auf:

I. Spur und Determinante der Pauli Matrizen:

$$\operatorname{tr}(\sigma_i) = 0 \quad \text{und} \quad \det(\sigma_i) = -1 \quad (9.18)$$

II. Quadrat der Pauli Matrizen:

$$\sigma_i^2 = \mathbb{1}_{2 \times 2} \quad \text{oder genauer} \quad (\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbb{1}_{2 \times 2} \quad (9.19)$$

III. Kommutationsrelationen:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad \Rightarrow \quad [\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad (9.20)$$

IV. Multiplikation zweier Pauli Matrizen:

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{1} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad (9.21)$$

Explizite Form des Rotationsoperators*

Die Eigenschaft $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbb{1}$ der Pauli Matrizen, erlaubt es uns Ausdrücke des Rotationsoperators deutlich zu vereinfachen. Die zwei-dimensionale Matrix Darstellung des Rotationsoperators nimmt folgende Form an:

$$U[R(\theta)] = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{\theta} \cdot \hat{\mathbf{S}})\right) = \exp\left(-\frac{i}{2}(\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})\right). \quad (9.22)$$

Entwickelt man den Exponenten mithilfe der Euler Formel und verwendet die Maclaurin Entwicklung der trigonometrischen Funktionen $\sin(\theta(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})/2)$ und $\cos(\theta(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})/2)$ dann folgt für (9.22):

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{2}(\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})\right) &= \left[1 - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2}{2!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2}{4!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^4 - \dots\right] \\ &\quad - i \left[(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}) \left(\frac{\theta}{2}\right) - \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^2}{3!} \left(\frac{\theta}{2}\right)^3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (9.23)$$

Die Verallgemeinerung der Eigenschaft $(\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = \mathbb{1}$ auf einen beliebigen ganzzahligen Exponenten n

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})^n = \begin{cases} \mathbb{1}_{2 \times 2} & \text{für } n \text{ gerade} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} & \text{für } n \text{ ungerade} \end{cases} \quad (9.24)$$

führt dazu, dass der Rotationsoperator (9.23) die folgende kompakte Form annimmt:

$$U[R(\theta)] = \exp\left(-\frac{i}{2}(\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\sigma})\right) = \mathbb{1}_{2 \times 2} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9.25)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - in_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & (-in_x - n_y) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ (-in_x + n_y) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + in_z \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix}. \quad (9.26)$$

Beispiel: Die explizite Form des Rotationsoperators um die z -Achse ist mit $\hat{\mathbf{n}} = (0, 0, 1)$ und $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ gegeben durch

$$\exp\left(-\frac{i}{2}(\sigma_3 \theta)\right) = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & 0 \\ 0 & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp\left(-\frac{i}{2}\theta\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(\frac{i}{2}\theta\right) \end{pmatrix}. \quad (9.27)$$

9.2 Beziehung zwischen SU(2) und SO(3)

Wir haben bereits etabliert, dass die Lie Algebren der Gruppen SU(2) und SO(3) equivalent sind. Im weitem wollen wir den Zusammenhang zwischen den Gruppen SU(3) und SO(3) genauer untersuchen und ordnen dazu jedem Vektor $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ in \mathbb{R}^3 die zweidimensionale Matrix

$$\tilde{x} = \mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \sum_{j=1}^3 x^j \sigma_j = \begin{pmatrix} x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & -x_3 \end{pmatrix} \quad (9.28)$$

zu. Es soll angemerkt sein, dass diese Abbildung auch invertierbar ist, da folgendes für die Komponenten des Vektors \mathbf{x} gelte:

$$x^j = \frac{1}{2} \text{tr}(\tilde{x} \sigma_j) \quad (9.29)$$

Beweis: Verwendet man die multiplikative Eigenschaft zweier Pauli Matrizen $\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{1} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k$ lässt sich das Resultat, wie folgt leicht zeigen:

$$\text{tr}(\tilde{x} \cdot \sigma_i) = x^j \text{tr}(\sigma_j \sigma_i) = x^j \text{tr}(\delta_{ij} \mathbb{1} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k) = x^j \delta_{ij} \text{tr}(\mathbb{1}) = 2x^j \quad (9.30)$$

□

Jede 2×2 hermitesche Matrix M kann als Linearkombination der drei Pauli Matrizen und der Identität aufgefasst werden. Es gelte konkret

$$M = \mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\sigma} + x_0 \cdot \mathbb{1}_2 = \sum_{j=0}^3 x^j \sigma_j = \begin{pmatrix} x_0 + x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & x_0 - x_3 \end{pmatrix} \quad (9.31)$$

Die Zuordnung (9.28) zeigt die gleiche Struktur wie die obige Matrix auf und ist somit hermitesch. Für die Determinante von \tilde{x} folgt

$$\det(\tilde{x}) = -(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{x} \quad (9.32)$$

Wir betrachten nun ein beliebiges Element $U \in \text{SU}(2)$ (U ist somit unitär und hat Determinante eins). Die Abbildung von einem Element \tilde{x} zu einem anderen Element \tilde{x}' lässt sich mit

$$\tilde{x} \mapsto \tilde{x}' = U\tilde{x}U^\dagger \quad (9.33)$$

beschreiben und man erkennt wieder, dass

$$\tilde{x}' = (\tilde{x}')^\dagger \quad \text{und} \quad \text{tr}(\tilde{x}') = \text{tr}(U\tilde{x}U^{-1}) = \text{tr}(\tilde{x}) = 0. \quad (9.34)$$

Das Element \tilde{x}' ist dementsprechend ebenfalls hermitesch und spurlos. Analog zur Zuordnung (9.28) wollen wir erneut jedes Element \tilde{x}' mit einem anderen Vektor $\mathbf{x}' \in \mathbb{R}^3$, bestehend aus den drei reellen Koeffizienten (x'_1, x'_2, x'_3) , in Verbindung setzen

$$\tilde{x}' = \mathbf{x}' \cdot \boldsymbol{\sigma} = \sum_{j=1}^3 (x^j)' \sigma_j = \begin{pmatrix} x'_3 & x'_1 - ix'_2 \\ x'_1 + ix'_2 & -x'_3 \end{pmatrix}. \quad (9.35)$$

Die Determinante der Matrix \tilde{x}' erweist sich erneut als

$$\det(\tilde{x}') = -\mathbf{x}' \cdot \mathbf{x}' = \det(U\tilde{x}U^\dagger) = \det(U) \det(\tilde{x}) \det(U^\dagger) = \det(\tilde{x}) = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}. \quad (9.36)$$

Wir sehen also, dass bei der Transformation von $\tilde{x} \rightarrow \tilde{x}'$ sich die Determinante nicht ändert und genau den zwei äquivalenten Skalarprodukten $\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}$ und $\mathbf{x}' \cdot \mathbf{x}'$ entspricht². Somit sind \mathbf{x} und \mathbf{x}' nicht nur linear abhängig, sondern behalten aufgrund der Äquivalenz zweier Skalarprodukten in anderen Basen, ebenfalls die gleiche Länge. Die Länge des Vektors \mathbf{x} ist somit *invariant* unter der Transformation (9.33). Da U beliebig gewählt werden kann, bedeutet das schlussendlich, dass die lineare Transformation $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'$ eine Rotation $R(U)$ auf \mathbb{R}^3 definiert und somit $R(U)$ ein Element der Gruppe $\text{SO}(3)$ ist (Konkret hat man also $\mathbf{x}' = R(U)\mathbf{x}$). Man kann somit *jedem element R aus $\text{SO}(3)$, mit einem Element U aus $\text{SU}(2)$ in Verbindung setzen* und zusammenfassend erhalten wir

$$R(U)\mathbf{x} = U\tilde{x}U^\dagger. \quad (9.37)$$

Um dies mathematisch korrekt zu beweisen, müssen wir noch die *Surjektivität* der Abbildung $U \rightarrow R(U)$ zeigen. Als Erinnerung: Eine Abbildung $X \rightarrow Y$ heisst surjektiv wenn es für jedes y aus Y (mindestens) ein x aus X gibt (Jedem $R(U) \in \text{SO}(3)$ muss somit (mindestens) ein Element U aus $\text{SU}(2)$ zugeordnet werden können). Dazu verifizieren wir erstmals, dass die Rotation um die z -Achse im zwei Komponentenformalismus (siehe (9.27)), einer Drehung um die x_3 -Achse mit Drehwinkel φ entspricht. Die Rotationsmatrix $U_3(\varphi) \in \text{SU}(2)$ lautet

$$A_3(\varphi) = \begin{pmatrix} \exp(-\frac{i}{2}\varphi) & 0 \\ 0 & \exp(\frac{i}{2}\varphi) \end{pmatrix}. \quad (9.38)$$

²Da die geometrische Interpretation der Determinante die Skalierung einer Transformation ist, sieht man hier bereits aufgrund der Äquivalenz der Skalarprodukten, dass es sich hier um nichts anderes als eine Rotation ohne Streckung handelt. Falls man eine visuelle Interpretation dessen möchte ist folgendes Video sehr hilfreich: [Link zum Video](#)

Es lässt sich leicht nachrechnen, dass die Wirkung von U auf \tilde{x} uns den folgenden Ausdruck liefert:

$$\tilde{x}' = U_3 \tilde{x} U_3^\dagger = \begin{pmatrix} x_3 & (x_1 - ix_2) \exp(-i\varphi) \\ (x_1 + ix_2) \exp(i\varphi) & -x_3 \end{pmatrix}. \quad (9.39)$$

Nimmt man die Umkehrung dieser Abbildung und rechnet jede Komponente explizit mit der Formel (9.29) aus, erkennt man dass man eine Drehung φ um die x_3 -Achse erhält

$$\mathbf{x}' = \begin{pmatrix} x_1 \cos(\varphi) + x_2 \sin(\varphi) \\ -x_1 \sin(\varphi) + x_2 \cos(\varphi) \\ x_3 \end{pmatrix}. \quad (9.40)$$

Dies entspricht genau einem Element R aus SO(3). Genauso, lässt sich zeigen, dass die SU(2) Elemente

$$U_2(\beta) := \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix} \quad U_1(\gamma) := \begin{pmatrix} \cos \frac{\gamma}{2} & -i \sin \frac{\gamma}{2} \\ -i \sin \frac{\gamma}{2} & \cos \frac{\gamma}{2} \end{pmatrix}, \quad (9.41)$$

Drehungen um die zweite bzw. erste Achse in SO(3) generieren. Da man eine allgemeine Drehung R aus diesen drei Matrizen konstruieren kann

$$R = R(e_z, \alpha) \circ R(e_x, \beta) \circ R(e_y, \gamma) \quad (9.42)$$

, lässt sich schliessen wir, dass die Abbildung $U \rightarrow R(U)$ surjektiv ist. Weiterhin haben wir, dass die Zuweisung die Gruppenstruktur beibehält. Dies in Kombination mit der Surjektivität der Abbildung bedeutet, dass $A \rightarrow R(A)$ einen *Gruppenhomomorphismus* definiert. Anhand der Periodizität eines Elementes A

$$A(\varphi + 4\pi) = A(\varphi) \quad \text{mit} \quad A(2\pi) = -\mathbb{1} \quad \text{und} \quad A(4\pi) = \mathbb{1} \quad \text{aber} \quad R(A_3(\varphi + 2\pi)) = R(A_3(\varphi)), \quad (9.43)$$

erkennt man jedoch, dass die Abbildung nicht injektiv ist, da man jedem Element aus SO(3) genau zwei Elemente in SU(2) zuweisen kann. Das bedeutet konkret, dass Darstellungen von SO(3) immer Darstellung von SU(2) sind, aber nicht jede SU(2) Darstellung ein entsprechende Darstellung in SO(3) besitzt. Man sagt, dass die Gruppe SU(2), die Gruppe SO(3) zweifach überlagert. Mathematisch schreibt man dies wie folgt:

$$\boxed{\text{SU}(2)/\{\pm\mathbb{1}\} \simeq \text{SO}(3)} \quad (9.44)$$

und man nennt SU(2) die sogenannte *Universelle Überlagerungsgruppe* von SO(3).

Bemerkung: Die Abbildung ist jedoch kein Gruppenisomorphismus, da sie nicht bijektiv (injektiv sowie surjektiv) ist.

Lokal besteht zwischen den beiden Gruppen jedoch ein eindeutige Korrespondenz, da wie wir bereits erwähnt haben, Sie die gleiche Lie-algebra besitzen. Als Erinnerung

$$\mathfrak{su}(2) = \left\{ A \in \mathbb{C}^{2 \times 2} : A^\dagger + A = 0, \text{tr}(A) = 0 \right\} \quad (9.45)$$

$$\mathfrak{so}(3) = \left\{ A \in \mathbb{R}^{3 \times 3} : A^T + A = 0, \text{tr}(A) = 0 \right\}. \quad (9.46)$$

Es gilt somit

$$\mathfrak{su}(2) \simeq \mathfrak{so}(3). \quad (9.47)$$

9.3 Spin 1/2-Elektron

Im *Stern Gerlach Experiment* sendet man ein Silberatomstrahl durch ein inhomogenes Magnetfeld und misst dessen Ablenkung an einem Schirm. Wählt man die Feldrichtung des Magnetfeldes in z -Richtung, dann übt das Magnetfeld beim Durchlauf des Strahles mit einem magnetischem Dipolmoment μ , folgende Kraft auf das Atom auf:

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = (0, 0, \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}). \quad (9.48)$$

Grundsätzlich bestimmt die Gesamtheit der Elektron Drehimpulse im Silberatom das magnetische Moment und somit die Auslenkungskraft. Die Besonderheit des Silberatoms liegt nun darin, dass es bis auf ein $5s$ -Valenzelektron nur gefüllte Schalen besitzt. Die geschlossenen Schale tragen bekannter Weise nach den Hundschen Regeln nicht zum Drehimpuls bei. Da das verbleibende Valenzelektron in einem s -Zustand vorliegt, folgt dass der Gesamte Bahndrehimpuls l des Silberatoms null ist. Weiterhin ist das Silberatom im Gegensatz zum Elektron elektrisch neutral und wird somit nicht durch die Lorentzkraft abgelenkt. Nach der Diskussion des Normalen Zeeman Effekt würde man dementsprechend keine m Aufspaltungen des Strahles erwarten.

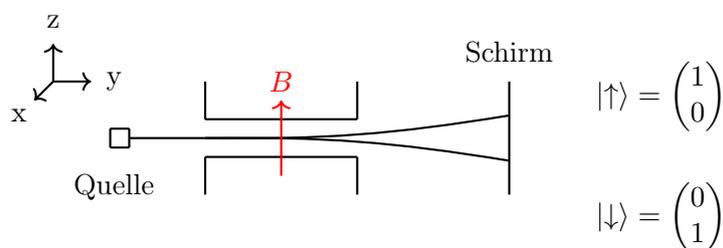


Abbildung 9.1: Stern-Gerlach Versuch

Erstaunlicherweise beobachtet man jedoch zwei verschiedene Strahlen mit einer äquidistanten z -Auslenkung von der Quelle³. Man postuliert also, dass das Elektron zusätzlich zum Bahndrehimpuls, einen intrinsischen Eigendrehimpuls, dem sogenannten *Spin*, besitzt⁴.

Obwohl unsere Diskussion über Spins sich lediglich auf Elektronen beschränkt hat, soll dies nicht bedeuten, dass andere Elementarteilchen keinen Spin besitzen. Im Allgemeinen nennt man Teilchen mit halbzahligem Spins Fermionen und Teilchen mit ganzzahligem Spins Bosonen.

Mathematische Formulierung des Elektron Spin

Mithilfe der experimentellen Befundnissen des Stern-Gerlach Experiments liess sich folgern, dass es zwei verschiedene Einstellungen für den Spin des Elektrons gibt. Diese kennzeichnen wir mit $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$.

Bemerkung: In der Literatur findet man oftmals eine komplett äquivalente Notation $|+\rangle$ und $|-\rangle$ der zwei Spin Einstellungen

Diese beschreiben die beiden möglichen Spinausrichtungen bezüglich einer beliebigen Achse. Die Konvention ist es die z -Achse zu wählen und sie entsprechend als 'spin-up' und 'spin-down' zu bezeichnen. Der Spin ist als zusätzlicher Freiheitsgrad anzusehen und ist somit unabhängig von

³Dies bestätigt auch indirekt, dass die Aufspaltung nicht durch den Bahn drehimpuls verursacht wurde, da man für die $2l + 1$ Bahndrehimpuls-Eigenzustände eine Aufspaltung in $1, 3, 5, \dots$ Spalten beobachten würde.

⁴Darauf kann man schliessen, da das Silberatom aufgrund der geschlossenen Schalen wie ein Ladungsneutrales Elektron anzusehen ist.

den räumlichen Freiheitsgraden eines Teilchens. Das bedeutet konkret, dass Spinoperatoren und Bahnoperatoren miteinander vertauschen und somit gleichzeitig und unabhängig voneinander scharfe Werte annehmen. Wir haben

$$[\mathbf{S}, \mathbf{x}] = [\mathbf{S}, \mathbf{p}] = 0 \Rightarrow [\mathbf{S}, \mathbf{L}] = 0 \quad (9.49)$$

Der Zustandsraum eines einzelnen Elektrons ist der Tensorproduktraum

$$\mathcal{H} = L_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2. \quad (9.50)$$

Basiszustände des vollständigen Hilbertraumes sind dann direkte Produkte der Zustände im Ortsraum und der Spinzustände, z.B

$$|\mathbf{x}, \uparrow\rangle = |\mathbf{x}\rangle \otimes |\uparrow\rangle. \quad (9.51)$$

Die Ortszustände leben im $L_2(\mathbb{R}^3)$ -Raum während der Spin im \mathbb{C}^2 lebt. Wendet man also zum Beispiel den Drehimpulsoperator L_z auf einen Zustand $|\mathbf{x}, \uparrow\rangle$ an, dann kann man sich den Operator als direktes Produkt mit dem Identitätsoperator vorstellen

$$L_z \rightarrow L_z \otimes \mathbb{1}_{2 \times 2} \quad \text{und analog} \quad S_3 \rightarrow \mathbb{1}_{L_2(\mathbb{R}^3)} \otimes S_3 \quad (9.52)$$

Als Basis für \mathbb{C}^2 wähle man die zwei Zustände

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \text{'spin-up'} \\ |\downarrow\rangle &= \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \text{'spin-down'}. \end{aligned} \quad (9.53)$$

Ein allgemeiner Spinzustand $|\chi\rangle$, Spinor genannt, kann dann ausgedrückt werden als

$$|\chi\rangle = \alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (9.54)$$

Aus der Normierungsbedingung $\langle \chi | \chi \rangle = 1$ folgt für die Koeffizienten:

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1 \quad (9.55)$$

und die Vollständigkeitsrelation des zwei-dimensionalen Spinraums lautet

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (9.56)$$

Aus (9.6) folgt dann die Eigenwertgleichung

$$S_z \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{und} \quad S_z \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (9.57)$$

9.4 Anomaler Zeeman Effekt

In diesem Abschnitt wollen wir die Diskussion des Zeemann Effekts in Abschnitt (8.2) anhand Teilchen mit Spins weiterführen. Aus dem Stern-Gerlach Experiment ist klar, dass der Spin ebenfalls an das Magnetfeld koppelt und somit der Zeemann Hamiltonian

$$H = H_0 - \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \quad (9.58)$$

für Teilchen mit Spins modifiziert werden muss. Für den Bahndrehimpuls hatten wir folgende Beziehung mit dem magnetischen Moment:

$$\boldsymbol{\mu}_L = \gamma \mathbf{L} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L}, \quad (9.59)$$

wo $\gamma = -e/2m_e$ dem gyromagnetischen Verhältnis entspricht. Wir wollen nun annehmen, dass analog zum Drehimpuls, der Spinoperator auch ein assoziiertes magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_S$ besitzt. Wir postulieren

$$\boldsymbol{\mu}_S = \gamma_s \mathbf{S}. \quad (9.60)$$

Da wir nicht genau den Zusammenhang zwischen \mathbf{S} und $\boldsymbol{\mu}_S$ kennen, führen wir zusätzlich die a priori unbekannt Proportionalitätskonstante g ein

$$\boldsymbol{\mu}_S = g_e \frac{e}{2m_e} \mathbf{S}, \quad (9.61)$$

wo wir das gleiche gyromagnetische Verhältnis γ wie beim Drehimpuls verwenden wollen. Der sogenannte Lande Faktor g wurde experimentell für Elektronen auf $g \simeq 2$ bestimmt. Das gyromagnetische Verhältnis für den Spin ist dementsprechend zweimal so gross wie beim Drehimpuls.

Bemerkung: Für das Proton habe man $g_{\text{Proton}} = 5.59$ und für das Neutron $g_{\text{Neutron}} = 3.83$. Dies führte zur Erkenntnis, dass diese Teilchen eine Substruktur aus Quarks besitzen.

Führt man die Ergebnisse zusammen, erhält man für den Anomalen Zeeman Effekt den folgenden Hamiltonian

$$H = H_0 + \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad (9.62)$$

In Kapitel 10 werden wir uns genauer damit beschäftigen wie man Drehimpulse $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$ addiert.

9.4.1 Anomaler Zeeman Effekt (schwaches magnetisches Feld)

Wird im Kapitel der Korrekturen zu Atomaren Spektren betrachtet.

9.4.2 Paschen-Back Effekt (starkes magnetisches Feld)

Sei die Magnetfeld Wechselwirkung grösser als die Spin-Bahnwechselwirkung (siehe diesbezüglich das Kapitel (12)) ist es berechtigt anzunehmen es gelte $[H_0, S] = 0$ ⁵. Dies ist der sogenannte *Paschen-Back* Grenzwert. In diesem Fall kommutieren L_z und S_z und man verende die gemeinsamen Eigenfunktion $|\psi\rangle = |l, s = 1/2, m_l, m_s\rangle$. Zeigt das Magnetfeld in die z -Richtung dann lautet der Erwartungswert des Hamiltonians (9.62) in den gemeinsamen Eigenkets von S_z und L_z

$$E_z = \langle \psi | H_0 + \frac{B_z \mu_B}{\hbar} (L_z + g_s S_z) | \psi \rangle = E_0 + \mu_B B_z (m_l + 2m_s). \quad (9.63)$$

A Der allgemeine Ausdruck für ein Teilchen in einem starken externen Magnetfeld ist gegeben durch

$$E_z = E_0 + B_z \mu_B (m_l + g_s m_s). \quad (9.64)$$

Es resultiert eine *anomale Aufspaltung der Energieniveaus*

$$\Delta E_z = \mu_B |\mathbf{B}| (m_l + 2m_s) \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{Bohr Magneton}). \quad (9.65)$$

⁵Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass das externe Magnetfeld stärker ist als die Feinstrukturaufspaltung.

Bemerkung: Anders als beim Bahndrehimpuls findet man kein klassisch analogen Freiheitsgrad zum Spin.

Zusammenfassend kann man den Hamiltonoperator (ohne Spin-Bahn Wechselwirkung) schreiben als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) + \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right). \quad (9.66)$$

Schreibt man den Zustandsvektor des Systems $|\psi\rangle$ als eine zwei-Komponenten Spinorwellenfunktion

$$|\psi\rangle = \psi_\uparrow |\uparrow\rangle + \psi_\downarrow |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix}, \quad (9.67)$$

dann lautet die zeitabhängige Schrödingergleichung im Ortsraum in Komponentenschreibweise

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{x}, t) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{x}, t) \end{bmatrix} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x}) + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \begin{bmatrix} \psi_\uparrow(\mathbf{x}, t) \\ \psi_\downarrow(\mathbf{x}, t) \end{bmatrix} \quad (9.68)$$

Diese Gleichung wird auch *Pauli Gleichung* genannt und beschreibt die Wechselwirkung von nicht-relativistischen Spin 1/2 Teilchen, wie Elektronen, mit einem externen Magnetfeld. Für relativistische Geschwindigkeiten muss man dann hingegen die Dirac Gleichung verwenden.

Addition von Drehimpulsen

Bevor wir uns der formellen Theorie der Addition von Drehimpulsen widmen, ist es hilfreich das Thema anhand eines einfachen Beispiels einzuführen. Das Ziel ist es die zwei Drehimpulse $j_1 = 1$ und $j_2 = 1/2$ zu addieren. Mit $-j_1 < m_1 < j_1$, $-j_2 < m_2 < j_2$ und $|m = m_1 + m_2$ erhalten wir die folgenden erlaubten Werte für den gesamten magnetischen Drehimpuls: $m(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$. Man erhält folgendes Spektrum:

m	m_1	m_2	Entartung	Wellenfunktion
+3/2	1	1/2	1	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle = 11\rangle \otimes \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
+1/2	1	-1/2	2	Linearkombination
	0	1/2		
-1/2	-1	1/2	2	Linearkombination
	0	-1/2		
-3/2	-1	-1/2	1	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle = 1, -1\rangle \otimes \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Uns bleibt noch die zwei Linearkombinationen explizit zu bestimmen um alle möglichen Zustände für $j = 3/2$ zu finden. Es stellt sich heraus, dass zwei unterschiedliche Darstellung mit, zum Beispiel, demselben $m = 1/2$ Wert existieren:

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= a |1, 1\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + b |1, 0\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= c |1, 1\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + d |1, 0\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{10.1}$$

Die Frage stellt sich nun, was unsere Amplituden a, b, c, d im allgemeinen Fall sind.

10.1 Allgemeiner Fall

Die Eigenzustände $|j, m\rangle$ des Drehimpulsoperators \mathbf{J} mit festen Drehimpuls j spannen einen $(2j + 1)$ -dimensionalen Vektorraum $\mathcal{H}_i \subset \mathcal{H}$ ¹

Wir wollen in diesem Kapitel uns mit einem aus zwei Untersystemen zusammengesetztes System \mathcal{H} befassen. Wir verwenden die Indizes 1 und 2 um die Größen in den Untersystemen zu

¹ $\hat{\mathbf{J}}$ kann ein Teildrehimpuls des Gesamtdrehimpuls sein und deshalb $\mathcal{H}_i \subset \mathcal{H}$

bezeichnen.

Für das Untersystem (1) spannen die gemeinsamen Eigenvektoren $|j_1, m_1\rangle$ von \mathbf{J}_1^2 und J_{1z} den Zustandsraum \mathcal{H}_1 . Diese Operatoren genügen folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\mathbf{J}_1^2 |j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1\rangle \quad (10.2)$$

$$\mathbf{J}_{1z} |j_1, m_1\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1\rangle. \quad (10.3)$$

Analog wird der Zustandsraum \mathcal{H}_2 des Untersystem (2) durch die Eigenvektoren $|j_2, m_2\rangle$ aufgespannt und für Operatoren \mathbf{J}_2 und \mathbf{J}_{2z} gelte

$$\mathbf{J}_2^2 |j_2, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_2, m_2\rangle \quad (10.4)$$

$$\mathbf{J}_{2z} |j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |j_2, m_2\rangle. \quad (10.5)$$

Obwohl der Buchstabe J oftmals für den Gesamtdrehimpuls gebraucht wird, können die obigen Operatoren auch als Spin- oder Drehimpulsoperatoren interpretiert werden. Wir werden des Weiteren annehmen, dass für die Zustände $|j_1, m_1\rangle$ und $|j_2, m_2\rangle$, die Quantenzahlen des Drehimpulses j_1 und j_2 fest definiert sind und die magnetische Quantenzahlen die Werte $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ bzw. $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$ annehmen können. Der Zustandsraum des Gesamtsystems lässt sich durch das Tensorprodukt der Unterräume \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 bilden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2. \quad (10.6)$$

Nach der Diskussion in Abschnitt (4.6) wissen wir, dass sich eine Basis für das Gesamtsystem $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ mithilfe des Tensorproduktes aus den in den Unterräumen \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 gewählten Basen bilden lässt:

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \quad (10.7)$$

Der Hilbertraum des Gesamtsystem \mathcal{H} hat dementsprechend die Dimension

$$\dim(\mathcal{H}) = \dim \mathcal{H}_1 \cdot \dim \mathcal{H}_2 = (2j_1 + 1)(2j_2 + 2). \quad (10.8)$$

Es soll angemerkt sein, dass die Operatoren $\{\mathbf{J}_1^2, J_{1z}\}$ und $\{\mathbf{J}_2^2, J_{2z}\}$ auf zwei verschiedenen Hilberträumen (\mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2) wirken² und somit miteinander kommutieren. Das heisst konkret:

$$\boxed{[J_{1z}, J_{2z}] = 0 \quad \text{und} \quad [\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2] = 0 \quad \text{und} \quad [J_{1z}, \mathbf{J}_2^2] = [J_{2z}, \mathbf{J}_1^2] = 0} \quad (10.9)$$

Bemerkung: Diese Argumentation lässt sich logischerweise auf alle Komponenten verallgemeinern. Jede Komponente des Gesamtdrehimpulsvektor $\mathbf{J}_1 = (J_{1x}, J_{1y}, J_{1z})$ aus dem Unterraum \mathcal{H}_1 vertauscht also mit denen des Unterraumes \mathcal{H}_2 , $\mathbf{J}_2 = (J_{2x}, J_{2y}, J_{2z})$:

$$[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0 \quad (10.10)$$

Da \mathbf{J}^2 einen Casimir Operator definiert (In Analogie zum Drehimpulsoperators \mathbf{L}^2 , siehe (6.28)), kommutiert dieser mit jeder Komponente des Gesamtdrehimpulses. Es gelte

$$\boxed{[J_{1z}, \mathbf{J}_1^2] = 0 \quad \text{und} \quad [J_{2z}, \mathbf{J}_2^2] = 0.} \quad (10.11)$$

²Das heisst man soll im Hinterkopf behalten, dass man streng genommen $J_{1z} = J_{1z} \otimes \mathbb{1}$ und $\mathbb{1} J_{2z} = \mathbb{1} \otimes J_{2z}$ benutzt.

Basis für zusammengesetztes System (Option 1): Die Eigenzustände $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ der Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, J_{1z}, J_{2z} \quad (10.12)$$

bilden aufgrund von (10.9) und (10.11) eine vollständig, orthonormierte Basis für das zusammengesetzte System $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ mit Untersystemen \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 . Diese Wahl der Basis ist besonders für die Untersuchung der Drehimpulse \mathbf{J}_1 und \mathbf{J}_2 geeignet.

Da die vier Operatoren (10.12) tatsächlich ein *vollständiges* System bilden, sei erstmals nicht offensichtlich. Wir werden im Laufe dieses Abschnittes jedoch sehen, dass die Quantenzahlen genau einmal vorkommen und somit ein Zustand eindeutig durch die Quantenzahlen der vier kommutierenden Observablen definiert werden kann.

Vertauschungsregeln für den Gesamtdrehimpuls

Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des zusammengesetzten Hilbertraumes \mathcal{H} lautet wie folgt:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = \mathbf{J}_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \mathbf{J}_2. \quad (10.13)$$

Bemerkung: Um zu zeigen, dass es sich beim Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$, wirklich um einen Drehimpuls handelt, müssen wir lediglich die zyklische Eigenschaft der Drehimpulskomponenten zeigen. Wir haben

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] = [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \\ &= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] = i\hbar J_{1z} + i\hbar J_{2z} \\ &= i\hbar J_z, \end{aligned}$$

wo wir ausgenutzt haben, dass die Komponenten des Drehimpulses welche auf verschiedenen Räume wirken miteinander kommutieren. Die Komponenten des Gesamtdrehimpulses

$$J_i = J_{1i} + J_{2i} = J_{1i} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes J_{2i} \quad (10.14)$$

mit $i = \{x, y, z\}$, erfüllen somit der Drehimpulskommutatoreigenschaft

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k \quad \text{und zyklisch} \quad . \quad (10.15)$$

Die kartesischen Komponenten der Operatoren werden in diesem Kapitel mit x, y, z denotiert um die Verwechslung mit den Indizes 1, 2 der Untersysteme \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 zu vermeiden.

Es folgt nun unmittelbar, dass die Eigenzustände (10.7) auch Eigenzustände der z -Komponente des Gesamtdrehimpulses J_z sind:

$$\begin{aligned} J_z |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= [J_{1z} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes J_{2z}] \cdot [|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle] \\ &= J_{1z} |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle + \mathbb{1} |j_1, m_1\rangle \otimes J_{2z} |j_2, m_2\rangle \\ &= \hbar(m_1 + m_2) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (10.16)$$

und somit J_{1z} und J_{2z} mit der z Komponente des Gesamtdrehimpulses \mathbf{J} vertauschen. Es gelte somit

$$[J_{1z}, J_z] = [J_{2z}, J_z] = 0. \quad (10.17)$$

Der quadrierte Gesamtdrehimpuls lässt sich mithilfe der Auf- und Absteigeoperatoren $J_{1,\pm} = J_{1,x} \pm iJ_{1,y}$ und $J_{2,\pm} = J_{2,x} \pm iJ_{2,y}$ wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \\ &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + J_{1,+}J_{2,-} + J_{1,-}J_{2,+} + 2J_{1,z}J_{2,z}. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Mithilfe von

$$\begin{aligned} J_{1,+}J_{2,-} &= (J_{1,x} + iJ_{1,y})(J_{2,x} - iJ_{2,y}) = (J_{1,x}J_{2,x} + J_{1,y}J_{2,y}) + i(J_{1,y}J_{2,x} - J_{1,x}J_{2,y}) \\ J_{1,-}J_{2,+} &= (J_{1,x} - iJ_{1,y})(J_{2,x} + iJ_{2,y}) = (J_{1,x}J_{2,x} + J_{1,y}J_{2,y}) - i(J_{1,y}J_{2,x} - J_{1,x}J_{2,y}), \end{aligned} \quad (10.19)$$

lässt sich dann leicht überprüfen, dass

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_1^2] = 0 \quad \text{und} \quad [\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_2^2] = 0 \quad (10.20)$$

gelte. Weiterhin gelte, dass

$$[\mathbf{J}^2, J_z] = 0 \quad (10.21)$$

aber

$$[\mathbf{J}^2, J_{1z}] \neq 0 \quad \text{und} \quad [\mathbf{J}^2, J_{2z}] \neq 0. \quad (10.22)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, J_{1z}] &= [\mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + J_{1,+}J_{2,-} + J_{1,-}J_{2,+} + 2J_{1,z}J_{2,z}, J_{1,z}] \\ &= \underbrace{[\mathbf{J}_1^2, J_{1,z}]}_{=0, (10.11)} + \underbrace{[\mathbf{J}_2^2, J_{1,z}]}_{=0, (10.11)} + \underbrace{[J_{1,-}J_{2,+}, J_{1,z}]}_{(I)} + \underbrace{[J_{1,+}J_{2,-}, J_{1,z}]}_{(II)} + 2 \underbrace{[J_{1,z}J_{2,z}, J_{1,z}]}_{(III)} \end{aligned}$$

Mithilfe von $[J_{1,+}, J_{1,z}] = -\hbar J_{1,+}$ und $[J_{1,-}, J_{1,z}] = \hbar J_{1,-}$ folgt:

- (I): $[J_{1,-}J_{2,+}, J_{1,z}] = J_{1,-} \underbrace{[J_{2,+}, J_{1,z}]}_{=0} + [J_{1,-}, J_{1,z}]J_{2,+} = \hbar J_{1,-}J_{2,+}$
- (II): $[J_{1,+}J_{2,-}, J_{1,z}] = J_{1,+} \underbrace{[J_{2,-}, J_{1,z}]}_{=0} + [J_{1,+}, J_{1,z}]J_{2,-} = -\hbar J_{1,+}J_{2,-}$
- (III): $[J_{1,z}J_{2,z}, J_{1,z}] = J_{1,z} \underbrace{[J_{2,z}, J_{1,z}]}_{=0} + \underbrace{[J_{1,z}, J_{1,z}]}_{=0} J_{2,z} = 0$

und mit (10.19) erhält man schlussendlich

$$[\mathbf{J}^2, J_{1z}] = -2i\hbar(J_{1,x}J_{2,x} + J_{1,y}J_{2,y}) \neq 0. \quad (10.23)$$

Die Rechnung $[\mathbf{J}^2, J_{2z}] \neq 0$ lässt sich analog durchführen. Man kann sich natürlich auch direkt davon überzeugen, dass $[\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2, J_{1,z}] \neq 0$. \square

Da \mathbf{J}^2 in der Basis $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ nicht diagonal ist, ist es nicht erlaubt \mathbf{J}^2 zu dem Satz der kommutierenden Operatoren (10.12) hinzuzufügen. Man beobachtet jedoch:

Basis für zusammengesetztes System (Option 2): Die Eigenzustände $|j_1, j_2, j, m\rangle$ der Operatoren

$$\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z \quad (10.24)$$

bilden analog zu (10.12) eine vollständig, orthonormierte Basis für das zusammengesetzte System $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Diese Wahl der Basis ist besonders für die Untersuchung des Gesamt-

drehimpuls \mathbf{J} geeignet. Die Eigenwertgleichungen lauten

$$\mathbf{J}_1^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (10.25)$$

$$\mathbf{J}_2^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (10.26)$$

$$\mathbf{J}^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j(j + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (10.27)$$

$$J_z |j_1, j_2, j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2, j, m\rangle. \quad (10.28)$$

10.1.1 Clebsch-Gordan Zerlegung

Das Ziel dieses Abschnittes ist es ein Zusammenhang zwischen den zwei Basen (Option A und Option B) herzustellen. Mithilfe des Projektionsoperators lässt sich bekannterweise jeder Zustand in eine andere Basis projizieren

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j, m\rangle &= \sum_{j'_1, j'_2, m'_1, m'_2} |j'_1, j'_2, m'_1, m'_2\rangle \langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \\ &= \sum_{j'_1, j'_2, m'_1, m'_2} \langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m\rangle |j'_1, j'_2, m'_1, m'_2\rangle. \end{aligned} \quad (10.29)$$

Aufgrund der Hermitizität der Operatoren (10.24) verschwinden viele der obigen Matrixelemente $\langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m\rangle$. Wendet man zum Beispiel den Operator \mathbf{J}_1^2 einmal auf den Ket $|j_1, j_2, j, m\rangle$ und einmal auf den Bra $\langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 |$ an

$$\begin{aligned} \langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | \mathbf{J}_1^2 | j_1, j_2, j, m\rangle &= j'_1(j'_1 + 1) \langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \\ &= j_1(j_1 + 1) \langle j'_1, j'_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m\rangle, \end{aligned} \quad (10.30)$$

wird ersichtlich, dass $j_1 = j'_1$ und $j'_2 = j_2$ gelten muss. Weiterhin folgt mit der gleichen Prozedur für J_z :

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | J_z | j_1, j_2, j, m\rangle &= (m_1 + m_2) \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \\ &= m \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \end{aligned} \quad (10.31)$$

die Bedingung $m = m_1 + m_2$. Um nun auf die Entartung der Quantenzahl m zu schliessen, nehmen wir an, dass $j_1 \leq j_2$ gelte. Die Entartung der Quantenzahl m ist dann lediglich die Anzahl an Paaren (m_1, m_2) für welche die Bedingung $m_1 + m_2 = m$ erfüllt ist. Die magnetischen Quantenzahlen j_1 und j_2 nehmen folgende Werte an:

$$m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1 \quad \text{und} \quad m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2 \quad (10.32)$$

Clebsch-Gordan-Koeffizienten: Die Basiszustände des Gesamtsystems mit dem Satz (10.24) an kommutierenden Observablen $|j_1, j_2, j, m\rangle$ werden durch eine Linearkombination der Produktzustände $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ gebildet:

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = m}} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \quad (10.33)$$

Die Matrixelemente $\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle$ heissen *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*. Die Summe in (10.33) läuft über die magnetischen Quantenzahlen $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ und $j_2 \leq m_2 \leq j_2$ unter der Einschränkung $m = m_1 + m_2$.

Diese Paare liegen auf einer Geraden mit Steigung -1 und die Anzahl an Punkten auf der Geraden zu m bestimmt die Anzahl an Paaren (siehe Abbildung (10.1)).

gilt. Die Basis $|j, j_1, j_2, m\rangle$ besteht somit aus $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ Zuständen, genau wie der Tensorproduktraum $\mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2}$. Es gehen somit keine Zustände verloren.

Addition von Drehimpulsen: Aus der Addition der zwei Drehimpulsen j_1 und j_2 von zwei Teilsystemen geht für den Gesamtdrehimpuls j folgende Werte hervor:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \quad (10.41)$$

wo $j_{\min} = |j_1 - j_2|$ dem minimalen Wert entspricht und $j_{\max} = j_1 + j_2$ dem maximalen Wert. Die *Dreiecksregel* der Addition von Drehimpulsen lautet dementsprechend

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (10.42)$$

In dieser Entwicklung erfüllen die Magnetischen Quantenzahlen die Summenregel

$$m = m_1 + m_2 \quad (10.43)$$

Aufgrund der Dreiecksregel sieht die unitäre Transformation der Tensorprodukt-Darstellung wie folgt aus:

$$U(\mathcal{D}_{j_1} \otimes \mathcal{D}_{j_2})U^{-1} = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{D}_j \quad (10.44)$$

und für den Hilbertraum kann man schreiben

$$\mathcal{H}_{j_1} \otimes \mathcal{H}_{j_2} = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathcal{H}_j \quad (10.45)$$

Nachdem wir eine Zerlegung des Produktraumes in irreduzible 'Drehräume' \mathcal{H}_j gefunden haben, müssen wir lediglich noch die Clebsch-Gordan Koeffizienten in der Entwicklung (10.33) berechnen um die alte Basis mit der neuen in Verbindung zu bringen.

Bemerkung: Als Abkürzung verwendet man in der Literatur auch manchmal:

$$j_1 \otimes j_2 = |j_1 - j_2| \oplus \dots \oplus j_1 + j_2 \quad (10.46)$$

10.2 Addition eines Bahndrehimpulses und Spin 1/2

Wir wollen in diesem Abschnitt die Addition eines Bahndrehimpulses $j_1 = l \in \mathbb{N}$ und einem Spin $j_2 = 1/2$ betrachten. Wir haben

$$\begin{aligned} j_1 &= l, \quad l \in \mathbb{N}_0, \quad m_1 = m_l, \\ j_2 &= s = \frac{1}{2}, \quad m_2 = m_s = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (10.47)$$

Solche Probleme treten in der Quantenmechanik häufig vor. Der Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} nimmt dann mit dem Spinoperator \mathbf{S} und Drehimpulsoperator \mathbf{L} die Form

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (10.48)$$

an. Der Operator S hat für Spin 1/2 zwei Zustände. Mit dem Drehimpulsoperator haben wir $(2l + 1)$ Zustände, welches uns somit insgesamt $2(2l + 1)$ Produktzustände ergibt. Die $2(2l + 1)$ Produktzustände lauten mit $m_l = -l, \dots, l$

$$|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |l, \frac{1}{2}, m_l, \pm \frac{1}{2}\rangle \quad (10.49)$$

und sind Eigenzustände der Operatoren $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z$ und S_z (Entsprechend der Basis A) aber nicht vom quadrierten Drehimpuls \mathbf{J}^2 . Wir wollen jedoch die Eigenzustände der Operatoren $\mathbf{J}^2, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, J_z$ finden (Basis B).

Nach der Dreiecksregel (10.42) folgt, dass nur die zwei Zustände mit dem Gesamtdrehimpuls

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (10.50)$$

erlaubt sind. Es sei an die Auf- und Absteigeoperator und deren Wirkung erinnert:

$$\begin{aligned} L_{\pm} |l, m\rangle &= \sqrt{l \pm m + (l \mp 1)} |l, m \pm 1\rangle \\ S_{\pm} |s, m\rangle &= \sqrt{s \pm m + (s \mp 1)} |s, m \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (10.51)$$

Man erinnere sich weiterhin an die Zerlegung (10.18), welche in unserem Fall unter der Verwendung von $J_z = L_z + S_z$ und $J_{\pm} = L_{\pm} + S_{\pm}$, wie folgt lautet:

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+. \quad (10.52)$$

Unterraum $\mathcal{H}(j = l + 1/2)$

Wir behaupten, dass der Zustand mit der maximalen Quantenzahlen $m_2 = m_l$ und $m_s = 1/2$ der Basis A ebenfalls ein Eigenzustand des quadrierten Gesamtdrehimpuls \mathbf{J}^2 ist. Somit ist dieser auch ein Eigenzustand der Basis B und es gelte

$$\boxed{|l, \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle = |l, l\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle} \quad (10.53)$$

Bemerkung: Die Behauptung lautet vollständig:

$$|j_1, j_2, j, m\rangle \rightarrow |l, s, j, m\rangle = |l, \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle = |j_1 = l, m_1 = l\rangle \otimes |j_2 = \frac{1}{2}, m_s = +\rangle \quad (10.54)$$

Das $|l, l\rangle \otimes |\frac{1}{2}, +\rangle$ ein Eigenzustand von \mathbf{S}^2 und \mathbf{L}^2 ist soll nicht verwunderlich sein. Wir müssen hingegen auch zeigen, dass dies ein Eigenzustand von J_z und \mathbf{J}^2 ist. Es gelte:

$$\begin{aligned} J_z \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, + \right\rangle \right] &= (L_z \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes S_z) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, + \right\rangle \right] = \hbar l |l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + |l, l\rangle \otimes \frac{\hbar}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \hbar \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (10.55)$$

und

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] &= (\mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2L_z S_z + L_+ S_- + L_- S_+) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ &= \left(\hbar^2 l(l+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + 2\hbar^2 l \frac{1}{2} \right) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \\ &= \hbar^2 \left(l + \frac{1}{2} \right) \left(l + \frac{3}{2} \right) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \end{aligned}$$

wo wir die Entwicklung (10.52) und die Abbruchbedingung der Operatoren S_+ und L_+ in Betracht genommen haben. Ein Vergleich mit den Eigenwertgleichung (10.27) in Basis B

und (10.27), erlaubt es uns $j = l + 1/2$ und $m = l + 1/2$ in der Basis B zu identifizieren. Somit haben wir gezeigt, dass wir die zwei grundlegenden Eigenschaften der Eigenwertgleichung erfüllen und somit erlaubt sind den Ansatz (10.53) zu verwenden.

Der Rest des Spektrums von \mathbf{J} mit $j = l + \frac{1}{2}$ erhalten wir durch wiederholtes Anwenden des Absteigeroperators J_- mit darauffolgender Normierung. Dabei verwenden wir häufig

$$J_- |l, \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle \propto |l, \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle. \quad (10.56)$$

Mithilfe von (10.51) folgt:

$$J_- |l, \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}\rangle = (L_- + S_-) \left[|l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right] \quad (10.57)$$

$$= \sqrt{2l}\hbar |l, l-1\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \hbar |l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (10.58)$$

und mit der Normierung der rechten Seite auf eins, erhalten wir:

$$\left| l, \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}} |l, l-1\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{2l+1}} |l, l\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (10.59)$$

Diese Verfahren kann man weiterführen bis man die Abbruchbedingung erreicht. Es lässt sich mithilfe einer vollständigen Induktion zeigen, dass für ein m_j folgendes für den Unterraum $\mathcal{H}(j = l + 1/2)$ gelte:

$$\left| l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (10.60)$$

wo

$$m_j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, \dots, -l + \frac{1}{2}, -\left(l + \frac{1}{2}\right). \quad (10.61)$$

Unterraum $\mathcal{H}(j = l - 1/2)$

Die Zustände zu $j = l - 1/2$ lassen sich komplett analog, ausgehend von (10.60), bestimmen. Man erhält folgende Beziehung:

$$\left| l - \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \right\rangle = -\sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1}} \left| l, m_j - \frac{1}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1}} \left| l, m_j + \frac{1}{2} \right\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (10.62)$$

mit

$$m_j = l - \frac{1}{2}, l - \frac{3}{2}, \dots, -l + \frac{3}{2}, -\left(l - \frac{1}{2}\right). \quad (10.63)$$

Wie sich leicht überprüfen lässt, stehen die zwei Zustände (10.62) und (10.60) orthogonal zueinander.

Clebsch Gordan Tabelle

Die Zerlegung kann mithilfe einer sogenannten Clebsch-Gordan Tabelle dargestellt werden (siehe Abbildung (10.2a)).

$j_1 \otimes j_2$	j	j	$l \otimes \frac{1}{2}$	$l + \frac{1}{2}$	$l - \frac{1}{2}$
m_1	m_2	m	μ	$-\frac{1}{2}$	$\mu - \frac{1}{2}$
m_1	m_2	Koeffizienten	$\mu - 1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{l+1-\mu}{2l+1}$
		ohne $\sqrt{\quad}$			$\frac{l+\mu}{2l+1}$
					$-\frac{l+1-\mu}{2l+1}$

(a)
(b)

Abbildung 10.2: (a) Die Form einer Glebsch-Gordan-Tabelle zur Zerlegung $j_1 \otimes j_2$. (b) Die Clebsch-Gordan Tabelle für die Addition eines Drehimpuls uns Spins $1/2$.

Die Tabelle kann reihenweise oder spaltenweise gelesen werden, je nachdem ob man die Dekomposition eines Produktzustandes oder eines Gesamtdrehimpuls-Zustandes will.

Beispiel: Als Beispiel betrachten wir ein Ein-Elektron System $l = 1, s = 1/2, j = 3/2$ welches im $m = 1/2$ Zustand präpariert wird. Aus der Clebsch-Gordan Tabelle kann man die Koeffizienten der Zerlegung ablesen und erhält folgende Dekomposition des Eigenzustandes des Gesamtdrehimpulsoperator:

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |1, 1\rangle \otimes \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (10.64)$$

Daraus kann man direkt ablesen mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Elektron Spin $+1/2$ bzw. $-1/2$ gemessen wird. Aus dem Quadrat der Clebsch-Gordan Koeffizienten erhalten wir

$$P(\uparrow) = \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad P(\downarrow) = \frac{1}{3} \quad (10.65)$$

10.3 Wigner-Eckart Theorem

Das Wigner-Eckart Theorem wird eine Aussage über die Clebsch-Gordan Matrixelemente in der Basis (B) liefern. Es wird sich herausstellen, dass man anhand der Kommutatorrelation eines Operators mit dem Drehimpuls (i.e dem Rotationsverhalten) darauf schliessen kann, unter welchen Bedingungen Matrixelemente verschwinden. Allgemein lautet das Theorem wie folgt:

Wigner-Eckart Theorem (Allgemein): Das Matrixelement der q -ten Komponenten eines Tensoroperators $T_q^{(\alpha)}$ von Rang k und zwei Gesamtdrehimpulsen j und j' lautet:

$$\langle k, j, m | T_q^\alpha | k', j', m' \rangle = \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j', m' \rangle \frac{\langle k', j' | T_q^\alpha | k, j \rangle}{\sqrt{2j+1}} \quad (10.66)$$

Das Matrixelement $\langle k', j' | T_q^\alpha | k, j \rangle$ ist unabhängig der magnetischen Quantenzahlen m und wird als reduziertes Matrixelement bezeichnet. Der Ausdruck $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j', m' \rangle$ ist der Clebsch-Gordan Koeffizient für die Addition von den zwei Drehimpulsen j_1 und j_2 und den jeweiligen Komponenten m_1 und m_2 zum Drehimpuls j' mit magnetischer Quantenzahl m' .

Um das Wigner-Eckhart Theorem einzuführen, wollen wir erstmal ein Beispiel betrachten.

10.3.1 Beispiel: Anomaler Zeeman Effekt

Wir wollen erneut den Anomalen Zeeman Effekt betrachten. Mithilfe von $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ hat der Hamiltonoperator die Form

$$\hat{H} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2m_e} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{S}). \quad (10.67)$$

Sei nun wieder, das Magnetfeld allein in z -Richtung ausgerichtet $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z = (0, 0, B)$, vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\hat{H} = \frac{e}{2m_e} B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = \frac{e}{2m_e} B (\hat{J}_z + \hat{S}_z). \quad (10.68)$$

In der (l, s) -Basis³ $|l, s, m_l, m_s\rangle$, sind die Operatoren \hat{L}_z und \hat{S}_z diagonal. Mithilfe der Eigenwertgleichungen (9.6) folgt nun direkt für die Matrixelemente

$$\langle l, s, m_l, m_s | \hat{H} | l, s, m_l, m_s \rangle = \mu_B B (m_l + 2m_s) \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (10.69)$$

Dies entspricht der anomalen Aufspaltung der Energieniveaus welche wir bereits im Kapitel 9 gefunden haben.

Die Situation in der j -Basis $|l, s, j, m\rangle$ ist etwas komplizierter. Hier macht es logischerweise mehr Sinn den Ausdruck auf der rechten Seite von (10.68) zu verwenden, da wir wissen, dass J_z in dieser Basis diagonal ist. Für die Matrixelemente in der (j) -Basis folgt demnach

$$\langle l, s, j, m | \hat{H} | l, s, j, m \rangle = \frac{e}{2m_e} B \left(\langle l, s, j, m | \hat{J}_z | l, s, j, m \rangle + \langle l, s, j, m | \hat{S}_z | l, s, j, m \rangle \right) \quad (10.70)$$

Für den ersten Term folgt:

$$\langle l, s, j, m | \hat{J}_z | l, s, j, m \rangle = \hbar m. \quad (10.71)$$

Hingegen ist $|l, s, j, m\rangle$ kein Eigenzustand des Operators S_z ⁴ und wir können somit nicht ohne weiteres das Matrixelement

$$\langle l, s, j, m | \hat{S}_z | l, s, j, m \rangle \quad (10.72)$$

berechnen. Man kann dies jedoch trotzdem ausgehend von der Identität

$$\mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} = \sum_{i,j} (S_j L_i S_i - L_i S_i S_j) \mathbf{e}_j = -i\hbar \sum_{i,j} \varepsilon_{ijk} L_i S_k \mathbf{e}_j = -i\hbar \mathbf{S} \times \mathbf{L} \quad (10.73)$$

berechnen. Dazu bildet man das äussere Produkt von (10.73) mit \mathbf{J} :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \times \mathbf{J}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) - (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})\mathbf{S} \times \mathbf{J} &= -i\hbar \mathbf{S} \times \mathbf{L} \times \mathbf{J} = -i\hbar (\mathbf{L}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{S}(\mathbf{L} \cdot \mathbf{J})) \\ &= -i\hbar (\mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) - \mathbf{S}\mathbf{J}^2) \end{aligned} \quad (10.74)$$

Bildet man den Erwartungswert des Ausdruckes (10.74) in Zustand $|l, s, j, m\rangle$ und verwendet, dass $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ in dieser Basis diagonal ist, so verschwindet die linke Seite und wir erhalten

$$\langle \mathbf{S}\mathbf{J}^2 \rangle_j = \langle \mathbf{J}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) \rangle_j. \quad (10.75)$$

Diese Beziehung gilt für jede Komponente von \mathbf{S} und \mathbf{J} und mit

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2) \quad (10.76)$$

³Dies entspricht der Basis generiert durch die vier Operatoren (10.12)

⁴Der Operator \hat{S}_z ist ja wie wir bereits wissen, nicht diagonal in dieser Basis

folgt dann im Unterraum mit festem j, l, s :

$$\langle S_z \rangle = \langle J_z \rangle \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (10.77)$$

Wir haben somit für die Zeeman-Aufspaltung in der j -Basis:

$$\Delta E = \langle H_Z \rangle = \frac{e}{2m_e} g_J \langle \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} \rangle = \mu_B g_J m_j B \quad (10.78)$$

mit dem **Landé-Faktor**

$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (10.79)$$

10.3.2 Rotationsverhalten von Operatoren

Wir betrachten ein quantenmechanisches System mit einem Ket Raum, auf welchem Rotationsoperatoren $U(R)$ ⁵ definiert sind. Die Operatoren $\hat{U}(R)$ bilden Kets auf rotierte Kets ab:

$$|\psi'\rangle = \hat{U}(R) |\psi\rangle. \quad (10.80)$$

Sei nun \hat{A} ein beliebiger hermitescher Operator. Den rotierten Operator \hat{A}' , definiert man indem man voraussetzt, dass der Erwartungswert im rotierten Zustand $|\psi'\rangle$ mit dem Erwartungswert des Operators \hat{A} im ursprünglichen Zustand $|\psi\rangle$ übereinstimmt:

$$\langle \psi' | \hat{A}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (10.81)$$

Dies impliziert mit (10.80):

$$\langle \psi | U(R)^\dagger \hat{A}' U(R) | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (10.82)$$

und man erhält die Bedingung:

$$\hat{A}' = U(R) \hat{A} U(R)^\dagger. \quad (10.83)$$

Wir definieren $R(\hat{n}, \phi)$ als den Rotationsoperator, welchen einen quantenmechanischen Zustand um die Achse \hat{n} mit Winkel ϕ rotiert. Im Fall einer infinitesimalen Rotation $\phi \rightarrow \varepsilon$, mit ε klein, lässt sich der Rotationsoperator, wie folgt approximieren:

$$R(\hat{n}, \varepsilon) = \exp(\varepsilon \hat{n} \cdot \boldsymbol{\Omega}) \simeq I + \varepsilon \hat{n} \cdot \boldsymbol{\Omega}. \quad (10.84)$$

Mithilfe von $-\varepsilon \boldsymbol{\Omega} = -\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}}$, resultiert die folgende unitäre Darstellung des Rotationsoperators:

$$\hat{U}[R(\boldsymbol{\omega}, \varepsilon)] = I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (10.85)$$

Unsere Bedingung (10.83) lautet somit

$$\begin{aligned} \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger &= \left(I - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) \hat{A} \left(I + \frac{i}{\hbar} \varepsilon \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) = \hat{A} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}} \hat{A} + \hat{A} \frac{i}{\hbar} \varepsilon \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \dots \\ &= \sum_{j=1}^3 \hat{A} + \frac{i}{\hbar} \varepsilon \omega_j (A J_j - J_j A). \end{aligned} \quad (10.86)$$

und man hat

$$\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger = \sum_{j=1}^3 \hat{A} + \frac{i}{\hbar} \varepsilon \omega_j [\hat{A}, \hat{J}_j] \quad (10.87)$$

Wir sehen also, dass der rotierende Operator von der Art des Operators abhängt, insbesondere inwiefern der Operator \hat{A} mit dem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} kommutiert. Man unterscheidet somit zwischen

⁵Bildet eine Darstellung der Rotationsgruppe $SO(3)$.

- **Skalare Operatoren:** kommutiert der Operator mit allen drei Komponenten des Gesamtdrehimpulses, dann sind \hat{A} und \hat{A}' in erster Ordnung äquivalent. Man spricht somit von einem skalaren Operator \hat{A} , wenn

$$[\mathbf{J}, A] = \sum_j^3 [J_j, A] = 0. \quad (10.88)$$

Operatoren welche diese Bedingung erfüllen nennt man rotationsinvariant.

Beispiel: Die Operatoren $H, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, \mathbf{p}^2, \mathbf{x}^2$ sind Skalaroperatoren. |

- **Vektorielle Operatoren:** \mathbf{A} ist ein vektorieller Operator, wenn die die drei Komponenten des Vektors $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ die zyklische Eigenschaft

$$[J_j, A_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} A_l \quad (10.89)$$

erfüllen. Explizit lauten die Kommutatoren zum Beispiel für J_x

$$[J_x, A_x] = 0, \quad [J_x, A_y] = i\hbar A_z, \quad [J_x, A_z] = -i\hbar A_y \quad (10.90)$$

Es ist leicht einzusehen, dass sich der Ausdruck (10.87) für Vektoroperatoren zu

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \varepsilon \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} \quad (10.91)$$

umschreiben lässt.

Beispiel: Die Operatoren $\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{L}, \mathbf{S}, \mathbf{J}$ sind Vektoroperatoren. |

A Anstatt \mathbf{A} für Vektorielle Operatoren zu verwenden, werden wir sie ab jetzt mit \mathbf{V} denotieren.

Wir wollen nun die Matrixelemente von solchen Operatoren in der j -Basis $|j, m, l, s\rangle$ untersuchen. In dieser Basis sind die Operatoren \mathbf{J}^2 und J_z diagonal.

Wir führen eine weitere Quantenzahl k ein, welche in der j -Darstellung irrelevante Quantenzahlen zusammenfassen soll (wie zum Beispiel n, l, s). Wir verwenden somit in den kommenden Abschnitten die kompakte Notation $|k, j, m\rangle$ für die j -Basis.

10.3.3 Wigner-Eckart Theorem für skalare Operatoren

Ein skalarer Operator \hat{A} kommutiert mit allen Komponenten des Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} (und somit auch J_z). Um nun zu zeigen, dass \hat{A} auch mit \mathbf{J}^2 kommutiert (und somit die gleichen Eigenfunktionen wie \mathbf{J}^2 besitzt) betrachte man:

$$[\mathbf{J}^2, A] = [\mathbf{J} \cdot \mathbf{J}, A] = \mathbf{J}[\mathbf{J}, A] + [\mathbf{J}, A]\mathbf{J} = 0, \quad (10.92)$$

wo wir die Definition eines Skalaroperators (10.88) verwendet haben. Da \hat{A} somit mit J_z und \mathbf{J}^2 kommutiert, teilen diese Operatoren die gleichen Eigenzustände $|k, j, m\rangle$. Der Skalare Operator ist somit in der Basis $|k, j, m\rangle$ diagonal und für die Matrixelemente folgt dementsprechend:

$$\langle k, j, m | A | k', j', m' \rangle = a_j(k, k') \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (10.93)$$

Das bedeutet das die nicht-verschwindende Matrixelemente von $\langle k, j, m | A | k', j', m' \rangle$ für einen skalaren Operatore die Bedingungen $j = j'$ und $m = m'$ erfüllen müssen.

10.3.4 Wigner-Eckart Theorem für vektorielle Operatoren

Wir führen die folgenden Auf- und Absteigeoperator

$$V_{\pm} = V_x \pm iV_y \quad \text{und} \quad J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (10.94)$$

ein. Mithilfe der Kommutator-Eigenschaften eines vektoriellen Operators

$$[J_x, V_x] = 0, \quad [J_x, V_y] = i\hbar V_z, \quad [J_x, V_z] = -i\hbar V_y \quad (10.95)$$

erhalten wir weiterhin:

$$[J_x, V_{\pm}] = \mp\hbar V_z, \quad [J_y, V_{\pm}] = -i\hbar V_z, \quad [J_z, V_{\pm}] = \pm\hbar V_{\pm}. \quad (10.96)$$

Mithilfe dieser kann man nun folgende Kommutatorregel zwischen J_{\pm} und V_{\pm} zeigen:

$$[J_{\pm}, V_{\pm}] = 0, \quad [J_{\pm}, V_{\mp}] = \pm 2\hbar V_z. \quad (10.97)$$

Da V_z und J_z vertauschen folgt, dass die Matrixelemente nur nicht verschwinden wenn $m \neq m'$ ist, d.h konkret:

$$\langle k, j, m | V_z | k', j, m' \rangle \neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m'. \quad (10.98)$$

Dies kann man auch anhand der Orthogonalität der Eigenzustände einsehen. Betrachte dazu erneut die Kommutatoreigenschaft $[J_z, V_{\pm}] = \pm\hbar V_{\pm}$ folgt, dass

$$J_z V_{\pm} = V_{\pm} J_z \pm \hbar V_{\pm}. \quad (10.99)$$

Wendet man auf beiden Seiten der Gleichung den Operator (10.99) auf den Eigenket $|k', j', m'\rangle$ an, erhält man

$$J_z (V_{\pm} |k', j', m'\rangle) = V_{\pm} J_z |k', j', m'\rangle \pm \hbar V_{\pm} |k', j', m'\rangle \quad (10.100)$$

$$= (m' \pm 1)\hbar (V_{\pm} |j', m', k'\rangle) \quad (10.101)$$

Dementsprechend ist $V_{\pm} |k', j', m'\rangle$ auch ein Eigenvektor von J_z zum Eigenwert $(m' \pm 1)\hbar$. Damit erhalten wir

$$\langle k, j, m | V_{\pm} |k', j', m'\rangle \neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m' \pm 1, \quad (10.102)$$

wo wir verwendet haben, dass zwei Eigenvektoren eines hermiteschen Operators J_z mit unterschiedlichen Eigenwerten zueinander orthogonal sein müssen. Zusammenfassend erhalten wir somit folgende Auswahlregeln für einen Vektoroperator

Auswahlregel für vektorielle Operatoren: Für die Matrixelemente eines vektoriellen Operators \mathbf{V} :

$$\langle k', j', m' | V_i | k, j, m \rangle \quad \text{mit} \quad V_i = (V_z, V_+, V_-) \quad (10.103)$$

gelten folgende Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} V_z &\implies \Delta m = m - m' = 0 \\ V_+ &\implies \Delta m = m - m' = +1 \\ V_- &\implies \Delta m = m - m' = -1 \end{aligned} \quad (10.104)$$

Verallgemeinerung, Jede Komponente von \mathbf{V} ist eine Linearkombination von V_+ , V_- und V_z . Zusammenfassend

$$\langle k, j, m | V_z | k, j, m' \rangle = \alpha(k, j) \langle k, j, m | \mathbf{J} | k, j, m' \rangle$$

Da J_+ und V_+ vertauschen, gelte

$$\langle j, m+2, k | J_+ V_+ | j, m, k \rangle = \langle j, m+2, k | V_+ J_+ | j, m, k \rangle. \quad (10.105)$$

Fügt man auf beiden Seiten dieser Gleichung zwischen den Operatoren J_+ und V_+ den Einheitsoperator

$$\mathbb{1} = \sum_{j', m', k'} |j', m', k'\rangle \langle j', m', k'| \quad (10.106)$$

ein, erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} & \sum_{k', j', m'} \langle j, m+2, k | J_+ | j', m', k' \rangle \langle j', m', k' | V_+ | j, m, k \rangle \\ &= \sum_{k', j', m'} \langle j, m+2, k | V_+ | j', m', k' \rangle \langle j', m', k' | J_+ | j, m, k \rangle. \end{aligned} \quad (10.107)$$

Aus den Auswahlregeln für V_+ und J_+ folgt (nur von null verschieden, wenn $k = k'$, $j = j'$ und $m = m' + 1$), dass alle Terme ausser einem verschwinden. Wir haben dann

$$\begin{aligned} & \langle k, j, m+2 | J_+ | k, j, m+1 \rangle \langle k, j, m+2 | V_+ | k, j, m \rangle \\ &= \langle k, j, m+2 | V_+ | k, j, m+1 \rangle \langle k, j, m+1 | J_+ | k, j, m \rangle \end{aligned} \quad (10.108)$$

und somit

$$\frac{\langle k, j, m+2 | V_+ | k, j, m+1 \rangle}{\langle k, j, m+2 | J_+ | k, j, m+1 \rangle} = \frac{\langle k, j, m+1 | V_+ | k, j, m \rangle}{\langle k, j, m+1 | J_+ | k, j, m \rangle} = \alpha_+(j, k). \quad (10.109)$$

Wichtig ist, dass der Koeffizient $\alpha_+(j, k)$ nur von k und j , aber nicht von der magnetischen Quantenzahl m abhängen darf. Da die Matrixelemente von V_+ und J_+ ohnehin für $\Delta m = m - m' \neq 1$ verschwinden, kann man das obige Resultat (10.109) wie folgt etwas allgemeiner ausdrücken:

$$\langle k, j, m' | V_+ | k, j, m \rangle = \alpha_+(j, k) \langle k, j, m' | J_+ | k, j, m \rangle. \quad (10.110)$$

Alle Matrixelemente von V_+ innerhalb des Unterraums $\mathcal{H}(j, k)$ sind mit der Grösse $\alpha_+(j, k)$ (m -unabhängig) proportional zu den Matrixelementen von J_+ . Analog lässt sich mithilfe von $[V_-, J_-] = 0$ zeigen, dass

$$\frac{\langle k, j, m-1 | V_- | k, j, m \rangle}{\langle k, j, m-1 | J_- | k, j, m \rangle} = \alpha_-(j, k) \quad (10.111)$$

und man somit folgenden Ausdruck erhält

$$\langle j, m, k | V_- | j, m', k \rangle = \alpha_-(j, k) \langle j, m, k | J_- | j, m', k \rangle. \quad (10.112)$$

Zu allerletzt müssen wir noch die Matrixelemente von V_z betrachten. Dazu verwende man die Kommutatoreigenschaft $-2\hbar V_z = [J_-, V_+]$ und erhält:

$$-2\hbar \langle k, j, m | V_z | k, j, m \rangle = \langle k, j, m | J_- V_+ - V_+ J_- | k, j, m \rangle \quad (10.113)$$

$$= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle k, j, m+1 | V_+ | k, j, m \rangle \quad (10.114)$$

$$- \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \langle k, j, m | V_+ | k, j, m-1 \rangle. \quad (10.115)$$

Mithilfe von (10.110) folgt dann:

$$\langle k, j, m | V_z | k, j, m \rangle = -m\hbar \alpha_+(j, k) \quad (10.116)$$

Das analoge Ergebnis erhält man wenn man mit dem Kommutator $[J_+, V_-] = 2\hbar V_z$ anfängt, wenn man α_+ mit α_- ersetzt. Man hat somit

$$\alpha_+(j, k) = \alpha_-(j, k) = \alpha(j, k) \quad (10.117)$$

und

$$\langle j, m, k | V_z | j, m', k \rangle = \alpha(j, k) \underbrace{\langle j, m, k | J_z | j, m', k \rangle}_{m\hbar\delta_{mm'}} \quad (10.118)$$

Jede Komponente von \mathbf{V} ist eine Linearkombination von V_+ , V_- und V_z und man erhält somit folgendes Theorem:

Wigner-Eckhart Theorem: Innerhalb jedes Unterraums $\mathcal{H}(j, k)$ sind alle Matrixelemente eines Vektoroperators \mathbf{V} proportional zu den Matrixelementen des Gesamtdrehimpulsoperators \mathbf{J} . Als Vektorgleichung

$$\langle j, m, k | \mathbf{V} | j, m', k \rangle = \alpha(j, k) \langle j, m, k | \mathbf{J} | j, m', k \rangle \quad (10.119)$$

Dies gelte jedoch nur innerhalb der Unterräume wo ein festes j und k existiert.

10.3.5 Bestimmung des Proportionalitätsfaktors

Wir führen nun einen Projektionsoperator $P(j, k)$ ein, der auf den Unterraum $\mathcal{H}(j, k)$ projizieren soll. Dieser genügt der Eigenschaft

$$[\mathbf{J}, P(j, k)] = 0, \quad (10.120)$$

Dies kann gezeigt werden indem auf einen beliebigen Vektor der $|j, m, k\rangle$ -Basis die Kommutatoren $[J_z, P(j, k)]$ und $[J_{\pm}, P(j, k)]$ angewendet werden.

Da nach einer Projektion unsere Operatoren \mathbf{V} und \mathbf{J} auf $\mathcal{H}(j, k)$ eingeschränkt sind, kann man das Wigner-Eckhart Theorem (10.119) auch wie folgt schreiben:

$$P(j, k) \mathbf{V} P(j, k) = \alpha(j, k) P(j, k) \mathbf{J} P(j, k). \quad (10.121)$$

Wir betrachten nun den Operator $\mathbf{J} \cdot \mathbf{V}$, dessen Einschränkung durch $P(j, k) \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} P(j, k)$ gegeben ist. Wir haben dann

$$\begin{aligned} P(j, k) \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} P(j, k) &= \mathbf{J} \cdot (P(j, k) \mathbf{V} P(j, k)) \\ &= \alpha(j, k) \mathbf{J}^2 P(j, k) \\ &= \alpha(j, k) j(j+1) \hbar^2 P(j, k), \end{aligned} \quad (10.122)$$

wobei verwendet wurde, dass \mathbf{J} im Unterraum mit bestimmten Eigenwert verbleibt. Damit haben wir, für einen beliebigen normierten Zustand $|\psi_{j,k}\rangle$ des Unterraums $\mathcal{H}(j, k)$ folgendes Ergebnis:

$$\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{j,k} = \langle \psi_{j,k} | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \psi_{j,k} \rangle = \alpha(j, k) j(j+1) \hbar^2 \quad (10.123)$$

Uns ist es somit gelungen einen expliziten Ausdruck für die Proportionalitätskonstante $\alpha(j, k)$ zu erhalten. Setzen wir diese in die Gleichung (10.121) ein, so sehen wir, dass *innerhalb* des Unterraums $\mathcal{H}(j, k)$ folgendes gilt:

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{j,k}}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle_{j,k}} \mathbf{J} = \frac{\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} \rangle_{j,k}}{j(j+1)\hbar^2} \mathbf{J}. \quad (10.124)$$

Dies wird oft **Projektionstheorem** bezeichnet. Unabhängig vom physikalischen System und solange wir es nur mit Zuständen desselben Unterraums $\mathcal{H}(j, k)$ zu tun haben, können wir annehmen, dass alle Vektoroperatoren *proportional* zu \mathbf{J} sind.

Man kann nun folgende klassische physikalische *Interpretation* dieser Eigenschaft angeben: Wenn j den Gesamtdrehimpuls eines isolierten physikalischen Systems bezeichnet, präzisieren alle

physikalischen Grössen des Systems um den konstanten Vektor \mathbf{j} . Insbesondere verbleibt für eine vektorielle Grösse \mathbf{v} nach Mittelung über die Zeit nur ihre Projektion \mathbf{v}_{\parallel} auf \mathbf{j} , d.h. ein Vektor parallel zu \mathbf{j} :

$$\mathbf{v}_{\parallel} = \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{v}}{j^2} \mathbf{j}. \quad (10.125)$$

Dies entspricht genau der beobachtbaren Grössen, ähnlich wie die Proportionalitätskonstante in der Gleichung (10.121).

Zurück zum ursprünglichen Beispiel des Zeeman-Effekts: Wir haben effektiv ausgenutzt, dass \mathbf{S} ein Vektoroperator ist, und daher auf dem entsprechenden Unterraum $\mathbf{S} = \alpha(j, k)\mathbf{J}$ aufgrund des Wigner-Eckhart Theorems (10.124) folgendes gelte:

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{j(j+1)\hbar^2} \mathbf{J} = \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \mathbf{J}. \quad (10.126)$$

Zeitunabhängige Störungstheorie

Bislang haben wir uns ausschliesslich mit exakt analytisch lösba- ren Systemen befasst. Bis auf eine geringe Anzahl an Systemen ist es jedoch nicht möglich exakte Lösungen für das Spektrum und die Eigenfunktionen zu erhalten. Solche Systeme werden mithilfe der Störungstheorie behandelt. Die Störungstheorie liefert Approximationen der wahren nicht-analytisch lösba- ren Eigenfunktionen oder Eigenwerte. Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen der zeitabhängigen und zeitunabhängigen Störungstheorie. In unserer Vorlesung werden wir uns ausschliesslich mit der zeitunabhängigen Störungstheorie auseinandersetzen.

11.1 Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

Wir betrachten ein System welches durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (11.1)$$

beschrieben werden kann. Es wird angenommen, dass \hat{H}_0 der Hamiltonoperator eines exakt-analytisch lösba- ren Systems sei. Das Spektrum E_n^0 und die Eigenfunktionen $|n_0\rangle$:

$$\hat{H}_0 |n_0\rangle = E_n^0 |n_0\rangle \quad (11.2)$$

sind uns somit bekannt. Der zweite Term soll als eine Störung des exakt lösba- ren Systems angesehen werden und ist im Vergleich zu \hat{H}_0 klein (λ sei parametrisch klein gewählt). Für unsere Betrachtungen nehmen wir an, \hat{H}_0 und \hat{H}_1 seien zeitunabhängige Operatoren. Unser Ziel ist es die stationären Zustände $|n\rangle$ des Hamiltonoperators \hat{H} zu bestimmen:

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle. \quad (11.3)$$

Als Annahme trifft man nun, dass sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen in eine Potenzreihe des Parameters λ entwickeln lassen:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (11.4)$$

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots \quad (11.5)$$

Wir können hier nicht ausschliessen, dass die Energieeigenfunktionen nicht entartet sind. Häufig ist diese Reihe nicht konvergent, in vielen Fällen ist sie aber eine asymptotische Reihe, d.h. die ersten Terme geben dennoch brauchbare Ergebnisse. Wir unterscheiden zwischen:

- Konvergente Potenzreihe von $f(x)$:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n a_k x^k = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

welches für ein $|x| < \delta$ existiert, und eindeutig mit $f(x)$ übereinstimmt.

- Asymptotische Entwicklung von $f(x)$:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x^n} (f(x) - \sum_{k=0}^n a_k x^k) = 0$$

welches für alle $n \in \mathbb{N}$ gilt. Wir setzen hier also keine Konvergenz zu einer eindeutigen Funktion heraus. Das Kriterium ist weniger streng,; es kann auch für divergente Potenzreihen ohne Grenzwert stimmen. Falls $f(x)$ unendlich oft differenzierbar in $x = 0$ ist, stimmt dies mit der Taylor-Reihe überein. Die Partialsummen sind hier also eine gute Approximation für *kleine* x .

11.1.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir entwickeln die Störungstheorie für nichtentartete Ausgangszustände $|n_0\rangle$ des diskreten Teiles des Spektrums. Das bedeutet konkret wir verlangen, dass $E_n^0 \neq E_k^0$ für $n \neq k$. Aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (11.6)$$

erhalten wir mit unserem Potenzreihenansatz die Gleichung:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1)(|n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} \dots)(|n_0\rangle + \lambda |n_1\rangle + \lambda^2 |n_2\rangle + \dots) \quad (11.7)$$

Mit einem Koeffizientenvergleich für die verschiedenen Potenzen von λ erhält man für $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2 \dots$

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \hat{H}_0 |n_0\rangle &= E_n^{(0)} |n_0\rangle \\ \lambda^2 : \hat{H}_0 |n_1\rangle + \hat{H}_1 |n_0\rangle &= E_n^{(0)} |n_1\rangle + E_n^{(1)} |n_0\rangle \\ \lambda^3 : \hat{H}_0 |n_2\rangle + \hat{H}_1 |n_1\rangle &= E_n^{(0)} |n_2\rangle + E_n^{(1)} |n_1\rangle + E_n^{(2)} |n_0\rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (11.8)$$

Alle ungestörten Zustände $|n_0\rangle$ setzen wir als orthonormiert voraus. Das bedeutet wir verlangen das die ungestörten Eigenzustände $|n_0\rangle$ mit dem gesamten Eigenzustand $|n\rangle$ normiert sind. Daraus folgt, dass alle höheren Beiträge der Potenzreihe orthogonal zum ungestörten Zustand sein müssen und somit folgendes gelte:

$$\langle n_0 | n_i \rangle = 0 \quad \text{für } i \geq 1 \quad (11.9)$$

Störung Erster Ordnung

Wir betrachten die Korrektur nun in erster Ordnung. Multipliziert man die Gleichung

$$\hat{H}_0 |n_1\rangle + \hat{H}_1 |n_0\rangle = E_n^{(0)} |n_1\rangle + E_n^{(1)} |n_0\rangle \quad (11.10)$$

mit dem ungestörten Bra $\langle n_0|$, erhält man den Ausdruck

$$\langle n_0 | \hat{H}_0 |n_1\rangle + \langle n_0 | \hat{H}_1 |n_0\rangle = E_n^{(0)} \langle n_0 | n_1 \rangle + E_n^{(1)} \langle n_0 | n_0 \rangle. \quad (11.11)$$

Wendet man den Hamiltonoperator \hat{H}_0 im ersten Argument auf den Bra $\langle n_0|$ an, dann erhält man $E_n^0 \langle n_0 | n_1 \rangle$, welches sich mit dem Term auf der rechten Seite kürzt.

Störung erster Ordnung: Für die nicht-entartete Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie lautet die Störung in erster Ordnung

$$E_n^{(1)} = \langle n_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle. \quad (11.12)$$

Die Energieverschiebung eines Zustandes ist in erster Ordnung dementsprechend gegeben

durch den Erwartungswert des gestörten Hamiltonoperators \hat{H}_1 im ungestörten Zustand $|n_0\rangle$.

Entwicklung der gestörten Zustände

Betrachtet man nun einen weiteren ungestörten Zustand $|m_0\rangle$ mit $m \neq n$ und multipliziert die Gleichung (11.10) mit $\langle m_0|$, erhält man den Ausdruck:

$$\langle m_0|\hat{H}_0|n_1\rangle + \langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle = E_n^{(0)} \langle m_0|n_1\rangle + E_n^{(1)} \langle m_0|n_0\rangle \quad (11.13)$$

Da die ungestörten Eigenzustände orthonormiert zueinander stehen, i.e. $\langle m_0|n_0\rangle = 0$ folgt

$$\langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle m_0|n_1\rangle \quad (11.14)$$

wo wir $\langle m_0|\hat{H}_0 = E_m^{(0)} \langle m_0|$ verwendet haben. Da im nicht-entartetn Fall, zwei Eigenzustände nie die gleiche Energie besitzen dürfen, gilt $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ für alle m und n . Der Term $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ ist dementsprechend nie null und man kann die Gleichung (11.14) durch diesen Term teilen (Dies ist natürlich für entartet Zustände nicht unbedingt der Fall). Man bekommt

$$\langle m_0|n_1\rangle = \frac{\langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (11.15)$$

Der Ausdruck $\langle m_0|n_1\rangle$ entspricht gerade dem Entwicklungskoeffizienten des gestörten Zustandes $|n_1\rangle$ in der Basis der ungestörten Energieeigenzustände $\{|n_0, m_0, \dots\rangle$. Da diese ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, gelte

$$|n_1\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m_0\rangle, \quad \text{mit } c_m = \langle m_0|n_1\rangle \quad (11.16)$$

wo wir in der Summe explizit nicht über $m = n$ summieren, da wir die Normierung $\langle n_0|n_1\rangle = 0$ (siehe Gleichung (11.9)) voraussetzen. Die Änderung der Energieeigenzustände $|n_0\rangle$ ist in erster Ordnung somit

$$|n_1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m_0|\hat{H}_1|n_0\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m_0\rangle \quad (11.17)$$

A Hat das Energiespektrum ebenfalls kontinuierliche Energieeigenwerte, dann muss die Summe durch ein Integral ergänzt werden.

11.1.2 Einfaches Beispiel auf \mathbb{C}^{2*}

Wir schreiben $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ mit

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{pmatrix} \quad (11.18)$$

Diese einfache Problem können wir natürlich auch exakt lösen. Aus $\det(H - E\mathbb{1})$. folgt

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left(E_1^{(0)} + E_2^{(0)} \pm \sqrt{E_1^{(0)} - E_2^{(0)} + 4(\lambda V)^2} \right) \quad (11.19)$$

$$|\psi_1\rangle = \left((\lambda V)^2 + (E_1 - E_1^{(0)})^2 \right)^{-1/2} \begin{pmatrix} \lambda V \\ E_1 - E_1^{(0)} \end{pmatrix} \quad (11.20)$$

$$|\psi_2\rangle = \left((\lambda V)^2 + (E_2 - E_2^{(0)})^2 \right)^{-1/2} \begin{pmatrix} E_2 - E_2^{(0)} \\ \lambda V \end{pmatrix} \quad (11.21)$$

Wir können dies in λ entwickeln:

$$E_1 = E_1^{(0)} + \frac{(\lambda V)^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^4) \quad (11.22)$$

$$|\psi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\lambda V}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (11.23)$$

$$|\psi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\lambda V}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (11.24)$$

Insbesondere ist

$$|\psi_1^0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |\psi_2^0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (11.25)$$

und damit die Korrektur erster Ordnung

$$E_1^{(1)} = \langle \psi_1^0 | V | \psi_1^0 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad (11.26)$$

$$E_2^{(2)} = \langle \psi_2^0 | V | \psi_2^0 \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & V \\ V & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (11.27)$$

Die Korrektur der Wellenfunktion lautet somit

$$|\psi_1^1\rangle = |\psi_2^0\rangle \frac{\langle \psi_2^0 | V | \psi_1^0 \rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{\lambda V}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \quad (11.28)$$

$$|\psi_2^1\rangle = |\psi_1^0\rangle \frac{\langle \psi_1^0 | V | \psi_2^0 \rangle}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{-\lambda V}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \quad (11.29)$$

Daraus folgt die Korrektur zweiter Ordnung zu $E_1^{(2)}$ als

$$E_1^{(2)} = \frac{\langle \psi_1^0 | V | \psi_2^0 \rangle \langle \psi_2^0 | V | \psi_1^0 \rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = \frac{V^2 \lambda^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \quad (11.30)$$

Die Störungstheorie reproduziert also die Entwicklung der exakten Lösung in λ .

11.1.3 Entartete Störungstheorie

Wenn man entartet Zustände hat, dann kann man im Ausdruck (11.17) nicht mehr gewährleisten, dass

$$\frac{\langle m_0 | \hat{H}_1 | n_0 \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \ll 1, \quad (11.31)$$

da der Nenner verschwindet aber der Zähler nicht. An diesem Punkt mag einer zur falschen Schlussfolgerung kommen, dass man bei entarteten Zuständen, die Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie nicht anwenden kann. Es stellt sich jedoch heraus, dass dies nicht der Fall ist.

Um dies einzusehen, kennzeichnen wir zunächst die entarteten (ungestörten) Zustände mit

$$\{|n_{0,i}\rangle, |m_{0,i}\rangle, \dots\} \quad (11.32)$$

Der zusätzliche Index i nummeriert die Anzahl entarteten Zustände zur selben Energie. Für einen p -entarten Zustand $|n_0\rangle$ haben wir somit p -Zustände $|n_{0,a}\rangle, |n_{0,b}\rangle, \dots, |n_{0,p}\rangle$, welche die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0 |n_{0,i}\rangle = E_n^{(0)} |n_{0,i}\rangle, \quad \text{mit } i = a, \dots, p \quad (11.33)$$

erfüllen. Jede Linearkombination

$$|n_{0,\alpha}\rangle = \sum_i c_{i\alpha} |n_{0,i}\rangle \quad (11.34)$$

von entarteten Zustände $|n_{0,i}\rangle$ bildet wieder ein Eigenzustand $|n_{0,\alpha}\rangle$. Das Ziel ist es, solch ein Basissystem $|n_{0,\alpha}\rangle$ zu finden, in welchem die Bedingung

$$\langle n_{0,\alpha} | \hat{H}_1 | n_{0,\beta} \rangle = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (11.35)$$

erfüllt ist, damit der Zähler für alle Summenbeiträge bei denen der Nenner null ist, verschwindet. Die Matrixelemente

$$H_{1,ij} = \langle n_{0,i} | \hat{H}_1 | n_{0,j} \rangle = (E_0^{(1)})_{ij} \quad (11.36)$$

bilden eine hermitesche Matrix und es folgt für die Matrixelemente in der geeigneten Eigenbasis

$$H_{1,\alpha\beta} = \langle n_{0,\alpha} | \hat{H}_1 | n_{0,\beta} \rangle = \sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1,ij} c_{j\beta} \quad (11.37)$$

Damit die Bedingung (11.35) erfüllt ist, muss dementsprechend folgendes für unsere Matrixelemente gelten

$$\sum_{i,j} c_{i\alpha}^* H_{1,ij} c_{j\beta} = H_1^{(\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (11.38)$$

Auf den ersten Blick scheint es unmöglich solch eine Gleichung zu erfüllen, da \hat{H}_1 im Allgemeinen nicht mit \hat{H}_0 kommutiert und es somit unmöglich ist \hat{H}_1 in der Eigenbasis des ungestörten Hamiltonoperator $|n_{0,\alpha}\rangle$ und der neuen Basis $|n_{0,i}\rangle$ gleichzeitig zu diagonalisieren (denn Gleichung (11.35) impliziert, dass aufgrund von (11.37), auch die Matrixelemente $H_{1,ij}$ diagonal sein soll). Man sollte jedoch im Hinterkopf behalten, dass das Ziel nicht ist \hat{H}_1 für alle Zustände zu diagonalisieren, sondern nur im Unterraum der entarteten Energieeigenzustände zu festen Energieeigenwerten $E_n^{(0)}$. Dort ist die zu \hat{H}_0 Untermatrix proportional zur Einheitsmatrix und es ist möglich ein Basissystem zu finden, in dem \hat{H}_0 und \hat{H}_1 beide diagonal sind.

Nach einer Multiplikation mit $c_{i\alpha}$ und der Verwendung der Unitarität

$$\sum_i c_{i\alpha}^* c_{i\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (11.39)$$

$$\sum_\alpha c_{i\alpha} c_{j\alpha}^* = \delta_{ij} \quad (11.40)$$

erhält man folgende Eigenwertgleichung

$$\sum_j H_{1,ij} c_{j\beta} = H_1^{(\beta)} c_{i\beta} \quad (11.41)$$

Diese Gleichung hat nur eine nicht-triviale Lösung, wenn die Säkulardeterminante verschwindet:

$$\det(H_{1,ij} - H_1^{(\beta)} \delta_{ij}) = 0. \quad (11.42)$$

11.1.4 Stark Effekt

Wir wollen als Anwendung der entarteten Störungstheorie ein Wasserstoffatom im elektrischen Feld $\mathbf{E} = (0, 0, E) = E\mathbf{e}_z$ betrachten. Der resultierende Effekt nennt man Stark Effekt. Der ungestörte Hamiltonian sei der Wasserstoffhamiltonian:

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (11.43)$$

Wir wissen bereits, dass die Eigenzustände in nullter-Ordnung Störungstheorie für den Wasserstoffhamiltonian mithilfe der Quantenzahlen n, l, m gekennzeichnet werden, denn

$$\langle \mathbf{x} | \psi_{n,l,m}^{(0)} \rangle = \psi_{n,l,m}^{(0)}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (11.44)$$

Die resultierenden Energieeigenwerte lauten:

$$E_n^{(0)} = -R_H \frac{Z^2}{n^2} \quad (11.45)$$

Jedes dieser Energieniveaus ist n^2 entartet. Nur der Grundzustand mit $n = 1$ ist nicht-entartet. Um das Problem somit vollständig zu lösen muss man sich mit der entarten und nicht-entartenden Störungstheorie befassen. Als nächstes wollen wir noch die Störung des elektrischen Feldes mit einbeziehen. Die Störung kann als die klassische Potentielle Energie eines elektrischen Dipols im elektrischen Feld aufgefasst werden:

$$\lambda \hat{H}_1 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = eEz \quad (11.46)$$

welches durch das Elektron und dem Kern gebildet wird. Wir wollen erneut annehmen, dass $\lambda \hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$.

Stark Effekt im Grundzustand

Der Grundzustand $|n = 1, l = 0, m_l\rangle$ des Wasserstoffatoms ist nicht-entartet und man kann somit die nicht-entartete Störungstheorie einsetzen. In erster Ordnung erhält man folgende Energieverschiebung des Grundzustandes:

$$\Delta E_1^{(1)} = \langle 1, 0, 0 | \hat{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle = eE \langle 1, 0, 0 | \hat{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle \quad (11.47)$$

$$= eE \int z |\psi_{1,0,0}^{(0)}(r, \theta, \varphi)|^2 dV \quad (11.48)$$

Da z eine ungerade Parität besitzt und das Quadrat der Wellenfunktion einer geraden Funktion entspricht, ist der resultierende Integrand ungerade. Dementsprechend ist das Integral über den gesamten Raum null und es gibt somit keinen Stark Effekt in erster Ordnung für den Grundzustand des Wasserstoffatoms. Die erste nicht-verschwindende Energieverschiebung ist von zweiter Ordnung:

$$\Delta E_1^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle n, 1, 0 | \hat{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0} < 0. \quad (11.49)$$

Stark Effekt im $n = 2$ Zustand

Der $n = 2$ Zustand ist 4-fach entartet. Man hat einen $2s$ Zustand mit $l = 0$ und drei $2p$ Zustände mit $l = 1 (m = \pm 1, 0)$. Das Ziel ist es somit den gestörten Hamiltonian im entartete Unterraum zu diagonalisieren. Ähnlich wie zuvor kann man sich erneut mit der Parität der Wellenfunktion erheblich Rechenarbeit sparen. Bei den Wasserstoffwellenfunktion wird die Parität $(-1)^l$ durch

die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ festgelegt. Die Matrixelemente zwischen Zuständen mit gleicher Parität bilden einen ungeraden Integranden. Diese verschwinden dementsprechend. Die einzigen nicht-verschwinden Matrixelemente sind somit die in welchen die Bra und Ket Argumente verschiedene Parität besitzen; in unserem Fall die s und p Zustände.

Weiterhin erhält man aufgrund von $[L_z, z] = 0$ die Auswahlregel $m = m'$, da z sich wie eine Komponente eines Vektoroperators verhält (siehe (10.104)):

$$0 = \langle nlm|[L_z, z]|n'l'm'\rangle = (m - m') \langle nlm|z|n'l'm'\rangle. \quad (11.50)$$

Zusammenfassend erhält man folgende Matrixdarstellung des gestörten Hamiltonoperators in der entarteten Eigenbasis:

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \langle 2s|\hat{H}_1|2p, m=0\rangle & 0 & 0 \\ \langle 2p, m=0|\hat{H}_1|2s\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (11.51)$$

mit den nicht-verschwinden Matrixelementen

$$\langle 2, 1, 0|\hat{H}_1|2, 0, 0\rangle = \langle 2, 0, 0|\hat{H}_1|2, 1, 0\rangle^* \sim \langle 2, 1, 0|z|2, 0, 0\rangle \neq 0. \quad (11.52)$$

Im Ortsraum lässt sich zeigen, dass

$$\langle 2, 0, 0|\hat{H}_1|2, 1, 0\rangle = \langle 2, 1, 0|\hat{H}_1|2, 0, 0\rangle = -3ea_BE \quad (11.53)$$

Wir können uns lediglich auf die 2×2 Matrix in der oberen linken Ecke konzentrieren. Die Säkulargleichung (11.42) für die Matrix lautet:

$$\det \begin{bmatrix} -\lambda & -3ea_BE \\ -3ea_BE & -\lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (11.54)$$

und wir erhalten folgende Energieverschiebungen (Eigenwerte):

$$\lambda_{1,2} = \Delta E^{(1)} = \pm 3ea_BE. \quad (11.55)$$

Man mag vielleicht bemerkt haben, dass die Störung (11.46) die Rotationsinvarianz $[\mathbf{L}^2, \mathbf{x}] \neq 0$ bricht und Zustände mit verschiedenen l somit gemischt sind.

11.2 Brillouin-Wigner Störungstheorie

Die Rayleigh-Schrödinger Gleichung hat den Nachteil, das man bei höheren Ordnungen oftmals mit Mühe die Energieverschiebungen und Zustände berechnen kann. Ausserdem muss man den entarteten Fall immer separat behandeln.

Wir wollen dazu das Störungsproblem etwas allgemeiner formulieren. Dazu setzen wir trotzdem zunächst voraus, dass die Energieniveaus *nicht-entartet* sind und man sich im diskreten Teil des Spektrums befindet. Wir betrachten erneut das Störungsproblem

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1, \quad \text{mit} \quad \hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_0 |n_0\rangle = E_n^{(0)} |n_0\rangle, \quad (11.56)$$

wo wir wieder die spezielle Normierung

$$\langle n_0|n\rangle = 1 \quad (11.57)$$

verwenden. Multipliziert man:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (11.58)$$

von links mit dem ungestörten Zustand $\langle n_0|$, erhält man mithilfe von

$$\langle n_0 | \hat{H}_0 | n \rangle = E_n^{(0)} \langle n_0 | n \rangle = E_n^{(0)}, \quad (11.59)$$

die exakte Energieverschiebung:

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle n | \lambda \hat{H}_1 | n_0 \rangle = \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 | n \rangle \quad (11.60)$$

Man kennt hier natürlich den Zustand $|n\rangle$ nicht. Man definiere zunächst den *Projektionsoperator* auf die ungestörten Zustände:

$$\hat{P}_n = |n_0\rangle \langle n_0|. \quad (11.61)$$

Aufgrund von der Normierung (11.57) folgt für den Projektionsoperator somit $\hat{P}_n |n\rangle = |n_0\rangle$. \hat{P}_n projiziert also den vollen Eigenzustand auf den Zustand des ungestörten Systems. Wir definieren weiterhin den *Orthogonalprojektor*:

$$\hat{Q}_n = \mathbb{1} - \hat{P}_n = \sum_{m \neq n} |m_0\rangle \langle m_0| \quad (11.62)$$

. Beide Operatoren kommutieren mit \hat{H}_0 :

$$[\hat{P}_n, \hat{H}_0] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{Q}_n, \hat{H}_0] = 0. \quad (11.63)$$

Jeder nicht-normierte n -te Eigenvektor lässt sich in eine Summe des ungestörten Zustands und einem dazu orthogonalen Vektor $|n_\perp\rangle$ wie folgt zerlegen:

$$|n\rangle = |n_0\rangle + |n^\perp\rangle. \quad (11.64)$$

Aufgrund von (11.57) folgt dann $\langle n | n^\perp \rangle = 0$. Der Zustand $|n\rangle$ lässt sich somit in Abhängigkeit der zwei Projektionsoperatoren schreiben:

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \hat{Q}_n |n\rangle = \hat{P}_n |n\rangle + \hat{Q}_n |n\rangle. \quad (11.65)$$

Wir formen zunächst die Eigenwertgleichung des Störungsproblem geschickt um:

$$H |n\rangle = (H_0 + \lambda H_1) |n\rangle \Leftrightarrow -H_0 |n\rangle = (-H + \lambda H_1) |n\rangle. \quad (11.66)$$

Multipliziert man beide Seiten mit $D |n\rangle$, wo D eine beliebige Konstante ist, erhält man

$$(D - \hat{H}_0) |n\rangle = (D - \hat{H} + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle = (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle \quad (11.67)$$

Falls die Konstante D kein Eigenwert von \hat{H}_0 ist dann hat der Operator $(D - \hat{H}_0)$ einen inversen Operator $(D - \hat{H}_0)^{-1}$. Wir erhalten somit

$$|n\rangle = \frac{1}{D - \hat{H}_0} (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle, \quad (11.68)$$

welches sich mit (11.65) folgendermassen schreiben lässt:

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle. \quad (11.69)$$

Dies ist eine implizite Gleichung für $|n\rangle$ (der Zustand $|n\rangle$ tritt sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite auf) welche man mithilfe eines Iterationsverfahren lösen kann. Man erhält folgendes Schema:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n_0\rangle + \hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle \\ &= |n_0\rangle + \hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n\rangle_0 + \hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) \hat{Q}_n |n\rangle \\ &= \dots \end{aligned} \quad (11.70)$$

Unter Verwendung der Idempotenz $Q_n^2 = Q_n$ des Orthogonalprojektors, erhält man folgende *Störungstheoretische Grundformel*:

$$|n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \left[\hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} \hat{Q}_n (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) \right]^i |n_0\rangle \quad (11.71)$$

Und die Energieverschiebung (11.60) lautet:

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{i=0}^{\infty} \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 \left[\hat{Q}_n \frac{1}{D - \hat{H}_0} \hat{Q}_n (D - E_n + \lambda \hat{H}_1) \right]^i |n_0\rangle \quad (11.72)$$

Wir wissen jedoch noch nichts über das Konvergenzverhalten dieser Reihen. Da wir üblicherweise bei einem endlichen i abbrechen und somit eine asymptotische Näherung erhalten, wollen wir uns nicht um die genaueren Details kümmern.

Da wir mit \hat{Q}_n weg vom Zustand $|n_0\rangle$ projizieren, sei im nicht-entarteten Fall auch die $D = E_n^{(0)}$ erlaubt. Mit dieser Wahl der Konstante wird man wieder zur Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie geführt, wie man für die Zustandskorrektur erster Ordnung sehen kann:

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \hat{Q}_n \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{Q}_n (E_n^{(0)} - E_n + \lambda \hat{H}_1) |n_0\rangle \quad (11.73)$$

$$= |n_0\rangle + \sum_{m \neq n} \hat{Q}_n |m_0\rangle \langle m_0 | E_n^{(0)} - E_n + \lambda \hat{H}_1 |n_0\rangle \quad (11.74)$$

$$= |n_0\rangle + \sum_{m \neq n} |m_0\rangle \frac{\lambda \langle m_0 | \hat{H}_1 |n_0\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.75)$$

11.2.1 Brillouin-Wigner Störungsreihe

Wählt man die Konstante $D = E_n$, so ergeben sich die Störungsreihen der *Brillouin-Wigner Störungstheorie*:

$$|n\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q}_n \frac{1}{E_n - \hat{H}_0} \hat{Q}_n \lambda \hat{H}_1 \right\}^i |n_0\rangle \quad (11.76)$$

$$E_n - E_n^0 = \sum_{i=0}^{\infty} \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 \left[\hat{Q}_n \frac{1}{E_n - \hat{H}_0} \hat{Q}_n \lambda \hat{H}_1 \right]^i |n_0\rangle \quad (11.77)$$

Wir wollen zunächst die Energieverschiebung bis zur zweiten Ordnung berechnen:

$$\begin{aligned} E_n - E_n^{(0)} &= \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 |n_0\rangle + \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 \hat{Q}_n \frac{1}{E_n - \hat{H}_0} \hat{Q}_n \lambda \hat{H}_1 |n_0\rangle \\ &= \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 |n_0\rangle + \sum_m \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 |m_0\rangle \langle m_0 | \frac{1}{E_n - \hat{H}_0} \hat{Q}_n \lambda \hat{H}_1 |n_0\rangle \end{aligned} \quad (11.78)$$

wo wir im zweiten Schritt die explizite Form des Orthogonalprojektors (11.62) verwendet haben. Wendt man weiterhin den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 auf den Zustand $|m_0\rangle$ an, erhält man das Ergebnis:

$$E_n - E_n^0 = \langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 | n_0 \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n_0 | \lambda \hat{H}_1 | m_0 \rangle|^2}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (11.79)$$

Analog kann man zeigen, dass man in erster Ordnung folgende Korrektur für die Zustände hat:

$$|n\rangle = |n_0\rangle + \sum_{m \neq n} |m_0\rangle \frac{\langle m_0 | \lambda \hat{H}_1 | n_0 \rangle}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (11.80)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen der Brillouin-Wigner Störungstheorie und der Rayleigh-Schrödinger kann man im Nenner der beiden Reihen einsehen. In der Rayleigh-Schrödinger treten dort nur die *ungestörten* Energieeigenwerten auf, wobei in der Brillouin-Wigner die Differenz der gesamten Eigenenergien E_n und der ungestörten Energieeigenwerte auftritt. In der Brillouin-Wigner Störungstheorie kann man somit oftmals Probleme mit Entartungen der ungestörten Energieniveaus vermeiden.

Ein Nachteil der Brillouin-Wigner Störungsreihe ist es jedoch, dass man damit keine Tunnel-effekte beschreiben kann. Wir haben nämlich angenommen, dass die Wellenfunktion in den Grundzustandsfunktionen entwickelbar ist. Die asymptotische Entwicklung entspricht der Taylorreihe für holomorphe Funktionen. Im Übergang in den klassisch verbotenen Bereich, geht die Exponentialfunktion e^{ikx} zu $e^{\kappa x}$ über, welche nicht mehr holomorph ist und somit nicht durch die verwendete Entwicklung dargestellt werden kann.

11.3 Wentzel-Kramers Brillouin Methode

Der Einfachheit halber betrachten wir erneut ein eindimensionalen Fall. Wir betrachten nun die stationären Zustände eines Potentials für grosse Energien, so dass wir kleine de-Broglie Wellenlänge erhalten über die sich das Potential merklich ändert. Wie wir im Pfadintegralformalismus sehen werden, muss man in der Quantenmechanik alle Wege aufaddieren. Wir werden sehen, dass die WKB Methode Ähnlichkeiten zur Eikonalgleichung der Elektrodynamik, welche die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen durch Lichtstrahlen annähert, aufweist.

Für grosse Energien kann man lediglich den klassischen Weg nehmen und wir setzen somit eine Wellenfunktion mit einer bestimmten Phase $S(x)$ und Amplitude A an:

$$\psi(x) = A(x)e^{\frac{i}{\hbar}S(x)} \quad (11.81)$$

Die Funktion $S(x)$ entspreche einer klassischen Wirkungsfunktion

$$S(x) = \sqrt{2m(E - V_0)}x. \quad (11.82)$$

Setzt man unseren Ansatz in die zeitunabhängige Schrödingergleichung ein

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - V(x))\psi(x) \quad (11.83)$$

erhält man

$$A \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 - i\hbar A \frac{d^2 S}{dx^2} - 2i\hbar \frac{dA}{dx} \frac{dS}{dx} - \hbar^2 \frac{d^2 A}{dx^2} = 2m(E - V)A \quad (11.84)$$

In den verschiedenen Ordnung von \hbar erhalten wir die Gleichungen:

$$\mathcal{O}(\hbar^0) : \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 = 2m(E - V(x)) \quad (11.85)$$

$$\mathcal{O}(\hbar^1) : -\frac{d^2S}{dx^2} = 2\frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \frac{dS}{dx} \quad (11.86)$$

$$\mathcal{O}(\hbar^2) : \frac{d^2A}{dx^2} = 0 \quad (11.87)$$

Die Differentialgleichung für die erste Ordnung in \hbar , lässt sich mithilfe von $\frac{d}{dx} \log(f) = \frac{1}{f} \frac{df}{dx}$ geschickt umformen:

$$-\frac{1}{2} \frac{dx}{dS} \frac{d^2S}{dx^2} = \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \Rightarrow -\frac{1}{2} \log \left(\frac{dS}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \log(A) \quad (11.88)$$

Es folgt somit

$$\frac{1}{2} \log \left(\frac{dS}{dx} \right) + \log(A) = C \quad (11.89)$$

und man erhält

$$A(x) = \frac{C}{dS/dx}. \quad (11.90)$$

Aus der Bedingung (11.85) erhält man nach leichtem integrieren:

$$S(x) = \pm \int_{x_0}^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx' = \pm \int_{x_0}^x p(x') dx' \quad (11.91)$$

mit dem ortsabhängigen Impuls

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} \quad (11.92)$$

Die untere Grenze des Integrals liefert lediglich einen konstanten Phasenfaktor.

Bemerkung: Man kann leicht einsehen, dass der Exponent der resultierenden zeitabhängigen Wellenfunktion in niedrigster Ordnung der Näherung

$$\psi(x, t) = C_0 \exp \left(\frac{i}{\hbar} \left[\pm \int_{x_0}^x p(x') dx' - Et \right] \right) \quad (11.93)$$

entspricht. Für Systeme mit erhaltener Energie, der klassischen Wirkung W entspricht:

$$W = \int_{x_0}^x p(x') dx' - Et \quad (11.94)$$

Fügt man (11.90) und (11.91) in unseren Ansatz (11.81) ein, erhält man folgendes:

Semiklassische Wellenfunktionen in der WKB-Näherung: Für Probleme in welchem die Wellenlänge sehr viel kleiner als die typische Längenskalen des Problems ist, kann im klassisch erlaubten Bereich $E > V(x)$ als Wellenfunktion folgendes ansetzen:

$$\psi_{\text{WKB}}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[C_+ \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x') \right) + C_- \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x') \right) \right], \quad (11.95)$$

wo C_+ und C_- zwei komplexe Konstanten sind. Hier sind die Exponenten imaginär und somit oszillatorisch. Die Grösse $p(x)$ ist der ortsabhängige Impuls:

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}. \quad (11.96)$$

Im klassisch-verbotenen Bereich $E < V(x)$ sind die Lösungen exponentiell aufsteigend- oder absteigend.

$$\psi_{\text{WKB}}(x) = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left[B_- \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' \kappa(x')\right) + B_+ \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' \kappa(x')\right) \right] \quad (11.97)$$

Mit der Grösse

$$\kappa(x) = \sqrt{2m(V(x) - E)} \quad (11.98)$$

In beiden Fällen erkennt man, dass aufgrund des Nenners, im klassischen Umkehrpunkt $E = V(x)$ die Wellenfunktion nicht definiert ist. Die WKB-Theorie ist somit nur weit von irgendwelchen klassischen Umkehrpunkten, als eine physikalisch sinnvolle Näherung anzusehen. Für Bereiche in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte muss man sogenannte Verbindungsgleichung konstruieren.

Gebundene Zustände und Bohr-Sommerfeld Quantisierung

Wir wollen ein Potential wie in der Abbildung (14.4) betrachten. Im klassisch-verbotenen Bereich

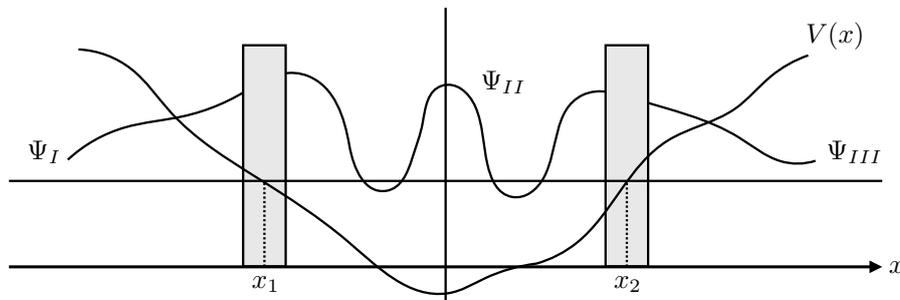


Abbildung 11.1: Ein typisches Problem mit gebundenen Zuständen. Die WKB Approximation eignet sich gut, ausser in den beschatteten Regionen um die klassischen Umkehrpunkten $x_1 = a$ und $x_2 = b$. Um die Wellenfunktionen ψ_I mit ψ_{II} und ψ_{III} mit ψ_I zu vereinigen, linearisiert man das Potential in den beschatteten Regionen und löst die Schrödingergleichung.

mit $E < V(x)$ sind die Wellenfunktionen in der WKB Methode gedämpfte Exponentialfunktionen, also zum Beispiel

$$\psi_{III}(x) = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left[B_- \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' \kappa(x')\right) \right] \quad (11.99)$$

Im klassisch erlaubten Bereich II hingegen erhalten wir die oszillatorische Wellenfunktion:

$$\psi_{II}(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[C_+ \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x')\right) + C_- \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x dx' p(x')\right) \right] \quad (11.100)$$

In beiden Fällen $E < V$ oder $E > V$ erhalte man zwei unabhängige Lösung und die zwei komplexen Koeffizienten C_+ und C_- müssen aus den Randbedingungen bestimmt werden. Die in Kapitel 3 gebrauchte Methode indem man die Koeffizienten der Wellenfunktionen zweier Regionen durch den Grenzwert am Umkehrpunkt vergleicht, scheitert hier aufgrund der Divergenz an den klassischen Umkehrpunkten a und b jedoch. Das Problem kann man umgehen, indem man das Potential an den klassischen Umkehrpunkten linearisiert (erste Taylor-Ordnung). Wir betrachten zunächst erstmal lediglich den rechten Umkehrpunkt $x = b$. Dann lautet die Linearisierung des Potentials:

$$V(x) \simeq V(b) + V'(b)(x - b) = E + V'(b)(x - b), \quad (11.101)$$

wo wir ausgenutzt haben, dass $E = V(b)$ gelte, da b ja ein klassischer Umkehrpunkt ist. Die

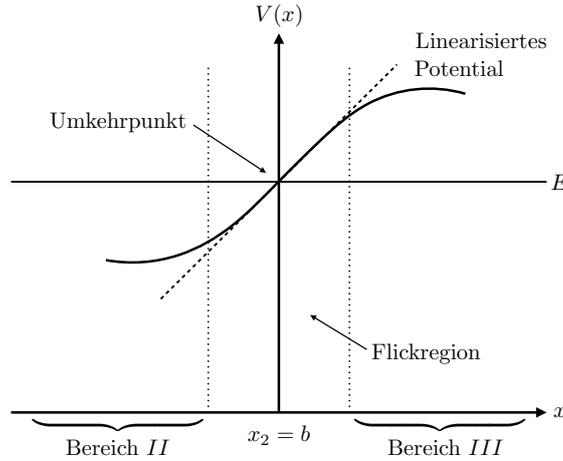


Abbildung 11.2: Linearisiertes Potential und Vereinigung der Wellenfunktion der klassisch erlaubten und nicht-erlaubten Wellenfunktion.

Schrödingergleichung lautet für das linearisierte Potential:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}V'(b)(x-b)\psi(x) = 0 \quad (11.102)$$

Mithilfe der Substitution:

$$u = \alpha(x - b) \quad \text{mit} \quad \alpha = \left(\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}\right)^{1/3} \quad (11.103)$$

lässt sich dies wie folgt vereinfachen:

$$\frac{d^2\psi(u)}{du^2} - u\psi(u) = 0. \quad (11.104)$$

Die zwei-unabhängigen Lösung dieser Differentialgleichung sind die sogenannten *Airy-Funktionen*, welche oftmals mit $\text{Ai}(u)$ und $\text{Bi}(u)$ gekennzeichnet werden. Diese sind Linearkombination der Bessel-Funktionen erster Art zu den Ordnung $\pm 1/3$:

$$\text{Ai}(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos\left(\frac{s^3}{3} + su\right) ds \quad (11.105)$$

$$\text{Bi}(u) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{s^3}{3} + su\right) + \sin\left(\frac{s^3}{3} + sz\right) \right] ds \quad (11.106)$$

In diesem Bereich zwischen den zwei Regionen I und II, welche man also sogenannte Flickregion bezeichnet (siehe Abbildung (11.2)) ist die Wellenfunktion eine Linearkombination der zwei Lösungen der Airy-Gleichung:

$$\psi_F(u) = a_F \text{Ai}(u) + b_F \text{Bi}(u) \quad (11.107)$$

An beiden Seiten dieser Flickfunktion, soll diese in die WKB-Näherung übergehen. Es soll allgemein gelten, dass x einerseits genug weit von b entfernt ist, dass die WKB-Methode anwendbar ist aber immer-noch nahe genug an b ist, dass die lineare Näherung des Potentials noch gut ist. Um eine Flickfunktion zu finden, welches uns erlaubt die zwei Regionen III und II miteinander zu verknüpfen, betrachte man zunächst die Grenzwerte dieser Airy Funktionen:

- Für $u \gg b$ (nicht-klassischer-Bereich) gehen die Airy Funktionen in die Grenzwerte

$$\text{Ai}(u) \simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \exp\left(-\frac{2}{3}u^{3/2}\right) \quad \text{und} \quad \text{Bi}(u) \simeq \frac{1}{\pi\sqrt[4]{u}} \exp\left(\frac{2}{3}u^{3/2}\right) \quad (11.108)$$

über.

- Hingegen für $u \ll b$ (klassischer-Bereich) erhalten wir:

$$\text{Ai}(u) \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \cos\left(\frac{2}{3}u^{3/2} - \pi/4\right) \quad \text{und} \quad \text{Bi}(u) \simeq -\frac{1}{\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \sin\left(\frac{2}{3}u^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (11.109)$$

Für den Bereich III (also $x \gg b$) müssen wir für die Wellenfunktion (11.99) noch das Integral im Exponenten berechnen (wir sind immernoch nah genug an der linearen Approximation des Potentials aber weit genug entfernt, dass die WKB-Methode gültig ist). Die Grösse κ nimmt den Wert:

$$\kappa(x) = \sqrt{2m(V(x) - E)} \simeq \sqrt{2mV'(b)(x - b)} \quad (11.110)$$

an und somit gelte für das Impulsintegral:

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^x \kappa(x') dx' = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}} (x - b)^{3/2}. \quad (11.111)$$

Setzt man diesen Ansatz in die WKB-Näherung (11.99) für den Bereich III ein ergibt sich:

$$\psi_{\text{III}}(x) \simeq \frac{B_-}{\sqrt[4]{2mV'(b)(x - b)}} \exp\left(-\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}} (x - b)^{2/3}\right) \quad (11.112)$$

Für die Flickfunktion erhalte man aufgrund der Grenzwerte (11.108) die Linearkombination

$$\psi_F(x) = \frac{a_F}{2\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \exp\left(-\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}} (x - b)^{2/3}\right) + \frac{b_F}{\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \exp\left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}} (x - b)^{2/3}\right) \quad (11.113)$$

Ein Vergleich der zwei Funktionen liefert uns folgenden Koeffizienten für die Flickfunktion

$$a_F = \frac{4\pi}{\alpha} B_- \quad \text{und} \quad b_F = 0 \quad (11.114)$$

Für $x < b$ lautet das Impulsintegral dann

$$\frac{i}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' = \frac{2i}{3} \sqrt{\frac{2mV'(b)}{\hbar^2}} (x - b)^{3/2} \quad (11.115)$$

und unsere Flickfunktion nimmt in diesem Bereich folgende Form an:

$$\psi_F(x) = \frac{a_F}{\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \cos\left(\frac{2}{3}u^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sqrt[4]{u}} \left[\exp\left(\frac{2i}{3}u^{3/2} - \frac{i\pi}{4}\right) + \exp\left(\frac{2i}{3}u^{3/2} - \frac{i\pi}{4}\right) \right], \quad (11.116)$$

wo wir im zweiten Schritt die Euler Formel verwendet haben. In diesem Fall liefert der Koeffizientenvergleich

$$C_+ = a_F \frac{\sqrt[4]{2mV'(b)}}{2\sqrt{\pi}} e^{-i\pi/4} \quad \text{und} \quad C_- = a_F \frac{\sqrt[4]{2mV'(b)}}{2\sqrt{\pi}} e^{i\pi/4} \quad (11.117)$$

und die Wellenfunktion im Bereich II nimmt die Form:

$$\psi_F(x) = a_F \frac{\sqrt[4]{2mV'(b)}}{\sqrt{\pi}\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (11.118)$$

Ebenso kann man mit dem anderen Umkehrpunkt verfahren und erhalten dort entsprechend die folgende Funktion für den Bereich II:

$$\psi_F(x) = a'_F \frac{\sqrt[4]{-2mV'(a)}}{\sqrt{\pi}\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) \quad (11.119)$$

Es ist klar, dass diese beiden Lösung miteinander übereinstimmen müssen und somit die zwei Konstanten C und C' gleich sein müssen, also

$$\psi_0 \sqrt[4]{2mV'(a)} = \psi'_0 \sqrt[4]{-2mV'(b)} \quad (11.120)$$

Die Integrale müssen die Bedingung:

$$\cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) = \pm \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4}\right) \quad (11.121)$$

erfüllen. Das heisst expliziter:

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' = \frac{1}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + n\pi + \frac{\pi}{2}, \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0. \quad (11.122)$$

Nimmt man das Integral auf der rechten Seite auf die linke Seite (betrachte $-\int_x^y = \int_y^x$) und multipliziert die Gleichung mit $\pi\hbar$, erhält man

$$\int_a^b p(x) dx = \pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (11.123)$$

Für eine vollständige Periode der klassischen Bewegung, ausgehend von a nach b und wieder zurück

$$\oint p(x) dx = 2 \int_a^b p(x) dx, \quad (11.124)$$

wird man zur *Bohr-Sommerfeld Quantisierungsregel*:

$$\boxed{\oint p(x) dx = 2\pi\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)} \quad (11.125)$$

geführt, welche für grosse n gilt (da wir in der WKB Methode hergeleitet haben, dass der Exponent in der Wellenfunktion eine grosse Zahl sein muss). Aus dieser Quantisierungsregel, kann man die erlaubten Energieniveaus der Bindungszustände bestimmen. Für den Fall, dass n gerade ist, folgt $C = C'$ und $C = -C'$ wenn n ungerade ist.

Tunneleffekt

Wir betrachten den Fall in welchem die Energie des Teilchens zwischen den Intervallsgrenzen a und b kleiner ist als das Potential $V(x)$ (siehe Abbildung (11.3)). Die WKB Methode eignet sich besonders (wenn es angebracht ist) zur Berechnung von Transmissionwahrscheinlichkeiten bei komplizierten (nicht-rechteckigen) Potentialen, wie zum Beispiel in der Graphik (11.3) dargestellt ist.

Unser Ziel ist es nun, die Transmissionwahrscheinlichkeit T zu finden dass ein von links eintreffendes Teilchen (ebene Welle mit Amplitude A) den Potentialwall durchtunnelt. Als Wellenfunktion setzt man somit:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < a \\ \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left[C_+ \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx' \kappa(x')\right) + C_- \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^b dx' \kappa(x')\right) \right] & \text{für } a \leq x \leq b \\ Fe^{ikx} & \text{für } x > b \end{cases} \quad (11.126)$$

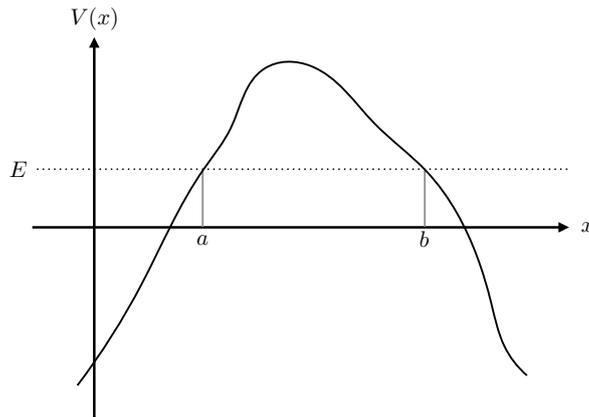


Abbildung 11.3: Ein Teilchen der Energie E durchtunnelt einen Potenzialwall $V(x)$. Bei a und b sind die klassischen Umkehrpunkte für ein Teilchen, das von links bzw. rechts kommen würde.

an. Die Transmissionswahrscheinlichkeit in der semiklassischen Näherung lautet dann:

$$T \simeq \frac{|\psi(b)|^2}{|\psi(a)|^2} \simeq \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{2m(V(x) - E)}\right). \quad (11.127)$$

11.3.1 Tunneleffekt im α -Zerfall

Das Potential für ein α -Teilchen im Coulomb-Potential des Kerns lautet:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{\gamma}{r} & \text{für } r > R \\ V(r) = 0 & \text{für } r < R \end{cases} \quad (11.128)$$

Der Radius R ist hier der Kernradius. Der Potenzialverlauf ist in der Abbildung (11.4) zu sehen. Der Punkt r_c definiert den Punkt an welchem die Energie gleich dem Potential ist, also

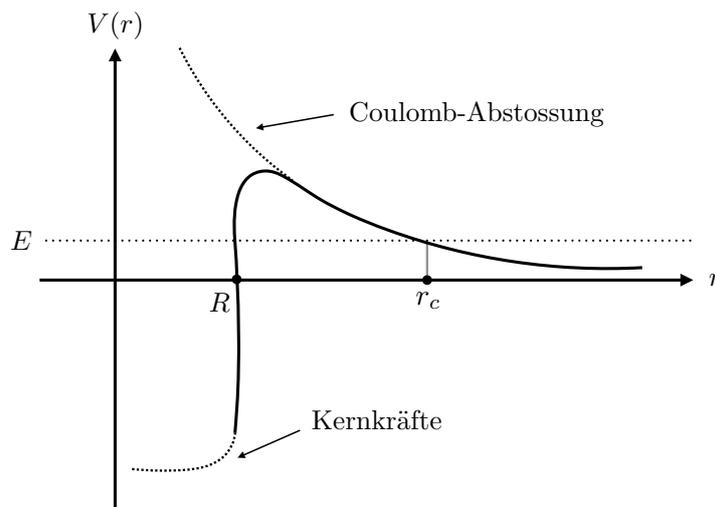


Abbildung 11.4: Potential eines Alpha-Zerfalls

$E = V(R)$. Dieser lautet

$$r_c = \frac{\gamma}{E} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0} \quad (11.129)$$

und die klassischen Umkehrpunkte in diesem Beispiel sind dementsprechend R und r_c . Die WKB Methode lässt sich somit im Potentialbereich $R < r < r_c$ anwenden. Die Transmissionswahrscheinlichkeit nimmt dann die Form

$$T \simeq \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{r_c}^R \sqrt{2m\left(\frac{\gamma}{r} - E\right)} dr\right) \quad (11.130)$$

$$= \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_{r_c}^R \sqrt{\frac{r_c}{r} - 1} dr\right) \quad (11.131)$$

an. Das im Exponenten auftretende Integral I lässt sich mithilfe der Substitution

$$\frac{r}{r_c} = \sin^2(u), \quad \text{und} \quad dr = 2r_c \sin(u) \cos(u) du \quad (11.132)$$

lösen. Substituiert man weiterhin $u_c = \arcsin(R/r_c)$, erhält man

$$I = -\frac{4r_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_{u_c}^{\pi/2} \cos^2(u) du = \frac{4r_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \left[\frac{1}{2}(u + \sin(u) \cos(u)) \right]_{u_c}^{\pi/2} \quad (11.133)$$

$$= -\frac{2r_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\sqrt{\frac{R}{r_c}}\right) - \sqrt{\frac{R}{r_c} \left(1 - \frac{R}{r_c}\right)} \right). \quad (11.134)$$

Mit der Näherung $R \ll r_c$ und somit $R/r_c \ll 1$, lässt sich $\arcsin\left(\sqrt{R/r_c}\right) \simeq \sqrt{R/r_c}$ ansetzen und wir erhalten

$$T \simeq \exp\left(-\frac{2r_c \sqrt{2mE}}{\hbar} \left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{r_c}} \right]\right) \quad (11.135)$$

$$\simeq \exp\left(\frac{4\sqrt{r_c} \sqrt{2mER}}{\hbar} - \frac{\pi r_c \sqrt{2mE}}{\hbar}\right) \quad (11.136)$$

Fügt man den Ausdruck (11.129) in die obige Gleichung ein, erhält man

$$T \simeq \exp\left(\frac{4e}{\hbar} \sqrt{\frac{mZR}{\pi\varepsilon_0}} - \frac{\sqrt{2m}Ze^2}{2\hbar\varepsilon_0} \frac{1}{\sqrt{E}}\right). \quad (11.137)$$

Definiert man die zwei Konstanten

$$\beta_1 = \frac{\sqrt{2m}e^2}{2\hbar\varepsilon_0} Z = \bar{\beta}_1 Z \quad \text{und} \quad \beta_2 = \frac{4e}{\hbar} \sqrt{\frac{mZR}{\pi\varepsilon_0}} \simeq \bar{\beta}_2 Z^{2/3}, \quad (11.138)$$

welche von der Ordnungszahl Z des Kerns abhängen, erhalte man schlussendlich die *Tunnelwahrscheinlichkeit eines Alpha-Teilchens*:

$$T(E) \simeq \exp\left(-\frac{\beta_1}{\sqrt{E}} + \beta_2\right) \quad \text{mit} \quad \beta_1 = \bar{\beta}_1 Z, \beta_2 \simeq \bar{\beta}_2 Z^{2/3} \quad (11.139)$$

Diese hänge somit bei einem gegebenen Kern lediglich von der Energie des Alpha-Teilchens ab (Da die Ordnungszahl dort konstant ist).

Um aus der Tunnelwahrscheinlichkeit auf eine Lebensdauer zu schliessen, stelle man sich vor, dass das α -Teilchen im Kern mit einer Geschwindigkeit

$$v \simeq \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (11.140)$$

zwischen den zwei Potentialwänden hin und her springt und bei jedem Stoss mit der Wand mit der Wahrscheinlichkeit $T(E)$ durch die Barriere durchdringt. Die Zeit zwischen Wandstößen ist somit

$$t_0 = \frac{2R}{v}. \quad (11.141)$$

Um den Potentialwall zu durchtunneln benötigt das α -Teilchen im Mittel $1/T$ -Stöße. Es ist somit angebracht die Lebensdauer τ folgendermassen zu definieren:

$$\tau \simeq \frac{t_0}{T}. \quad (11.142)$$

Bilde man den Logarithmus davon und verwendet den Ausdruck (11.139), erhält man:

$$\ln(\tau) = \bar{\beta}_1 \frac{Z}{\sqrt{E}} - \bar{\beta}_2 Z^{2/3} + \ln(t_0), \quad (11.143)$$

in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen.

11.4 Variationsverfahren

Wir nehmen an wir möchten die Grundzustandsenergie eines Systems berechnen, wissen aber nicht wie man die Schrödingergleichung für unseren Hamiltonoperator \hat{H} lösen kann. Wir nehmen irgendeine Funktion $|\varphi\rangle$, am besten eine gut geratenen, und wollen zunächst den Erwartungswert $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ auswerten. Wir schreiben diesen Zustand $|\varphi\rangle$ als eine Linearkombination der Energieeigenzustände des Systems

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle \quad \text{und} \quad \langle\varphi| = \sum_m c_m^* \langle\varphi_m|. \quad (11.144)$$

Mit der Orthogonalitätsbeziehung der Energieeigenzustände folgt dann:

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_{m,n} c_m^* \langle\varphi_m|H|\varphi_n\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2 E_n. \quad (11.145)$$

Die Grundzustandsenergie ist die kleinste Energie und man kann somit wie folgt den Erwartungswert nach oben abschätzen

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle \geq \sum_n |c_n|^2 E_1 = E_1 \langle\varphi|\varphi\rangle, \quad (11.146)$$

wo wir $\sum_n |c_n|^2 = \|\varphi\|^2 = \langle\varphi|\varphi\rangle$ verwendet haben. Man erhält somit

$$E_1 \leq \frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle}. \quad (11.147)$$

Wenn man also eine grobe Vorstellung hat wie der Grundzustand aussieht kann man durch geeignete Wellenfunktion die Grundzustandsenergie somit abschätzen.

11.4.1 Grundzustandsenergie des Heliumatoms

Als Anwendung des Variationsverfahren wollen wir die Grundzustandsenergie des Heliumatoms berechnen. Das Heliumatom besteht aus zwei Elektronen und Z e-Protonen und der Hamiltonoperator lautet:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{ee} \quad (11.148)$$

Als Variationsansatz verwendet man die Wasserstoffwellenfunktion im Grundzustand, welche im Ortsraum wie folgt lautet

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_1)\psi_{1,0,0}(\mathbf{x}_2) \quad \text{mit} \quad \psi_{100}(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_B} \right)^{3/2} e^{-Z^* r_i / a_B}. \quad (11.149)$$

Als Variationsparameter verwende man hier die effektive Kernladungszahl Z^* , welche die Abschirmung des elektrischen Feldes infolge der Elektronen berücksichtigt (Jedes Elektron spürt im Mittel eine schwächere Kernladung). Nach dem Variationsverfahren müssen wir zunächst den Erwartungswert $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ berechnen und daraus das Minimum für die effektive Kernladungszahl Z^* bestimmen. Das Ergebnis lautet:

$$Z^* = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} \quad \text{mit} \quad Z = 2 \text{ (Parahelium)} \quad (11.150)$$

und man erhält somit folgende approximative Grundzustandsenergie:

$$E \simeq -5.7 R_H \quad (11.151)$$

Experimentell wurde diese Energie bei etwa $-5.8 R_H$ gefunden.

11.5 Hellman-Feynman Formel

In der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie und dem Variationsverfahren muss man irgendwie Erwartungswerte berechnen können. Mithilfe des Hellman-Feynman Theorem kann man in manchen Fällen, diese direkte Berechnung geschickt umgehen.

Habe man zur Berechnung der Erwartungswerte Terme welche von Ableitungen des Störungshamiltonians abhängen, dann kann man sich die Hellmann-Feynman Formel zur Hilfe nehmen.

Wir wollen aber erst einmal einen allgemeinen Fall betrachten in welchen der Hamiltonoperator neben den dynamischen Parametern (zum Beispiel, x und p) auch von einem kontinuierlichen Parameter η abhängt. Dann besagt, dass *Hellmann-Feynman Theorem* folgendes:

$$\boxed{\frac{\partial E_n}{\partial \eta} = \langle n | \frac{\partial H}{\partial \eta} | n \rangle} \quad (11.152)$$

wobei $|n\rangle$ eine normierter Energieeigenzustand ist, welcher zusätzlich auch implizit vom Parameter η abhängt.

Beweis: Für den Beweis nehmen wir an, dass die normierten Wellenfunktionen $|n\rangle$ Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H} sind:

$$E_n = \langle n | \hat{H} | n \rangle \quad \text{mit} \quad \langle n | n \rangle = 1 \quad (11.153)$$

Der Beweis folgt aus der Produktregel für die Erwartungswerte. Da wir angenommen haben, dass die Eigenzustände implizit auch vom Parameter η abhängen, folgt:

$$\frac{\partial E}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \langle n | \hat{H} | n \rangle \quad (11.154)$$

$$= \frac{\partial \langle n |}{\partial \eta} H | n \rangle + \langle n | \frac{\partial H}{\partial \eta} | n \rangle + \langle n | H \frac{\partial | n \rangle}{\partial \eta} \quad (11.155)$$

Für den ersten und dritten Summanden in der zweite Zeile wendet man den Hamilton Operator nach rechts und links an und erhält:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \eta} = E_n \frac{\partial \langle n |}{\partial \eta} | n \rangle + \langle n | \frac{\partial H}{\partial \eta} | n \rangle + E_n \langle n | \frac{\partial | n \rangle}{\partial \eta} \quad (11.156)$$

Den ersten und dritten Summanden kann man wieder mit der Produktregeln zusammenbringen

$$\frac{\partial E_n}{\partial \eta} = E_n \frac{\partial}{\partial \eta} \langle n|n \rangle + \langle n| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \eta} |n \rangle \quad (11.157)$$

Da die Zustände $|n\rangle$ normiert sind folgt das der erste Term auf der rechten Seite aufgrund der Ableitung verschwindet und wir erhalten das Hellman-Feynman Theorem. Der Beweis kann analog mit einem beliebigen nicht-normierten Energieeigenzustand durchgeführt werden mithilfe der Berechnung von

$$\frac{\partial E_n}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\langle n|\hat{H}|n \rangle}{\langle n|n \rangle} \quad (11.158)$$

mithilfe der Quotientenregel. \square

11.5.1 Berechnung von $\langle r^{-2} \rangle_{nl}$ im Coulomb Potential

Als Beispiel betrachtet man die radiale Schrödingergleichung für wasserstoffähnliche Atome:

$$\hat{H}_l = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \quad \text{mit} \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (11.159)$$

welche vom Bahndrehimpuls l abhängt. Anstatt den Bahndrehimpuls l diskret zu betrachten, verallgemeinert man ihn als eine kontinuierliche Variable und erhält:

$$\frac{\partial \hat{H}_l}{\partial l} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} (2l+1). \quad (11.160)$$

Das Hellman-Feynman Theorem erlaubt es uns dann den Erwartungswert $\langle 1/r^2 \rangle$ in einem Coulombpotential/Wasserstoffatom zu berechnen. Verwendet man die Wasserstoffwellenfunktionen $|n\rangle = |\psi_{nl}\rangle$, ergibt sich mit dem Hellman-Feynman Theorem:

$$\langle \psi_{nl} | \frac{1}{r^2} | \psi_{nl} \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2l+1} \langle \psi_{nl} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial l} | \psi_{nl} \rangle \quad (11.161)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2l+1} \frac{\partial E_n}{\partial l} \quad (11.162)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2l+1} \frac{\partial E_n}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial l} \quad \text{mit} \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R_H \Rightarrow \frac{\partial E_n}{\partial n} = \frac{2Z^2}{n^3} R_H \quad (11.163)$$

$$= \frac{4m}{\hbar^2} \frac{1}{2l+1} \frac{Z^2}{n^3} R_H \quad (11.164)$$

Im Berechnen der Ableitung $\partial n / \partial l$ haben wir implizit angenommen, dass die beiden Quantenzahlen voneinander abhängig sind. Die Lösung werden so variiert, dass die Anzahl an Knotenpunkten der Wellenfunktion konstant bleibt. Die Anzahl an Knotenpunkten erhält man mithilfe von $n - l + 1$ und es gelte somit $\partial n / \partial l = 1$. Der Ausdruck lässt sich mithilfe des Bohrradius a_B in eine etwas schönere Form bringen:

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{n^3 a_B^2 (l + 1/2)} \quad (11.165)$$

Bemerkung: Dieses Verfahren lässt sich im allgemein zur Berechnung von allen Erwartungswerten $\langle r^{-\alpha} \rangle$ mit $\alpha \in \mathbb{N}$ verwenden. Die explizite Berechnung sei dem Leser als Übung überlassen.

Korrekturen zu atomaren Spektren

Als ungestörten Hamiltonian werden wir in diesem Kapitel ein Elektron mit Spin im Coulomb Potential (Zentralpotential) betrachten:

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12.1)$$

Der zweite Term stellt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Kern dar. Die Eigenwerte

$$E_n = -\frac{m_e c^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} = -R_H \frac{Z}{n^2} \quad (12.2)$$

sind $2n^2$ -fach entartet (wie wir bereits aus Kapitel (7) wissen). Der Zustand mit dem Spin des Elektrons lautet dann

$$|\psi_{nlm}\rangle \otimes \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (12.3)$$

Aus sehr hochauflösender spektroskopischer Experimente ging historisch hervor, dass obwohl der Hamiltonoperator (12.1) die grobe Struktur definiert, man einige resultierende Effekte nicht hervor sagen konnte. Die meisten in diesem Abschnitt behandelten Störungen, bzw. Korrekturen, sind sehr viel kleiner als \hat{H}_0 und lassen sich somit mit der in Kapitel (11) erarbeiteten Störungstheorie behandeln. Als Ansatz werden wir somit (auch wenn nicht immer explizit hingeschrieben) den gesamten Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_i \quad \text{mit} \quad H_i : \text{Störung} \quad (12.4)$$

betrachten. Da die Energieeigenwerte E_n des Hamiltonoperators \hat{H}_0 in der Grössenordnung $\sim \alpha^2$ sind, suchen wir nach Korrekturen in den höheren Potenzen von α , also $\alpha^3, \alpha^4, \dots$

Wir werden uns in diesem Kapitel mit zwei Aufspaltungen befassen, die sogenannte *Feinstruktur* und *Hyperfeinstruktur* des Wasserstoffatoms. Da wir hauptsächlich im Ortraum arbeiten werden können wir für die Wasserstoffwellenfunktion die Form (7.116) verwenden.

Feinstrukturaufspaltung

- Spin-Bahn Kopplung $\sim \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$
- Relativistische Korrekturen der kinetischen Energie $\sim \mathbf{p}^4$
- Darwin Term $\sim \alpha^4$

In der **Hyperfeinstruktur** betrachte man weiterhin, die

- Wechselwirkung des Elektronspins mit dem Atomkern

12.1 Spin-Bahn Kopplung

Die Spin-Bahn Kopplung ist ein Phänomen in welchem das magnetische Moment des Spins mit dem durch den Drehimpuls erzeugten Magnetfeld wechselwirkt. Dieser Effekt unterscheidet sich somit vom Zeeman-Effekt, welches durch ein externes Magnetfeld verursacht wird. Wir wollen zunächst diese Wechselwirkung heuristisch herleiten (die genaue Behandlung des Zeemann Effektes kann man streng genommen nur mithilfe der Betrachtung von relativistischen Effekte vollziehen). Für ein Punktteilchen mit konstanter Geschwindigkeit folgt aus dem Biot-Savart Gesetz:

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (12.5)$$

wo \mathbf{E} für das elektrische Feld des Kerns steht. Man sagt auch, dass das im \mathbf{E} -Feld des Kerns bewegende Elektron das Magnetfeld \mathbf{B} spürt. Der intrinsische Spin des Elektrons erzeugt ebenfalls ein magnetisches Moment:

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad \text{und} \quad g_s = 2 \quad (12.6)$$

und koppelt an das erzeugte Magnetfeld, wie folgt

$$\hat{H}_{SB} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{m_e c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) \quad (12.7)$$

Mithilfe der potentielle Energie im elektrostatischen Potential $\Phi(r)$, $V(r) = e\Phi(r)$ lässt sich das elektrische Feld des Kerns folgendermassen berechnen:

$$e\mathbf{E} = -\nabla V = -\hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} V(r). \quad (12.8)$$

Fügt man diesen Ausdruck in die Gleichung (12.7) ein und beachtet die Antikommutativität des Kreuzproduktes, erhält man

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{m_e c^2} \mathbf{S} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V(r) \quad (12.9)$$

und mit der Definition des Drehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = 1/m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ folgt weiterhin

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (12.10)$$

In einem Ein-Elektron System, wie zum Beispiel Wasserstoff oder Wasserstoff Ionen, herrscht das Coulomb Potential

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{mit} \quad Ze : \text{Kernladung}. \quad (12.11)$$

und man hat

$$H_{SB} = \frac{e^2 Z}{4\pi m_e^2 c^2 \epsilon_0 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \propto \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (12.12)$$

Das obige Resultat stimmt bis auf einem Faktor 1/2 mit der Korrekturen mathematischen Behandlung überein¹. Mithilfe dieser Korrektur ergibt sich der korrekte *Spin-Bahn Kopplungs Hamiltonian*:

$$\boxed{H_{SB} = \frac{e^2 Z}{8\pi m_e^2 c^2 \epsilon_0 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \propto \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}} \quad (12.13)$$

Wir sind nun in der Lage, dass Problem störungstheoretisch zu behandeln. Dazu betrachten wir

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SB} \quad (12.14)$$

¹Die Diskrepanz stammt aus einem relativistischen Effekt, der sogenannten Thomas Präzision

wo \hat{H}_0 der ungestörte Coulomb Hamiltonoperator (12.1) ist. Wie bereits in Kapitel (11) erwähnt, kann man zwei verschiedene Eigenkets verwenden um diesen Hamiltonian zu diagonalisieren. Diese lauten:

$$\begin{aligned} (j) - \text{Basis} &: \text{Eigenkets von } \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z \\ (l, s) - \text{Basis} &: \text{Eigenkets von } \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z, S_z \end{aligned} \quad (12.15)$$

Für \hat{H}_0 sind die beiden Basen zufriedenstellend, da der Hamiltonoperator mit jedem dieser Operatoren kommutiert und somit die gleichen Eigenvektoren besitzt (i.e. \hat{H}_0 ist in beiden Basen diagonal). Für den Störungsterm \hat{H}_{SB} kann man sich jedoch leicht davon überzeugen, dass aufgrund von

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (12.16)$$

dieser nicht mit L_z und S_z kommutiert. Für unser Störproblem ist es somit sinnvoll in der (j) -Basis zu Arbeiten. Es erweist sich prinzipiell als mathematisch hilfreich in der Basis zu arbeiten welchen den Störungsterm direkt diagonalisiert, da im entarteten Unterraum die nicht-entartete Störungstheorie (11.12) in erster Ordnung mit der entarten Störungstheorie übereinstimmt. Die Energiekorrektur (in erster Ordnung) aufgrund der Spin-Bahn Kopplung, in nicht-entarteter Störungstheorie, ist dann lediglich:

$$\Delta E_{SB}^{(1)} = \langle \hat{H}_{SB} \rangle = \langle n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j | \hat{H}_{SB} | n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j \rangle \quad (12.17)$$

Zur Berechnung dieses Erwartungswertes verende man die Entwicklung (12.16) des Produktes $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$. Wir wissen bereits aus Kapitel 10, dass für die Addition eines Spin 1/2 (Elektron) und einem Drehimpuls (in diesem Fall der Drehimpuls der Kern Protonen/Neutronen), die einzig möglichen Werte $j = l \pm 1/2$ sind. Mithilfe von

$$\left\langle l, \frac{1}{2}, j, m_j \left| \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \right| l, \frac{1}{2}, j, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (12.18)$$

ergeben sich für unsere zwei erlaubten Werte $j = l + 1/2$ und $j = l - 1/2$ die folgende Matrixelemente:

$$\left\langle l, \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, m_j \left| \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \right| l, \frac{1}{2}, j, m_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} l \quad \text{für } j = l + \frac{1}{2} \quad (12.19)$$

$$\left\langle l, \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2}, m_j \left| \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \right| l, \frac{1}{2}, j, m_j \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2}(l+1) \quad \text{für } j = l - \frac{1}{2} \quad (12.20)$$

Bemerkung: Die Eigenwertgleichung für das Produkt $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ lautet somit:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \left| l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} \left| l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (12.21)$$

Fügt man diese Ausdrücke in Gleichung (12.17) ein, erhält man

$$\Delta E_{SB}^{(1)} = \left\langle l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} \left| \hat{H}_{SB} \right| l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{\hbar^2 e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \begin{pmatrix} l \\ -l-1 \end{pmatrix} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} \quad (12.22)$$

Verwendet man weiterhin (siehe Abschnitt (11.5.1))

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} = \frac{m^3 c^3 \alpha^3 Z^3}{\hbar^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (12.23)$$

dann erhält man folgende Energiverschiebung in erster Ordnung aufgrund der Spin-Bahn Kopplung:

$$\Delta E_{\text{SB}}^{(1)} = \frac{m_e c^2 Z^4 \alpha^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} \begin{cases} l & \text{für } j = l + 1/2 \\ -(l+1) & \text{für } j = l - 1/2 \end{cases} \quad (12.24)$$

Die Verbindung mit der (l, s) -Basis findet man indem man sich an die Gleichungen (10.60) und (10.62) (hier nochmals aufgelistet):

$$\begin{aligned} |l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |l - \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle &= -\sqrt{\frac{l - m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l + m_j + 1/2}{2l + 1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

erinnert. Es soll nochmals betont werden, dass zusätzlich zum gestörten Hamiltonian, diese Zustände auch Eigenzustände des $2n^2$ -fachen entarteten ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 sind. Streng genommen sind wir in unserer Notation für die Zustände etwas ungenau gewesen. Für das Störproblem (12.14) muss man die des ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 relevante Quantenzahl n ebenfalls mit in die Basiskets einbeziehen ($|j, m_j, 1/2, l\rangle \rightarrow |n, j, m_j, 1/2, l\rangle$). Da die Quantenzahl n jedoch für den Störterm \hat{H}_{SB} irrelevant ist haben wir diesen weggelassen.

Bemerkung: In Ortsdarstellung lauten die Eigenzustände

$$\langle \mathbf{x} | n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \alpha_{\pm} R_{nl}(r) Y_{l, m_j - 1/2}(\varphi, \theta) \cdot \langle \mathbf{x} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle + R_{nl}(r) Y_{l, m_j + 1/2}(\theta, \varphi) \cdot \langle \mathbf{x} | \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$$

wo wir die Clebsch-Gordan Koeffizienten:

$$\alpha_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + 1/2}{2l + 1}} = \pm \beta_{\mp} \quad (12.25)$$

haben.

Da beide Operatoren \mathbf{S} und \mathbf{L} von Grössenordnung \hbar sind, erhalten wir aus dem Ausdruck (12.13), folgende Grössenordnung für den Spin-Bahn Störterm:

$$\hat{H}_{\text{SB}} \simeq \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 r^3}. \quad (12.26)$$

Der ungestörte Wasserstoffhamiltonian \hat{H}_0 ist von der Grössenordnung e^2/r und wir erhalten folgendes Verhältnis zwischen den Grössen

$$\frac{\hat{H}_{\text{SB}}}{\hat{H}_0} \simeq \frac{e^2 \hbar^2 / m_e^2 c^2 R^3}{e^2 R} = \frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 R^2} \quad (12.27)$$

wo wir r mit R , dem typischen Radius im Wasserstoffatom ersetzt haben. Bekannterweise entspricht R dem Bohr Radius $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$ und wir erhalten somit

$$\frac{\hat{H}_{\text{SB}}}{\hat{H}_0} \simeq \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2 \quad (12.28)$$

Der Einfluss der Spin-Bahn Kopplung auf die Energieeigenwerte ist somit zwei Feinstrukturkonstanten kleiner als der Einfluss der Coulomb Wechselwirkung im ungestörten Hamiltonian.

12.2 Relativistische Korrekturen

Anstatt den klassischen Ausdruck der Energie zu verwenden, wollen wir die relativistische Energie-Impuls Beziehung

$$E = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} \simeq m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{8} \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \quad (12.29)$$

betrachten. Neben der Ruheenergie ($m_e c^2$) und der nicht-relativistischen kinetischen Energie ($\mathbf{p}^2/2m_e$), hat man zusätzlich auch einen Term $-\mathbf{p}^4/8m_e^3 c^2$. Wir erhalten somit folgenden *relativistischen Störterm*:

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} \quad (12.30)$$

Mithilfe von:

$$\mathbf{p}^2 = 2m_e \left(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right)^2 = 2m_e \left[(\hat{H}_0)^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \hat{H}_0 + \hat{H}_0 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right] \quad (12.31)$$

lässt sich dieser Term wie folgt geschickt umschreiben:

$$\begin{aligned} \hat{H}_R &= -\frac{1}{8} \frac{(\mathbf{p}^2)^2}{m_e^3 c^2} = -\frac{1}{2m_e c^2} \left(\hat{H}_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right)^2 \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[(\hat{H}_0)^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \hat{H}_0 + \hat{H}_0 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (12.32)$$

Obwohl die Eigenzustände $|n, l, m\rangle$ von \hat{H}_0 entartet sind, ist der Operator (12.30) bereits in jedem entarteten Unterraum diagonal und erhalten somit in erster Ordnung Störungstheorie:

$$\Delta E_R^{(1)} = \langle n, l, m_l | \hat{H}_R | n, l, m_l \rangle = -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right] \quad (12.33)$$

Den Erwartungswert $\langle r^{-2} \rangle$ haben wir bereits mit dem Hellman-Feynman Theorem berechnet (Dem Leser sei überlassen den Ausdruck $\langle 1/r \rangle$ zu berechnen. Alternativ kann man diesen auch mit dem Virialsatz erhalten). Mit

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_B n} \quad \text{und} \quad \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} = \frac{Z^2}{a^2 n^3 (l + 1/2)} \quad \text{und} \quad E_n = -\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \quad (12.34)$$

folgt für (12.33) somit folgende relativistische Energieverschiebung:

$$\Delta E_R^{(1)} = -\frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (12.35)$$

Darwin-Term

Die Dirac Gleichung liefert eine weitere Korrektur:

$$\hat{H}_D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V = \frac{\hbar^2 Z e^2}{8\epsilon_0 m_e^2 c^2} \delta^3(\mathbf{x}) \quad (12.36)$$

Dieser kann so verstanden werden. In der Dirac-Gleichung sind Ort und Zeit durch Lorentztransformationen vertauschbar. In der Schrödingergleichung sind diese jedoch absolut. Im nicht-relativistischen Limes, in welchem Operatoren und Koordinaten entwickelt werden können, erhalten wir einen *nicht-lokalen* Term für ein Potential im absoluten Koordinatensystem (dies entspricht einem Retardierungseffekt). Der Darwin Term kann somit als eine 'Verschmierung' der Coulomb Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern, aufgrund von Zitterbewegungen des Elektrons, aufgefasst werden.

In der Störungstheorie gibt dies folgenden Energie-Beitrag erster Ordnung:

$$\Delta E_D^{(1)} = \langle n, j = l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} | \hat{H}_D | n, j = l \pm \frac{1}{2}, m, l, \frac{1}{2} \rangle = \frac{m_e c^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l0} \quad (12.37)$$

Die Deltafunktion δ_{l0} stellt hier sicher, dass sich der Darwin Term nur auf s -Elektronen auswirkt, da dies die einzigen Zustände sind für welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons bei $\mathbf{x} = 0$ nicht null ist.

12.3 Feinstrukturaufspaltung

Die Feinstrukturaufspaltung ist dann die Korrektur:

$$\Delta E_{\text{FS}} = \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_{\text{R}}^{(1)} + \Delta E_{\text{D}}^{(1)} = \frac{m_e c^2 (Z\alpha)^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) \quad (12.38)$$

Für ein festes n hängt die Aufspaltung nur noch von der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j ab. Bezüglich l und m_j sind die Niveaus weiterhin entartet. In der spektroskopischen Notation nL_j haben zum Beispiel die Zustände $2S_{1/2}$ und $2P_{1/2}$ dieselbe Energie, welche jedoch ungleich der Energie des Zustands $2P_{3/2}$ sind.

12.4 Hyperfeinstruktur im s -Orbital

Genauso wie das Elektron, sind Protonen und Neutronen ebenfalls Spin 1/2 Teilchen. Wie bereits im Fall des Elektronenspins, hat der Spin des Kerns \mathbf{I} somit auch ein magnetisches Moment \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = g_K \mu_n \frac{\mathbf{I}}{\hbar} = g_K \frac{Ze}{2M_K} \quad \text{mit} \quad \mu_K = \frac{Ze}{2M_K}: \text{Kernmagneton} \quad (12.39)$$

Das Elektron bewegt sich somit nicht nur um Coulomb Feld des Kerns sondern auch in dem durch das magnetischen Moment des Kerns \mathbf{M} erzeugte Magnetfeld. Mit dem Vektorpotential

$$\mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{M} \times \nabla \left(\frac{1}{4\pi r} \right) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{M} \times \mathbf{x}}{r^3} \quad (12.40)$$

erhalten wir folgendes Magnetfeld:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \mu_0 \left(\mathbf{M} \nabla^2 \frac{1}{r} - \nabla (\mathbf{M} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right). \quad (12.41)$$

Die Kopplung dieses Magnetfeldes mit dem magnetischen Spinnmoment eines s -Elektron (man muss für ein s -Elektron nicht zusätzlich an die Kopplung des Bahndrehimpulses \mathbf{L} mit dem Kernmagnetfeld achten) ergibt den folgenden Störhamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{HFS}} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} = \frac{Ze^2 g_K}{2\pi \epsilon_0 \mu_K m_e c^2} \mathbf{S} \cdot \left(-\mathbf{I} \nabla^2 \frac{1}{r} + \nabla (\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right) \quad (12.42)$$

Die Wellenfunktion des Gesamtsystem beinhaltet die Ortswellenfunktion und die Spin Vektoren des Elektrons und Kerns:

$$|\psi_{n,l=0}, s\rangle = \langle \mathbf{x} | \psi_{n,0} \rangle \otimes |s\rangle = \underbrace{\psi_{n,l=0}(r, \theta, \varphi)}_{\mathcal{H}_R} \otimes \underbrace{|\frac{1}{2}, m_e\rangle \otimes |s_K, m_K\rangle}_{\mathcal{H}_S}. \quad (12.43)$$

In der Erwartungswertbildung des Hamiltonian mit der obigen Wellenfunktion, faktorisiert sich der Spin- und Bahnanteil (siehe Tensorproduktregeln).

Wir wollen somit zunächst lediglich den Erwartungswert des Hamiltonian in den Ortswellenfunktionen $\psi_{n,0}(r, \theta, \phi)$ berechnen. Für die radialsymmetrischen s -Wellenfunktionen folgt für den zweiten Term auf der rechten Seite von (12.42):

$$\int d^3x \left[\nabla(\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right] \psi_{n,0}^2(r) = \frac{\mathbf{I}}{3} \int d^3x \left(\nabla^2 \frac{1}{r} \right) \psi_{n,0}^2(r) = -\frac{4}{3} \pi \mathbf{I} |\psi_{n,0}(0)|^2, \quad (12.44)$$

wo wir $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta^{(3)}(\mathbf{x})$ und das der Operator \mathbf{I} nicht auf $\psi_{n,0}(r)$ wirkt, verwendet haben. Mit der expliziten Form der Wasserstoffwellenfunktion $\psi_{n,0}(0)$ erhält man schlussendlich folgenden Erwartungswert mit der Wellenfunktion des Gesamtsystems

$$\langle \psi_{n,l=0}, s | \hat{H}_{\text{HFS}} | \psi_{n,l=0}, s \rangle = \frac{4}{3} \frac{m_e}{M_K} (Z\alpha)^4 m_e c^2 \frac{1}{n^3} \frac{\langle s | \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} | s \rangle}{\hbar} \quad (12.45)$$

Im nächsten Schritt müssen wir noch den Spinanteil des Hyperfeinstrukturhamiltonians diagonalisieren. Dazu definiert man analog zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} , den Gesamtspin, welche den Spin des Elektrons an den Kernspin koppelt:

$$\mathbf{F} = \mathbf{S} + \mathbf{I}. \quad (12.46)$$

Der Hilbertraum des Gesamtspins \mathcal{H}_S ist somit

$$\mathbb{C} \otimes \mathbb{C}^{2i+1} \quad (12.47)$$

Das Diagonalisierungsverfahren ist äquivalent zum Ablauf der Diagonalisierung des Spin-Bahn Kopplungs Hamiltonian. Da \mathbf{F} ein Drehimpuls ist, existiert eine Menge an Basiskets

$$|f, m_f, i, s = 1/2\rangle, \quad (12.48)$$

welche durch die vertauschbaren Operatoren \mathbf{F}^2 und \mathbf{F}_z erzeugt werde. Die Operatoren $\mathbf{F}^2, \mathbf{F}_z$ und \mathbf{F} erfüllen die bekannten Drehimpulseigenwertgleichungen. Die Quantenzahl f soll den gesamten Drehimpuls des zwei-Teilchensystems beschreiben. Es lässt sich weiterhin zeigen, dass \mathbf{F}^2 mit \mathbf{S}^2 und \mathbf{I}^2 kommutiert. Somit ist $|f, m_f\rangle$ (analog zur j -Basis und (10.24)) ein Eigenzustand der Observablen $\mathbf{F}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{I}^2$ und F_z . Mithilfe der Entwicklung

$$\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2\hbar^2} (\mathbf{F}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{I}^2) = \frac{1}{2} \left[f(f+1) - \frac{3}{4} - i(i+1) \right] \quad (12.49)$$

und das die erlaubten Werte für den Gesamtspin $f = i + 1/2$ und $f = i - 1/2$ sind, erhält man folgendes Resultat:

$$\frac{1}{\hbar^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \begin{cases} \frac{1}{2}i, & f = i + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(-i-1), & f = i - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (12.50)$$

Im Fall des Wasserstatoms haben wir nur ein Proton zu betrachten und somit $i = 1/2$. Für den Gesamtspin, folgt dann mit $f = 0$ der Singlett Zustand und mit $f = 1$ der Triplet Zustand.

Aus der Differenz dieser zwei Zustände erhält man die Hyperfeinaufspaltung des n -ten Energieniveaus für das s -Orbital (in erster Ordnung Störungstheorie):

$$\Delta E_{\text{HFS}}^{(s)} = \frac{4}{3} g_N \frac{m_e}{M_N} (Z\alpha)^4 m_e c^2 \frac{2i+1}{2n^3} \quad (12.51)$$

Der Term $(Z\alpha)^4 m_e c^2$ hat zwar die gleiche Dimension $\sim \alpha^4$ wie die Feinstrukturaufspaltung, jedoch führt der Term m_e/M_N zu einer ungefähr 1000 mal kleineren Aufspaltung.

12.5 Zusammenfassung Spektroskopischer Aufspaltungen

Wir wollen nun die meisten wichtigsten auftretende spektroskopische Aufspaltungen auflisten. Hier werden auch zum Beispiel die Resultate von Effekten welche in anderen Kapitel betrachtet werden (wie Zeeman Effekt) nochmals zur Vollständigkeit aufgelistet.

- Der **normale Zeeman Effekt** beruht auf der Wechselwirkung des durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten magnetischen Moments mit einem äusseren Magnetfeld B . Dadurch spalten die Energieterme in $2l+1$ Zeeman Komponenten E_{ml} auf, deren Energie um $\Delta E_m = \mu_B m_l B$ verschoben wird, wobei μ_B das Bohrsche Magneton ist.
- Durch experimentelle Ergebnisse (Feinstrukturaufspaltung, Stern Gerlach, anomaler Zeeman-Effekt) musste Schrödingergleichung erweitert werden. Dies geschah durch die Einführung des **Elektronenspins** \mathbf{s} , der ein zusätzliches magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_s$, bewirkt. Es gilt $\boldsymbol{\mu}_s = -g_s(\mu_B/\hbar)\mathbf{s}$ mit $g_s \approx 2$. Der Gesamtdrehimpuls des Elektrons ist die Vektorsumme $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$.
- Die **Feinstrukturaufspaltung/Spin Bahn Kopplung** kann gedeutet werden als Zeeman Aufspaltung, die durch die Wechselwirkung des magnetischen Spinnmoments $\boldsymbol{\mu}_s$ mit dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes bewirkt wird. Die Energien der Feinstrukturterme sind:

$$E_{n,l,s} = E_n - \boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l})$$

Es lässt sich schreiben als:

$$E_{n,l,j} = E_n + \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

wobei $a = \mu_0 Z e^2 \hbar^2 / (8\pi m_e^2 r^3)$ die Spin-Bahn Kopplungskonstante ist. Die Feinstrukturaufspaltung nimmt mit wachsenden Quantenzahlen n und l ab, aber steigt Proportional zum Produkt $E_n Z^2$

$$\Delta E_{l,s} \propto \frac{Z^4}{n^3 l(l+1)}$$

- Berücksichtigt man relativistische Korrekturen und die Spin-Bahn Kopplung bekommt man folgende **Korrektur für die Energie eines Zustandes** (n, l, j) :

$$E_{n,j} = E_n \left[\frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

Im Coulombfeld hängt die Energie eines Elektronenzustandes (n, l, j) nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl l sondern nur von n und j ab. Alle Terme mit gleichen Quantenzahlen n und j haben gleiche Energie. (nur für Wasserstoff und wasserstoffähnliche Atome, da bei anderen kein reines Coulombpotential)

- Der **anomale Zeeman Effekt** tritt bei allen Atomtermen auf für die der Gesamtspin $S \neq 0$ ist. Die Energieverschiebung beträgt $\Delta E = -\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{B}$ mit $\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$. Jeder Term (n, j) spaltet in $(2j+1)$ Zeeman Komponenten auf. Der Lande-Faktor g_j ist definiert durch:

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Dieser hängt vom Zustand (j, l) ab. Somit ist die Aufspaltung für verschiedene Niveaus (j, l) verschieden. Die zusätzliche Energie im Magnetfeld ist:

$$E_{m_j} = m_j \cdot g_j \mu_B \cdot B$$

- Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung des Elektrons mit seinem Strahlungsfeld (Emission und Absorption virtueller Photonen) verschieben sich die Energieniveaus geringfügig (**Lamb-Shift**)
- Bei sehr hoher spektraler Auflösung bemerkt man, dass sich die Energierterme und Spektrallinien weiterhin trennen. Bei der **Hyperfeinstruktur** betrachtet man das Kerne ebenfalls einen Kernspin besitzen der als

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_k \cdot \mathbf{I} = g_I \cdot \frac{\mu_K}{\hbar} \mathbf{I}$$

aufgefasst werden kann. Man bezeichnet es als magnetisches Kernmoment. Das magnetische Kernmoment liefert zwei Beiträge zur Aufspaltung. Es wechselwirkt mit dem Magnetfeld, das von den Elektronen am Kernort erzeugt wird und dem von Elektronen erzeugten magnetischen Moment. Jedes Energieniveau $E_{n,j,l}$ spaltet durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung zwischen Kernmoment und Elektron auf die in die Hyperfeinstrukturkomponenten.

$$E_{HFS} = E_{n,j,l} + \frac{A}{2} [F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)]$$

wobei $\mathbf{F} = \mathbf{j} + \mathbf{I}$ die Kopplung von Elektronengesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ und Kernspin \mathbf{I} ist (raumfester Gesamtdrehimpuls) und $A = (g_j \mu_k B_j) / \sqrt{j(j+1)}$ die Hyperfeinkonstante ist.

Bei externen Feldern unterscheidet man zwischen:

Angelegtes Feld	Feld Stärke	Korrekturen
Magnetisch	schwach	Zeeman
	stark	Paschen-Back
Elektrisch	alle	Stark

Pfadintegrale

Im Kapitel über die Wellenmechanik haben wir das Doppelspaltexperiment eingeführt, um die quantenmechanische Formulierung der Wahrscheinlichkeitsamplituden zu motivieren. Ein wesentlicher Unterschied der Quantenmechanik gegenüber der klassischen Mechanik besteht darin, dass das System streng genommen durch alle klassischen Pfade propagiert und es somit nicht möglich ist, ohne eine Messung des Systems zu vollziehen, vorherzusagen, welchen Pfad das System gewählt hat. Im Laufe dieses Kapitels werden wir sehen, dass man die Wahrscheinlichkeitsamplitude als kohärente Summe der verschiedenen Amplituden für den Verlauf des Systems entlang aller klassischen Pfade auffassen kann. Von Bedeutung ist die Erkenntnis, dass:

Falls mehrere Wege zwischen Quelle \mathbf{x} und Beobachtung \mathbf{y} existieren, so tritt Interferenz zwischen allen Wegen auf.

13.1 Propagator im Ortsraum

Im Kapitel 6 haben wir uns mit Rotationen auseinandergesetzt, welche eine Unterklasse räumlicher Transformationen sind. Dort sind wir auf die Erkenntnis gekommen, dass räumliche Transformationen in \mathbb{R}^3 , in der Quantenmechanik eine unitäre Darstellung auf dem Hilbertraum \mathcal{H} besitzen. Translationen in der Zeit sind nicht überraschend ebenfalls unitäre Operatoren¹ und bilden eine abelsche Gruppe (Hier besteht der Unterschied zu der Gruppe der Rotationen). Da man Zeiten infinitesimal variieren kann, ist es angebracht den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ wieder mit einer Lie-Algebra in Verbindung zu setzen:

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right). \quad (13.1)$$

Für den Fall, dass t_0 ungleich Null ist, muss der Zeitentwicklungsoperator in (13.1) mit folgender Definition ersetzt werden:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t - t_0)\right) \quad (13.2)$$

und entspricht genau der Form (4.107).

Bemerkung: Aus der Bedingung dass $\hat{U}(t)$ unitär ist, gilt das Theorem (6.4) und somit das \hat{H}/\hbar hermitesch ist. Der Generator muss die Dimension $1/(\text{Zeit})$ haben. Aufgrund der Planck-

¹Das folgt direkt aus der Bedingung der Wahrscheinlichkeitserhaltung. Die Norm eines Zustandes muss konstant bleiben. Wir haben $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \hat{U}(t, t_0)\psi(t_0) | \hat{U}(t, t_0)\psi(t_0) \rangle \Rightarrow \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0)$.

Einstein Beziehung, $E/\hbar = \omega$ mit $[\omega] = \text{Hz} = 1/t$ muss \hat{H} die Einheiten einer Energie besitzen.

Die Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperatoren bezeichnet man als Propagator und beschreiben die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass das Teilchen von (\mathbf{x}, t_0) nach (\mathbf{y}, t) propagiert². Der Propagator lautet formell ausgedrückt:

$$K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \langle \mathbf{y} | \hat{U}(t, t_0) | \mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{y} | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) | \mathbf{x} \rangle, \quad (13.3)$$

wo wir implizit angenommen haben, dass \hat{H} zeitunabhängig ist. Wendet man den Zeitentwicklungsoperator auf den Ket $|\mathbf{x}\rangle$ an, erhält man den Zustand des Systems zur t welches zur Zeit $t_0 < t$ genau bei \mathbf{x} lokalisiert war. In den Energieeigenzuständen $|E_n\rangle$ lautet der Propagator dann

$$K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \sum_n \langle \mathbf{y} | E_n \rangle \langle E_n | \mathbf{x} \rangle \exp\left[\frac{iE_n(t - t_0)}{\hbar}\right]. \quad (13.4)$$

Der Propagator kann somit immer erhalten werden, wenn die Energieeigenfunktion und Eigenwerte bekannt sind. Betrachtet man ein etwas allgemeineres Problem, wo der Anfangszustand $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ räumlich ausgedehnt ist (also nicht wie vorher streng bei \mathbf{x} lokalisiert war), dann lässt sich der Zustand zur einer späteren Zeit $t > t_0$ mithilfe des Propagators und einer Integration über den gesamten Raum d^3x wie folgt konstruieren:

$$\psi(\mathbf{y}, t) = \langle \mathbf{y} | \hat{U}(t, t_0) | \psi(0) \rangle = \int d^3x \langle \mathbf{y} | \hat{U}(t, t_0) | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | \psi(0) \rangle = \int d^3x K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) \psi(\mathbf{x}, t_0), \quad (13.5)$$

wo wir die Vollständigkeitsrelation der $|\mathbf{x}\rangle$ Zustände ausgenutzt haben. Die obige Formel ist nichts anders als eine mathematische Formulierung des Huygensschen Prinzip (i.e jeder Punkt einer Wellenfront kann als Quelle einer neu entstehenden Welle angesehen werden).

Bemerkung: Die Situation ist analog zu einer in der Elektrostatik. Um das elektrostatische Potential einer allgemeinen Ladungsverteilung zu bestimmen, löst man zuerst das Punktladungsproblem, multipliziert diese Lösung mit der Ladungsverteilung und integriert über den gesamten Raum, d.h:

$$\phi(\mathbf{x}) = \int d^3x' \frac{\rho(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (13.6)$$

Genügt die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{y}, t)$ der Schrödingergleichung

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{y}, \partial\mathbf{y}, t) \right] \psi(\mathbf{y}, t) = 0, \quad (13.7)$$

dann folgt aus (13.5), dass der Propagator für $t > t_0$ die gleiche Gleichung erfüllt:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{y}, \partial\mathbf{y}, t) \right] K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = 0. \quad (13.8)$$

Da das Kausalitätsprinzip³ in einer nicht-relativistischen Theorie gewährleistet sein soll, verlangen wir:

$$K(\mathbf{y}, t, \mathbf{x}, t_0) = 0, \quad \text{wenn } t_0 < t. \quad (13.9)$$

²Das Quadrat des Propagators gibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit.

³Die Zukunft soll nicht die Vergangenheit beeinflussen.

Weiterhin soll man für $t = t_0$, aufgrund von (13.5), wieder die Identität erhalten⁴. Es gelte somit

$$K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t) = \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}). \quad (13.10)$$

Diese zwei Eigenschaften des Propagators lassen sich mit der Heaviside Funktion $\Theta(t - t_0)$ in der Definition des Propagators wie folgt miteinbeziehen:

$$K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \Theta(t - t_0)K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0). \quad (13.11)$$

Mithilfe dieser Randbedingungen erhält man die folgende Differentialgleichung für den Propagator

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{y}, \partial\mathbf{y}, t) \right] K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = i\hbar \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \delta(t - t_0) \quad (13.12)$$

In der Tat, für $t > t_0$ erhalten wir erneut die Gleichung (13.8). Für den Fall $t_0 \rightarrow t+0$ erhält man auf der linken Seite von (13.12) lediglich den Term $\partial\Theta(t - t_0)/\partial t$, welches mit der rechten Seite übereinstimmt. Anders ausgedrückt; Der Propagator ist eine Lösung der Schrödingergleichung mit der Anfangsbedingung $\delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x})$. Die zentrale Aufgabe ist es somit diese Übergangsamplituden (Propagator) zu berechnen. Dem aufmerksamen Leser mag eventuell aufgefallen sein, dass der Propagator, der (retardierten) Greenschen Funktion einer zeitabhängigen Wellenfunktion entspricht.

Bemerkung: Als Erinnerung: Sei \hat{L} ein linearer Differentialoperator, dann sind Greensche Funktionen Lösungen der Gleichung $\hat{L}G_\psi = -\delta(\mathbf{y} - \mathbf{x})$. Diese sind dann Greensche Funktionen der Gleichung $\hat{L}\psi = 0$.

Greensche Funktion der Schrödinger Gleichung: Die Greensche Funktion der zeitabhängigen Schrödingergleichung lautet

$$G^R(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t - t_0) K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) \quad (13.13)$$

und genügt der Gleichung

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{y}, \partial\mathbf{y}, t) \right] G^R(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \delta(t - t_0). \quad (13.14)$$

Der Propagator $K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0)$ entspricht dem Kernel des Schrödinger Differentialoperators.

An dieser Stelle ist es angebracht zu erläutern, dass die Zeitentwicklung eindeutig durch den Propagator $K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0)$ bestimmt wird, wenn die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t_0)$ zur Zeit t_0 bekannt ist. In diesem Sinne ist Schrödingers Wellenmechanik eine komplett kausale Theorie. Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion in einem Potential ist deterministisch, wie man es aus der klassischen Physik erwarten würde, *sofern* das System nicht durch eine Messung oder anderen externen Einflüssen gestört wird.

⁴Dies ist auch ersichtlich wenn man (13.3) betrachtet. Für $t = t_0$ habe man $\hat{U}(t_0, t_0) = 1$ und da die Eigenfunktionen \mathbf{x} und \mathbf{y} orthonormierte Basis Zustände sind, folgt aufgrund von $\langle \mathbf{y} | \mathbf{x} \rangle = \delta^3(\mathbf{y} - \mathbf{x})$ unsere Bedingung an den Propagator.

Bemerkung: Integriert man den Propagator $K(\mathbf{y}, t, \mathbf{x}, t_0 = 0)$ für $\mathbf{y} = \mathbf{x}$ im Raum

$$\begin{aligned} J(t) &= \int d^3x K(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}, 0) = \int d^3x \sum_n |\langle \mathbf{x} | E_n \rangle|^2 \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \\ &= \sum_n \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (13.15)$$

erhält man eine Summe über die möglichen Energiezustände, ähnlich wie die Zustandssumme in der Statistischen Mechanik. Setzt man t analytisch fort und definiert t als rein imaginär, dann ist $\beta = it/\hbar$ reell und positiv und $J(t)$ entspricht genau der Zustandssumme $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$. Aufgrund dessen sind einige Methoden bei der Untersuchung von Propagatoren in der Quantenmechanik auch hilfreich in der statistischen Mechanik.

13.1.1 Propagator für freies Teilchen im Ortsraum

Betrachte ein freies Teilchen mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}_0 = \mathbf{p}^2/2m$. Die Hamiltonfunktion ist nicht diagonal im Ortsraum aber im Impulsraum und es ist somit angebracht, das Problem im Impulsraum zu lösen. Der Propagator lautet dort

$$\begin{aligned} K_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0 = 0) &= \langle \mathbf{y} | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) | \mathbf{x} \rangle = \int d^3p d^3p' \langle \mathbf{y} | \mathbf{p}' \rangle \langle \mathbf{p}' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{x} \rangle \\ &= \int d^3p \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}^2 t}{2m\hbar}\right) \langle \mathbf{y} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{x} \rangle \end{aligned} \quad (13.16)$$

wo wir im letzten Schritt verwendet haben, dass die Impulseigenfunktionen orthogonal zueinander stehen und somit folgendes folgt:

$$\langle \mathbf{p}' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) | \mathbf{p} \rangle = \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}^2 t}{2m\hbar}\right) \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}^2 t}{2m\hbar}\right) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (13.17)$$

Bekannterweise entspricht $\langle \mathbf{y} | \mathbf{p} \rangle = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{y})$ einer ebenen Welle⁵:

$$\langle \mathbf{y} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{y}\right) \quad (13.18)$$

und mit

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{x} \rangle = \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right), \quad (13.19)$$

folgt für den Propagator:

$$\begin{aligned} K_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0 = 0) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}^2 t}{2m\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{y}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}) - \frac{\mathbf{p}^2 t}{2m}\right)\right]. \end{aligned} \quad (13.20)$$

Mit einer Substitution $\alpha = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ und einer quadratischen Ergänzung des Exponenten

$$\mathbf{p} \cdot \alpha - \frac{\mathbf{p}^2 t}{2m} = \frac{m}{2t} \alpha^2 - \left(\mathbf{p} - \frac{m}{t} \alpha\right)^2 \frac{t}{2m}, \quad (13.21)$$

⁵Es entspricht der Fourier Transformation der Delta Funktion.

folgt weiterhin:

$$K_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0 = 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{im\alpha^2}{2t\hbar}\right) \int_{\mathbb{R}^3} d^3q \exp\left(-\frac{it\mathbf{q}^2}{2m\hbar}\right), \quad (13.22)$$

wo wir im Klammerausdruck des Exponenten eine Substitution $\mathbf{q} = \mathbf{p} - m\alpha/t$ vorgenommen haben. Diese Integral ist im unendlichen nicht wohldefiniert. Mithilfe von

$$\mathbf{q} \rightarrow (1 - i\varepsilon)\mathbf{q}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int d^3q \exp(-a\mathbf{q}^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{für } \operatorname{Re} a > 0 \quad (13.23)$$

lässt es sich jedoch *regularisieren* und wir erhalten schlussendlich folgenden Propagator für das freie Teilchen:

$$K_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0 = 0) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{im(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}{2\hbar t}\right) \quad (13.24)$$

Bemerkung: Die allgemeine Form des Propagators eines freien Teilchen in d -Dimensionen lautet:

$$K(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t - t_0)}\right)^{d/2} \exp\left(\frac{im(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}{2\hbar t}\right) \Theta(t - t_0) \quad (13.25)$$

Der freie Propagator hängt somit lediglich von der Differenz seiner Argumente ab. Das gleiche Resultat bekommt man auch wenn man die freie Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}), \quad \Delta = \sum_{i=1}^d \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (13.26)$$

ausgehend von der speziellen Anfangsbedingung

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}) = \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (13.27)$$

löst. Die Wellenfunktion zur Zeit t in Impulsdarstellung erhält man dann mithilfe von

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) = \tilde{\psi}(\mathbf{p}, 0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right). \quad (13.28)$$

und im Ortsraum als die Fourier-Rücktransformation

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^d p \tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}\right) \quad (13.29)$$

Der Exponent enthält genau die Wirkung der klassischen Trajektorie $\mathbf{x}(t')$ der sich das Teilchen in der Zeit t von \mathbf{y} nach \mathbf{x} bewegt. Dazu erinnere man sich an die klassische Wirkung eines freien Teilchens:

$$S(\mathbf{x}(t)) = \int_{t_0}^t dt \mathcal{L}(\mathbf{x}(t), \dot{\mathbf{x}}(t)), \quad (13.30)$$

wobei $\mathcal{L} = T - V$ die Lagrangefunktion ist, die in unserem Fall nicht von der Zeit abhängen soll. Die Wirkung ist ein Funktional und ordnet somit jeder Funktion $\mathbf{x}(t)$ eine Zahl zu. Da wir ein freies Teilchen betrachten ($V = 0$), entspricht die Lagrange Funktion der kinetischen Energie $\mathcal{L} = m\dot{\mathbf{x}}(t)^2/2$. Wie beim Propagator setzen wir $t_0 = 0$ und wir erhalten folgende klassische Wirkung für ein freies Teilchen:

$$S_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0 = 0) = \int_0^t dt' \frac{m}{2} (\dot{\mathbf{x}}(t'))^2 = \frac{m}{2t} (\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 \quad \text{mit} \quad \mathbf{v} = \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta t} = \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2}{t^2}, \quad (13.31)$$

wo wir im zweiten Schritt verwendet haben, dass die Geschwindigkeit eines freien Teilchens konstant ist. Man erkennt somit, dass der Propagator des freien Teilchens proportional zur klassischen Wirkung ist

$$K_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0) \sim \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_0(\mathbf{y}, t; \mathbf{x}, t_0)\right]. \quad (13.32)$$

13.2 Feynman'sche Pfadintegrale

Ohne Verlust der Allgemeinheit wollen wir in diesem Abschnitt uns auf eindimensionalen Probleme beschränken. Wenn das System nicht mehr durch eine lineare Bewegungsgleichung für Ort und Impuls beschrieben werden kann, dann ist der Propagator nicht mehr direkt proportional zur klassischen Wirkung $\exp(iS/\hbar)$. In solch einem Fall wird der Propagator durch das Feynman'sche Pfadintegral gegeben. Dort integriert man über alle möglichen Pfade die ein Teilchen zwischen zwei Punkten x und y in Raum und Zeit nehmen kann (siehe Graphik (13.2)) und gewichtet diese Pfade dabei mit einem Phasenfaktor, welcher proportional zur Exponentialfunktion des durch das mit dem Faktor i/\hbar multiplizierten resultierendem Wirkungsfunktional der klassischen Mechanik. Anders ausgedrückt, die Wahrscheinlichkeit $P(y, x)$ um vom Punkt x zur Zeit t_0 zum Punkt y zur Zeit t zu gelangen, ist durch das Quadrat $P(y, x) = |K(y, t; x, t_0)|^2$ des Propagators gegeben. Dieser Propagator ist dann die Summe dem einzelnen Beitrage von $\chi[w(t)]$ jedes klassisch möglichen Pfades w von x zu y ⁶:

$$K(y, t, x, t_0) = \sum_{\text{Wege } w \text{ zwischen } x \text{ und } y} \chi[w(t)]. \quad (13.33)$$

Der Beitrag eines spezifischen Weges w hat eine Phase proportional zur klassischen Wirkung S

$$\chi[w(t)] = a \exp\left(\frac{i}{\hbar} S[w(t)]\right), \quad a = \text{const} \quad (13.34)$$

Der nächste Schritt wird nun sein abzuklären was genau mit der Summe über alle Wege W gemeint ist und wie man mathematisch korrekt die einzelnen Beiträge der Wege miteinbeziehen kann.

Dazu teilt man das gesamte Zeitintervall $[t_0, t]$ in N Abschnitte mit der Länge $\epsilon = \Delta t = (t - t_0)/N$. Verwendet man die Kompositionseigenschaft des Propagators dann lässt sich der Propagator für die zwei Endpunkte x_N zur Zeit t_N und Anfangspunkt x_0 zur Zeit t_0 folgendermassen zerlegen

$$K(x_N, t_N; x_0, t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 K(x_N, t_N; x_{N-1}, t_{N-1}) \cdots K(x_1, t_1; x_0, t_0). \quad (13.35)$$

Man integriert hier nicht über die zwei Endpunkte x_N und x_0 da diese fix sind. Die genau Form der einzelnen diskreten Propagatoren ist uns nicht bekannt. Man weiss jedoch, dass im Fall von $\epsilon \rightarrow 0$ ⁷ die kinetische Energie in der Wirkung S im Vergleich zu \hbar so gross womit man bis auf den klassischen Weg zwischen x_k und x_{k+1} alle anderen Wege ignorieren kann. Um die klassische Wirkung im Grenzwert $\epsilon \rightarrow 0$ zu erhalten verwendet man eine geradlinige Näherung zwischen den Wegen $(x_0, x_1), (x_1, x_2), \dots (x_{N-1}, x_N)$. Man setzt somit folgenden diskreten Ausdruck für die gesamte Wirkung an:

$$S_\epsilon = \sum_{k=1}^N \epsilon \left[\frac{m}{2} \left[\frac{x_k - x_{k-1}}{\epsilon} \right]^2 - V \left(\frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right) \right] \quad (13.36)$$

⁶Solch eine Inteferenzbedingung folgt direkt auch aus dem Superpositionsprinzip (zum Beispiel des Doppelspaltes).

⁷Es soll angemerkt sein, dass dies äquivalent zum Grenzwert $N \rightarrow \infty$ ist.

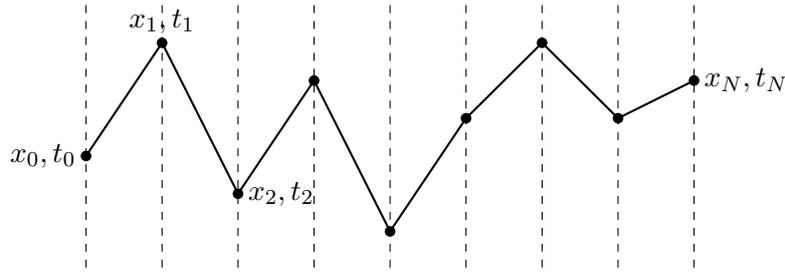


Abbildung 13.1: Die Zerlegung eines klassischen Pfades in N äquidistante Abschnitte der Länge ϵ .

und der Propagator zwischen zwei benachbarten Punkten muss somit folgendem Ausdruck entsprechen:

$$K(x_k, t_k; x_{k-1}, t_{k-1}) = \left[\frac{1}{c(\epsilon)} \right] \exp \left[\frac{i\epsilon}{\hbar} \left(\frac{m(x_k - x_{k-1})^2}{2\epsilon^2} - V \left(\frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right) \right) \right] \quad (13.37)$$

wo wir eine Normalisierungskonstante $1/c(\epsilon)$ eingeführt haben um sicherzustellen, dass der Propagator auf eins normiert ist (da es ja nichts anders ist als eine Wahrscheinlichkeitsamplitude ist). Es kann gezeigt werden, dass solch eine Normierungskonstante unabhängig vom Potential $V(x)$ ist und man somit den bereits im freien Propagator auftauchenden Normierungskonstante verwenden kann. Somit gelte

$$\frac{1}{c(\epsilon)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon}} \quad (13.38)$$

Bemerkung: Die Normalisierungskonstante kann auch direkt aus der Eigenschaft

$$K(x_{k+1}, t_k, x_k, t_k) = \delta(x_{k+1} - x_k) \quad (13.39)$$

entnommen werden, indem man bemerkt, dass eine der Grenzwertdarstellungen der Delta-Funktion folgender Ausdruck ist:

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\alpha \pi i} \exp \left(\frac{i x^2}{\alpha} \right). \quad (13.40)$$

Fügt man den Ausdruck (13.37) in die Kompositionsgleichung (13.35), erhält man:

$$K(x_N, t_N; x_0, t_0) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{c(\epsilon)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_{N-1}}{c(\epsilon)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_{N-2}}{c(\epsilon)} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_1}{c(\epsilon)} \times \exp \left[\frac{i\epsilon}{\hbar} \sum_{k=1}^N \left(\frac{m(x_k - x_{k-1})^2}{2\epsilon^2} - V \left(\frac{x_k + x_{k-1}}{2} \right) \right) \right] \quad (13.41)$$

Im Exponent taucht eine Riemannsche Summe eines Integrals auf, welches sich in unserem Fall als die klassische Wirkung

$$S(x, t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} S_\epsilon = \int_{t_0}^t dt \mathcal{L}(x(t), \dot{x}(t)) \quad (13.42)$$

mit einem Vorfaktor i/\hbar , erweist.

Bemerkung: Man erinnert sich, dass das Riemann-Integral über eine Funktion $f(x)$ definiert ist als der Grenzwert der Riemann Summe

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\eta \sum_i f(x_i) \right], \quad (13.43)$$

wobei das Mass η durch die Länge eines Intervalls gegeben ist.

Man wird somit zu folgendem Ausdruck für das Pfadintegral geführt (Indem wir (x_N, t_N) mit (y, t) und (x_0, t_0) mit (x, t_0) identifizieren).

Feynman'sches Pfadintegral: Der Propagator hat folgende Pfadintegraldarstellung:

$$K(y, t; x, t_0) = \int_{x(t_0)=x}^{x(t)=y} \mathcal{D}[x(t)] \exp\left(\frac{i}{\hbar} S[x(t), \dot{x}(t)]\right), \quad (13.44)$$

worin die einzelnen Wege mit verschiedenen komplexen Phasenfaktoren gewichtet werden. Das Integral über das formale Mass $\mathcal{D}x$ entspricht dem Integraloperator

$$\int_{x=x_0}^{y=x_N} \mathcal{D}[x(t)] = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{N/2} \int dx_{N-1} \int dx_{N-2} \cdots \int dx_1. \quad (13.45)$$

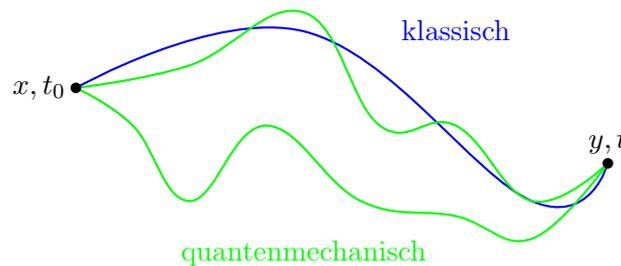


Abbildung 13.2: Graphische Darstellung des Pfadintegrals: Die Propagation des Teilchens von x, t_0 nach y, t nimmt in der Quantenmechanik alle möglichen Pfade und überlagert sich dabei kohärent (grün). Klassisch wird nur der Weg mit extremaler Wirkung (blau) genommen.

Bemerkung: Der im Exponent stehende Term $\phi[w(t)] = \frac{i}{\hbar} S[w(t)]$ ist ein Funktional, welches der Funktion $w(t)$ eine reelle Zahl zuordnet, und man nennt

$$\int \mathcal{D}x(t) F[x(t)] \quad (13.46)$$

ein *Funktionalintegral*, eine Umkehrung der Funktionalableitung $\delta F[w(t)]/\delta w(t)$.

13.2.1 Äquivalenz zur Wellenmechanik

Zuletzt wollen wir in diesem Kapitel zeigen, dass Feynman's Formulierung der Quantenmechanik genau mit der Schrödinger Wellenmechanik übereinstimmt. Dazu führt man den Propagator

schrittweise aus

$$\begin{aligned} K(y, t; x, t_0) &= \int dx_{N-1} \langle x_N, t_N | x_{N-1}, t_{N-1} \rangle \langle x_{N-1}, t_{N-1} | x_0, t_0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_{N-1}}{c(\epsilon)} \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{(y - x_{N-1})^2}{\epsilon} - \frac{i\epsilon}{\hbar} V \left(\frac{y + x_{N-1}}{2} \right) \right] K(x_{N-1}, t - \epsilon, x, t_0) \end{aligned} \quad (13.47)$$

Dies ist eine Integralgleichung, welche in dieser Form schwierig zu lösen ist. Wir entwickeln im Parameter $(y - x_{N-1})$, was a priori kein kleiner Parameter ist, da x_{N-1} von $-\infty$ bis $+\infty$ läuft. Da der Parameter jedoch nur in der Exponentialfunktion vorkommt und die Exponentialfunktion einen endlichen Konvergenzradius besitzt, ist so eine Annäherung erlaubt (Im Grenzwert $\epsilon \rightarrow 0$, hat das Integral aufgrund von (13.40) einen grossen Beitrag lediglich bei $\xi = x_N - x_{N-1} = 0$ (i.e. $x_{N-1} = y - \xi$). In diesem Grenzwert gelte

$$\epsilon \rightarrow 0, \xi \rightarrow 0 : K(y, t; x, t_0) = K(x_{N-1}, t - \epsilon, x, t_0) \quad (13.48)$$

und wir entwickeln somit auch $K(y, t; x, t_0)$ und $\exp(-iV\epsilon/\hbar)$ in ϵ :

$$\begin{aligned} K(y, t; x, t_0) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} K(y, t; x, t_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{c(\epsilon)} \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{\xi^2}{\epsilon} \right] \left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} V(y) + \dots \right) \\ &\quad \times \left(1 + \xi \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \dots \right) K(y, t; x, t_0). \end{aligned} \quad (13.49)$$

In nullter Ordnung ξ hat man die Bedingung

$$K(y, t; x, t_0) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} K(y, t; x, t_0) = \left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar} V(y) \right) \frac{1}{c(\epsilon)} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{\xi^2}{\epsilon} \right] d\xi K(y, t; x, t_0). \quad (13.50)$$

Damit beide Seiten dann im Grenzwert $\epsilon \rightarrow 0$ übereinstimmen muss für die Normierungskonstante folgendes gelten:

$$c(\epsilon) = \left(\frac{2\pi i \hbar \epsilon}{m} \right)^{1/2}, \quad (13.51)$$

wo wir für das Integral (13.40) verwendet haben. Dieses Verfahren um die Konstante $c(\epsilon)$ zu erhalten kann man auch bei schwierigen Problem einsetzen. Die Konstante $c(\epsilon)$ muss immer so gewählt werden, dass die Gleichung in nullter Ordnung ϵ übereinstimmt, da sonst für $\epsilon \rightarrow 0$ im ursprünglichen Pfadintegral kein Grenzwert des Integrals existiert. In erster Ordnung ξ erhalten wir dann folgendes Integral:

$$\frac{1}{c(\epsilon)} \int_{-\infty}^{\infty} \xi \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{\xi^2}{\epsilon} \right] d\xi = 0 \quad (13.52)$$

und in zweiter Ordnung

$$\frac{1}{c(\epsilon)} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{\xi^2}{\epsilon} \right] = \frac{i\hbar\epsilon}{m}. \quad (13.53)$$

Bemerkung: Wir haben folgende allgemeine Gaussintegrale genutzt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-bx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{b}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-bx^2} = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-bx^2} = \frac{1}{2b} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad (13.54)$$

Für die Gleichung (13.49) folgt somit:

$$K(y, t; x, t_0) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} K(y, t; x, t_0) = K(y, t; x, t_0) - \frac{i}{\hbar} \epsilon V K(y, t; x, t_0) + \frac{i\hbar\epsilon}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} K(y, t; x, t_0). \quad (13.55)$$

Die obige Gleichung ist erfüllt, wenn in ϵ , der Propagator $K(y, t; x, t_0)$ folgender Differentialgleichung genügt:

$$\frac{\partial}{\partial t} K(y, t; x, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(y, t) \right] K(y, t; x, t_0). \quad (13.56)$$

Man kann leicht überprüfen, dass man auch die korrekte Randbedingung für den Propagator erhält:

$$\langle y | \frac{1}{c(\epsilon)} \exp \left[\left(\frac{im}{2\hbar} \right) \frac{\xi^2}{\epsilon} \right] | x \rangle \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \langle y | x \rangle = \delta(y - x). \quad (13.57)$$

Uns ist es somit gelungen eine komplett äquivalente Formulierung der Quantenmechanik durch Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperator zu formulieren. Diese Formulierung erweist sich als sehr nützlich wenn Zwangsbedingung existieren, z.B. Doppelspalt, Führung von Laser durch Kabel oder Coulomb-Eichung, da diese leichter als Wirkung implementiert werden können.

Elastische Streutheorie

In diesem Kapitel werden wir uns mit Streuprozessen beschäftigen. Solche Streuprozesse beschreiben die Veränderung eines kontinuierlichen Anfangszustand aufgrund der Wechselwirkung mit einem Potential, welches wir in diesem Kapitel als zeitunabhängig betrachten. Solche Streuexperimente sind von Bedeutung, da sie uns erlauben experimentelle Eigenschaften wie die Verteilung der Masse, Ladung und Potentielle Energie für Festkörper und Moleküle zu bestimmen.

Das auf den Streuer einfallende Teilchen wird entweder durch ein Wellenpaket oder eine ebene Welle beschrieben, da wir annehmen es sei zu frühen Zeiten weit weg vom streuenden Objekt. Das Ziel in der Streutheorie ist es herauszufinden wie die Wellenfunktion zu späteren Zeiten aussieht, insbesondere nach der Streuung am Potential.

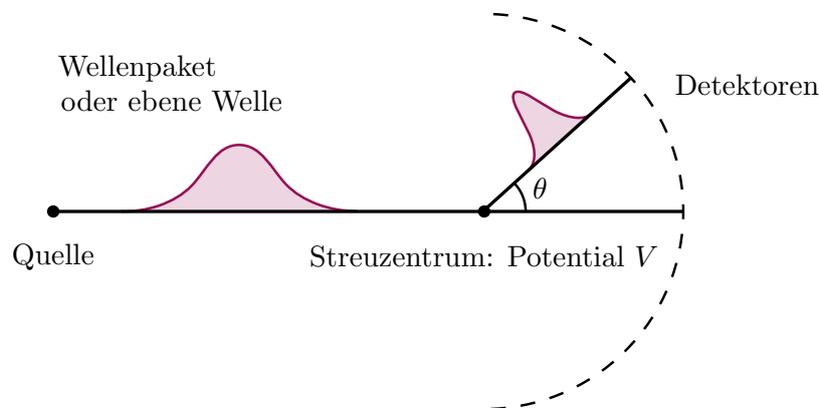


Abbildung 14.1: Der Aufbau eines Streuexperimentes.

Bemerkung: Für ein Wellenpaket würde man folgendes verwenden:

$$\phi(t_0, \mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (14.1)$$

wo das Wellenpaket um \mathbf{k}_0 konzentriert ist, d.h. $a(\mathbf{k})$ sei nur für Wellenzahlvektoren nahe bei \mathbf{k}_0 ungleich null. Die genaueren Details sollen uns nicht weiter beschäftigen, da wir ohnehin hauptsächlich ebene Wellen betrachten werden um die Mathematik etwas übersichtlicher zu gestalten. Man soll jedoch im Hinterkopf behalten, dass ebene Wellen, wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, unphysikalisch sind. Eine ausführliche Diskussion zu diesem Thema kann man

im Nolting in Abschnitt 9.1.2 nachlesen.

Üblicherweise würden wir analog wie in Kapitel 3 vorgehen und das Streuproblem mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung lösen. Das Streuproblem kann dann mithilfe einer geschickten Wahl an Anfangsbedingung/Randbedingungen mit der Schrödingergleichung gelöst werden. Für Streuprobleme erweist sich jedoch eine komplett äquivalente Form der Schrödingergleichung, die sogenannten Lippmann-Schwinger Gleichung, als besonders hilfreich.

14.1 Lippmann-Schwinger Gleichung

Unser Ziel ist es die Energie-Eigenwertgleichung

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (14.2)$$

für einen Streuprozess zu lösen. Wir setzen eine kontinuierliche Quelle und ein klassisch, zeitunabhängiges Potential voraus. Der ungestörte Hamiltonian \hat{H}_0 erfüllt die freie-Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (14.3)$$

und $|\phi\rangle$ sind somit ebene Wellen bzw. Wellenpakete. Da wir elastische Streuung voraussetzen, ist der Energieeigenwert in Gleichung (14.2) und (14.3) aufgrund der Energieerhaltung gleich. Nach dem Hellmann-Feynman Theorem verändern sich die Energieeigenwerte kontinuierlich wenn sich der Hamiltonian kontinuierlich verändert. Wir setzen demnach voraus, dass im Grenzwert $V \rightarrow 0$, mit E fest, die Eigenfunktionen ineinander übergehen, i.e $|\psi\rangle \rightarrow |\phi\rangle$. Es scheint demnach angebracht für $|\psi\rangle$ folgendes anzusetzen:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\psi\rangle. \quad (14.4)$$

Dieser Ausdruck ist jedoch bei den Energieeigenwerten E von \hat{H}_0 singularär und somit nicht wohldefiniert. Um dieses Problem zu umgehen, führt man einen komplexen Wert $\pm i\epsilon$ im Nenner ein und erhält die folgende *allgemeine Lippmann-Schwinger Gleichung*

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \hat{V} |\psi^\pm\rangle \quad (14.5)$$

Der Eigenwert E wird somit infinitesimal in die komplexe Ebene verschoben um einen wohldefinierten invertierbaren Operator $E - \hat{H}_0$ zu erhalten. Es soll jedoch angemerkt werden, dass $E = \hat{H}_0 \pm i\epsilon$ dann kein hermitescher Operator mehr ist und somit keine reellen Eigenwerte mehr besitzt.

Wie bereits angedeutet, ist die Lippmann-Schwinger Gleichung äquivalent zur Schrödingergleichung mit einer für das Streuproblem üblichen Randbedingung. Um die Anfangsbedingungen in die Lippmann-Schwinger Gleichung einzubetten, schreibt man diese in eine Integralgleichung um.

Das Potential und die Quelle befinden sich im Ortsraum. Es ist somit angebracht die Gleichung (14.5) von links mit $\langle \mathbf{x} |$ zu multiplizieren und die Vollständigkeitsrelation $\int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'| = \mathbb{1}$ einzufügen. Man erhält dann die Lippmann-Schwinger Integralgleichung:

Lippmann-Schwinger Integralgleichung: Eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung ist eine Lösung der Lippmann Schwinger Gleichung (14.5). Im Ortsraum nimmt diese Gleichung

folgende Form an

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle &= \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \int d^3 x' \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \right| \mathbf{x}' \right\rangle \langle \mathbf{x}' | V | \psi^\pm \rangle \\ &= \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \langle \mathbf{x}' | V | \psi^\pm \rangle,\end{aligned}\quad (14.6)$$

wo wir im zweiten Schritt die Green'sche Funktion im Fall des freien Teilchens eingefügt haben:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \mathbf{x} \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \right| \mathbf{x}' \right\rangle = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \quad \text{mit} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (14.7)$$

Der erste Beitrag auf der rechten Seite (14.6) ist die einlaufende Welle und der zweite Term ist der Streubeitrag. Die Lippmann-Schwinger Gleichung ist eine *Fredholm-Integralgleichung* zweiter Ordnung. Hier stellt $|\phi\rangle$ eine Lösung der kräftefreien Schrödinger Gleichung dar.

Beweis: Wir wollen den Ausdruck (14.7) beweisen. Da der Hamiltonoperator \hat{H}_0 am einfachsten in der Impulsbasis evaluiert wird, fügt man die Vollständigkeitsrelation der Zustände $|\mathbf{p}\rangle$ ein:

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 p' d^3 p'' \langle \mathbf{x} | \mathbf{p}' \rangle \left\langle \mathbf{p}' \left| \frac{1}{E - \hat{H}_0 \pm i\epsilon} \right| \mathbf{p}'' \right\rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{x}' \rangle. \quad (14.8)$$

Wirkt man mit $\hat{H}_0 = \mathbf{p}'^2/2m$ auf $\langle \mathbf{p}' |$:

$$\left\langle \mathbf{p}' \left| \frac{1}{E - (\mathbf{p}'^2/2m) \pm i\epsilon} \right| \mathbf{p}'' \right\rangle = \frac{\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')}{E - (\mathbf{p}'^2/2m) \pm i\epsilon} \quad (14.9)$$

und verwendet weiterhin

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{p}' \rangle = \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{x}' \rangle = \frac{e^{-i\mathbf{p}'' \cdot \mathbf{x}'}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \quad (14.10)$$

folgt für (14.8):

$$G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{i\mathbf{p}' \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{x}')}}{E - \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \pm i\epsilon}. \quad (14.11)$$

Mit $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2/2m$, $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{q}$ und $k = |\mathbf{k}|$, $q = |\mathbf{q}|$ folgt:

$$\begin{aligned}G_\pm(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q \frac{e^{iq \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{x}')}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty q^2 dq \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{+1}^{-1} d\cos(\theta) \frac{e^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|\cos(\theta)}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon} \\ &= -\frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{i|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \int_{-\infty}^\infty q dq \left[\frac{e^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} - e^{-iq|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{q^2 - k^2 \mp i\epsilon} \right]\end{aligned}\quad (14.12)$$

wo wir im letzten Schritt verwendet haben, dass $\int_0^\infty dq \rightarrow \int_{-\infty}^\infty dq$, da der gesamte Ausdruck im Integral gerade ist. Das verbleibende Integral löst man am besten mithilfe eines komplexen Konturintegral unter Verwendung des Residuensatz

$$\oint f(z) dz = 2\pi i \sum_j R(z_j). \quad (14.13)$$

Als geschlossenen Weg wählen wir die reelle Achse $\text{Re}(q)$ und dann den geschlossenen Halbkreis in der oberen oder unteren Ebene. Der Integrand besitzt somit zwei Terme welche Pole in der komplexen q -Ebene aufweisen. Wir haben Pole bei:

$$G_+ : q^2 - k^2 - i\epsilon = 0 \quad \Rightarrow \quad q_1 = +k + i\epsilon, \quad q_2 = -k - i\epsilon \quad (14.14)$$

$$G_- : q^2 - k^2 + i\epsilon = 0 \quad \Rightarrow \quad q_3 = +k - i\epsilon, \quad q_4 = -k + i\epsilon \quad (14.15)$$

Für den zweiten Term

$$\frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{i|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \int_{-\infty}^{\infty} q \, dq \frac{e^{-iq|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{k^2 - q^2 \pm i\epsilon} \quad (14.16)$$

schliesst man das Konturintegral in der unteren Ebene, da dann der Beitrag des Integral aufgrund von $\text{Im}(q) \rightarrow -\infty$, $\exp(-iq|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) = 0$ verschwindet. Um den Residuensatz nun anzuwenden,

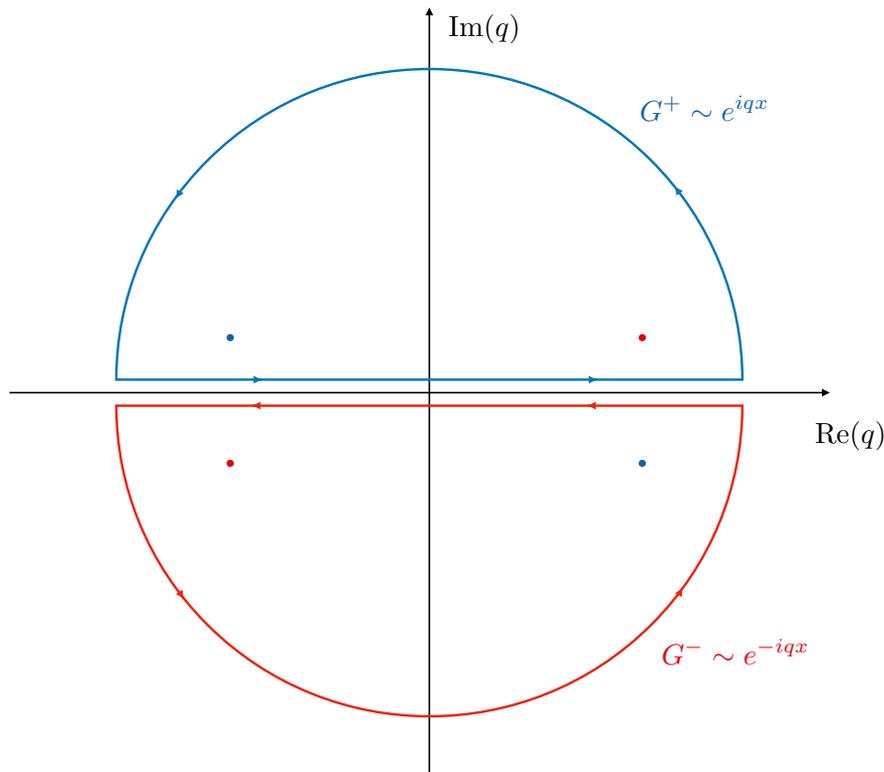


Abbildung 14.2: Das komplexe Linienintegral der zwei Exponentialterme in (14.12). Die roten (blauen) Punkte sollen die zwei Pole für die $+$ ($-$) Form der Green'schen Funktion $G_{\pm}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ darstellen. Da das Integral mit dem Faktor $\exp(\pm iq|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)$ entlang des Halbkreises für grosse $\text{Im}(q)$ verschwindet, erhält man lediglich einen Beitrag für das Integral über die reelle Achse.

muss man noch beachten, dass das Konturintegral im Gegenuhrzeigersinn verläuft und man somit ein weiteres Minuszeichen vor der Gleichung (14.13) hat. Im Grenzwert $\epsilon \rightarrow 0$ erhält man dann

$$(-)2\pi(\mp k) \frac{e^{-i(\mp k)|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}}{\mp 2k} = -\pi i e^{\pm ik|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \quad (14.17)$$

Der erste Term im Integral kann analog behandelt werden, indem man das Kurvenintegral in der obere Ebene schliesst. Dem Leser sei es überlassen zu überprüfen, dass man hier erneut das gleiche Resultat bekommt. \square

Bemerkung: In der Literatur wird die Lippmann-Schwinger-Integralgleichung oftmals direkt mithilfe der im Ortsraum auftretendem Streuproblem

$$(\nabla^2 + k) \psi(\mathbf{x}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \quad \text{mit} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (14.18)$$

motiviert. Man beobachte nämlich, dass wenn $\phi(\mathbf{x})$ eine Lösung der zugehörigen homogenen Differentialgleichung

$$(\nabla^2 + k) \phi(\mathbf{x}) = 0 \quad (14.19)$$

ist, dass jede Lösung der Integralgleichung

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 \mathbf{x}' G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') V(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{r}') \quad (14.20)$$

auch eine Lösung der Schrödingergleichung (14.18) ist, falls die Greensche Funktion die Gleichung

$$(\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (14.21)$$

erfüllt.

14.1.1 Lokales Potential

Wir betrachten nun *lokale* Potentiale $V(\mathbf{x})$, das heisst Potentiale welche diagonal in der Ortsdarstellung sind, z.B. Potentiale welche nur eine Funktion von \mathbf{x} sind. Genauer ist ein Potential V lokal, falls folgendes gelte:

$$\langle \mathbf{x}' | V | \mathbf{x}'' \rangle = V(\mathbf{x}') \delta^3(\mathbf{x}' - \mathbf{x}''). \quad (14.22)$$

Damit erhält man

$$\langle \mathbf{x}' | V | \psi^\pm \rangle = \int d^3 x'' \langle \mathbf{x}' | V | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \psi^\pm \rangle = V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle. \quad (14.23)$$

Die Integralgleichung (14.6) lässt sich dementsprechend wie folgt vereinfachen:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \phi \rangle - \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3 x' \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle \quad (14.24)$$

14.1.2 Endliche Potentiale, weit entfernt

Wie sich aus der Gleichung (14.24) herauslesen lassen kann, hängt der Beitrag der Streuung von der Stärke des Potentials in \mathbf{x}' ab, sowie vom Abstand \mathbf{x} . Wir betrachten nun Potentiale von endlicher Ausdehnung und nehmen an der Detektor (Beobachter) sei weit von der Probe entfernt. Dies bedeutet konkret, dass $|\mathbf{x}| \gg |\mathbf{x}'|$, welches in den meisten Fällen eine gute Annahme ist. Mit $r = |\mathbf{x}|$, $r' = |\mathbf{x}'|$ und $\alpha = \angle(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, erhält man für $r \gg r'$:

$$|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = \sqrt{r^2 - 2rr' \cos \alpha + r'^2} = r \left(1 - \frac{2r'}{r} \cos \alpha + \frac{r'^2}{r^2} \right)^{1/2} \simeq r - \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{x}'. \quad (14.25)$$

Definiert man den Wellenvektor $\mathbf{k}' = k\hat{\mathbf{x}}$ in \mathbf{x} -Richtung, und beschränkt sich auf elastische Streuung, dann erhält man mithilfe von $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$

$$e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \simeq e^{\pm ikr} e^{\mp ik' \cdot \mathbf{x}'}. \quad (14.26)$$

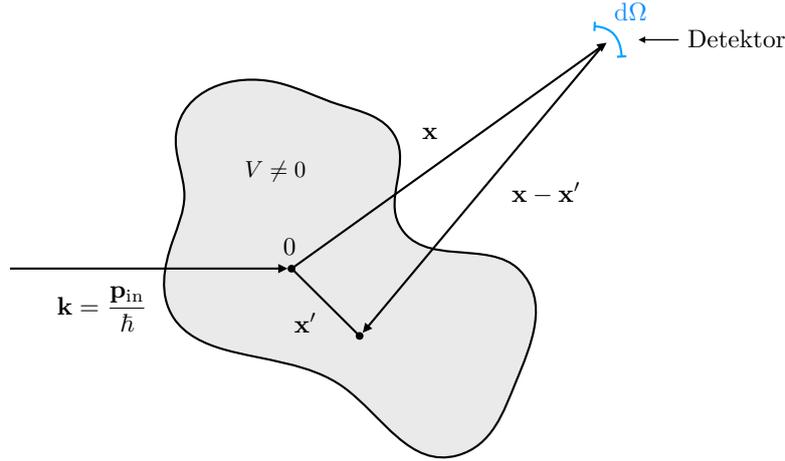


Abbildung 14.3: Illustration des Streuprozesses an einem Potential. Am Detektor wird die Wellenfunktion $\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle$ evaluiert.

für grosse r . Man habe weiterhin $1/|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \simeq 1/r$. Sei der Anfangszustand ein Eigenzustand von \hat{H}_0 , das heisst $|\phi\rangle = |\mathbf{k}\rangle$:

$$\langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (14.27)$$

erhält man für die gestreute Welle, mit $|\mathbf{x}'| \ll |\mathbf{x}|$:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^\pm \rangle = \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle - \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int d^3x' e^{\mp i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^\pm \rangle. \quad (14.28)$$

In beiden Fällen $|\psi^+\rangle$ und $|\psi^-\rangle$ hat man eine ebene Welle welche in Richtung der Probe propagiert. Für $|\psi^-\rangle$ hat man im zweiten Term eine einlaufende Kugelwelle, welche uns in einem Streuproblem nicht interessiert (entspricht nicht unseren Randbedingungen). $|\psi^+\rangle$ entspricht einer auslaufenden Kugelwelle und gibt uns den Beitrag zur Streulösung. Man erhält somit

$$\langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \right) \quad (14.29)$$

mit der **Streuamplitude**:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{1}{4\pi} (2\pi)^3 \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}}{(2\pi)^{3/2}} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \psi^+ \rangle. \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | V | \psi^+ \rangle \end{aligned} \quad (14.30)$$

Der Vektor \mathbf{k}' zeigt in die Richtung des 'Detektors'. Die resultierende Wellenfunktion $\langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle$ beim Detektor ist, wie sich aus Gleichung (14.29) herauslesen kann, eine Kombination einer ebenen Welle und einer Kugelwelle mit Amplitude $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$.

Um einen Zusammenhang mit einer messbaren Grösse zu etablieren, definiert man den **differentiellen Wirkungsquerschnitt**¹:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{\# \text{ gestreuter Teilchen in } d\Omega \text{ pro Zeitintervall}}{\# \text{ einlaufender Teilchen pro Zeit und Fläche}} = \frac{r^2 d\Omega |\mathbf{j}_{\text{out}}|}{|\mathbf{j}_{\text{in}}|} \quad (14.31)$$

¹besitzt die Dimension einer Fläche [Fläche pro Raumwinkel].

wo $d\Omega$ als infinitesimaler Raumwinkel und σ als Wirkungsquerschnitt aufgefasst werden kann. Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich dann wie folgt mit der Streuamplitude $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ in Verbindung bringen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2. \quad (14.32)$$

Der totale Wirkungsquerschnitt erhält man dann mithilfe einer Integration über alle Raumrichtungen (i.e über die die Einheitsphäre)

$$\sigma = \int d\Omega |f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2. \quad (14.33)$$

14.2 Born'sche Näherung

Um die Streuamplitude $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ analytisch zu lösen muss man das Matrixelement $\langle \mathbf{k}' | V | \psi^+ \rangle$ berechnen können. Dies ist oftmals nicht möglich da man $|\psi^+ \rangle$ nicht kennt. An diesem Punkt ist es sinnvoll ein Näherungsschema einzusetzen. Dazu ist es sinnvoll einen weiteren Operator, den *Streuoperator* T zu definieren, welcher folgender Gleichung genügen soll:

$$\hat{V} |\psi^+ \rangle = \hat{T} |\phi \rangle \quad (14.34)$$

womit sich das in der Streuamplitude vorkommende Matrixelement folgendermassen umschreiben lässt

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{V} |\psi^+ \rangle = \langle \mathbf{k}' | \hat{T} |\mathbf{k} \rangle \quad (14.35)$$

Um die explizite Form des Streuoperators zu bekommen, multipliziert man die Lippmann-Schwinger Gleichung (14.5) von links mit \hat{V} und erhält (wir wählen hier nur die sinnvolle Lösung $|\psi^+ \rangle$):

$$\hat{V} |\psi^+ \rangle = T |\phi \rangle = \hat{V} |\phi \rangle + \hat{V} \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} T |\phi \rangle \quad (14.36)$$

Da dies für alle $|\phi \rangle$ gelte, erhalten wir Operator Gleichung

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} G_+ \hat{T} \quad (14.37)$$

für den Streuoperator. Für den Fall eines schwachen Potentials (V ist gegenüber \hat{H}_0 parametrisch

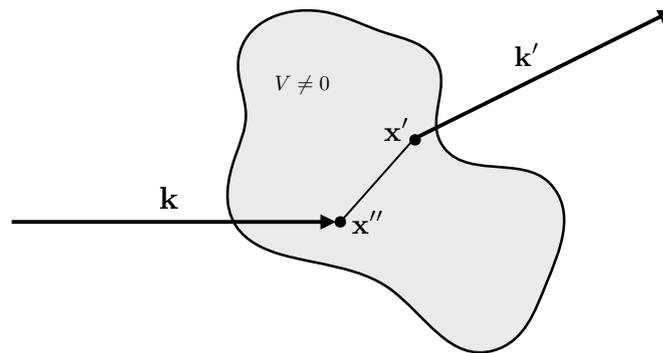


Abbildung 14.4: Physikalische Interpretation des Born'schen Term $f^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$

klein, und es gelte $V^2 \ll V$) lässt sich die obige Gleichung iterativ lösen. In der ersten *Born-Näherung* setzt man $\hat{T} \sim \hat{V}$, was gleichbedeutend mit der Aussage ist, dass wir den gestreuten Teil durch den ungestreuten Teil wie folgt approximieren können:

$$\langle \mathbf{x} | \psi^+ \rangle \simeq \langle \mathbf{x} | \phi \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (14.38)$$

Die *erste Bornsche Näherung*² der Streulösung lautet dann

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{x} | \psi \rangle^{(1)} &= \langle \mathbf{x} | \phi \rangle + \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \phi \rangle \\
 &= \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}} - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'}}{(2\pi)^{3/2}} V(\mathbf{x}') e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3x' V(\mathbf{x}') e^{-i\mathbf{x}' \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \right).
 \end{aligned} \tag{14.39}$$

Ein Vergleich mit Gleichung (14.29) liefert uns folgende Streuamplitude (sogenannte Born Amplitude) in erster Ordnung:

$$f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \tag{14.40}$$

und ist abgesehen von einem Vorfaktor, lediglich die drei-dimensionale Fourier Transformation des Potentials V mit $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

14.2.1 Born-Näherung für rotationssymmetrische Potentiale

Betrachtet man rotationssymmetrische Potentiale $V(\mathbf{x}) = V(r)$, dann ist die Streuamplitude in der ersten Born'schen Näherung $f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ eine Funktion von $q \equiv |\mathbf{q}|$. Mithilfe von $\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}' = qr \cos(\alpha)$ und einer Integration über Kugelkoordinaten folgt für Gleichung (14.40):

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\theta) &= -\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\alpha \sin(\alpha) e^{iqr \cos(\alpha)} V(r) \\
 &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty r V(r) \sin(qr) dr,
 \end{aligned} \tag{14.41}$$

wo wir im zweiten Schritt eine Substitution $z = \cos(\alpha)$ verwendet haben um das Integral über den Winkelanteil α zu lösen.

Um den Streuwinkel θ zu bestimmen, quadriert man den den Ausdruck $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ und verwendet die Impulserhaltung bei elastischen Prozessen, d.h. $k = k'$

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\theta) = 2k^2(1 - \cos(\theta)) \tag{14.42}$$

Löst man diesen Ausdruck nach q auf, erhält man folgende Beziehung zwischen den Beträgen der Wellenzahlvektoren und dem Streuwinkel:

$$q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{14.43}$$

Dieser Ausdruck lässt sich in die Gleichung (14.41) einsetzen um die explizite Abhängigkeit des Streuwinkels zu gewinnen.

Wir wollen die Streuamplitude in erster Born'schen Näherung nun an zwei rotationssymmetrischen Potentialen berechnen.

²Oftmals einfach Born'sche Näherung genannt

14.2.2 Beispiele

- **Yukawa-Potential:** beschreibt Nukleon-Wechselwirkung im Atomkern, ist also relevant z.B. für Neutronenstreuung. Das Yukawa Potential lautet

$$V(r) = \frac{U_0 e^{-\mu r}}{\mu r} \quad (14.44)$$

wobei $1/\mu$ die Reichweite der Interaktion ist. Dies ist rotationssymmetrisch, und wir erhalten aus (14.41) folgende Streuamplitude:

$$f^{(1)}(\theta) = -\left(\frac{2mU_0}{\mu\hbar^2}\right) \frac{1}{q^2 + \mu^2} \quad \text{mit} \quad q^2 = 4k^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = 2k^2(1 - \cos\theta). \quad (14.45)$$

Die Streuamplitude hat wieder eine einfache Winkelabhängigkeit. Der messbare Querschnitt lautet dann

$$\left.\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right|_{\text{Yukawa}} \simeq \left(\frac{2mU_0}{\mu\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{(2k^2(1 - \cos\theta) + \mu^2)^2}. \quad (14.46)$$

Aufgrund des Faktors μ ist der obige Ausdruck auch für $\theta = 0$ regularisiert.

- **Coulomb-Potential:** erhält man aus dem Grenzfall $\mu \rightarrow 0$ des Yukawa-Potentials unter der Annahme, dass das Verhältnis U_0/μ konstant bleibt. Man kann somit folgendes ansetzen:

$$\frac{U_0}{\mu} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{fest} \quad (14.47)$$

und man erhält folgenden Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\left.\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right|_{\text{Coulomb}} \simeq \frac{(2m)^2}{\hbar^4} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{16k^4 \sin^4\theta/2}. \quad (14.48)$$

Verwendet man weiterhin

$$\hbar k = |\mathbf{p}|, \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (14.49)$$

erhält man:

$$\left.\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right|_{\text{Coulomb}} \simeq \frac{1}{16E^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\theta/2} \quad (14.50)$$

was dem differentiellen Wirkungsquerschnitt der Rutherford-Streuung entspricht. Der Nenner ist bei Integration über $d\Omega$ aber divergent und man erhält einen unendlichen totalen Querschnitt. Die Streuapproximation ist hier also nicht streng gültig, nur bei hinreichend grossen Winkeln ist die Born'sche Näherung anwendbar. Bei kleinen Winkeln ist man nicht nahe am Streuzentrum, und spürt die grosse/unendliche Reichweite des Coulomb-Potentials.

14.2.3 Korrekturen höherer Ordnung zur Born-Näherung

Fügt man die erste Born'sche Näherung $\hat{T} \sim \hat{V}$ in die rechte Seite der Gleichung (14.37) ein, erhält man die *zweite Born'sche Näherung*:

$$\hat{T} = V + V \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} V \quad (14.51)$$

Dieses Iterationsverfahren lässt sich weiterführen bis man die folgende Reihenentwicklung erhält:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= V + VG_+V + VG_+VG_+V + \dots \\ &= V + V \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} V + V \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} V \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i\epsilon} V + \dots \end{aligned} \quad (14.52)$$

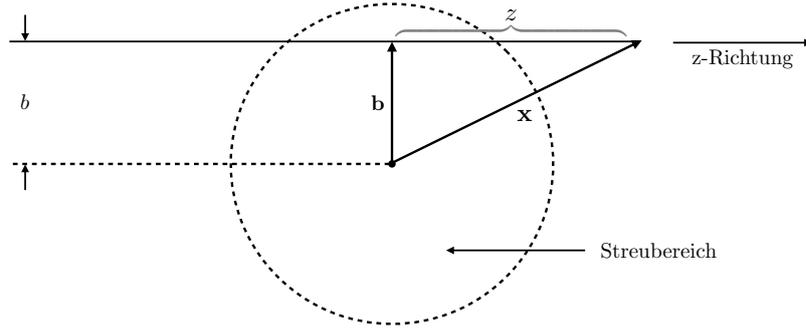


Abbildung 14.5: Schematische Darstellung der Streuung in der Eikonalen Näherung.

Diese unendliche Reihe konvergiert in den meisten Fällen und wird *Born-Reihe* genannt. Mithilfe von (14.52) und (14.35) lautet die exakte Streuamplitude demnach

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle \quad (14.53)$$

Kann man das Matrixelement $\langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle$ für den Streuoperator (14.52) berechnen, lässt sich die gestreute Welle $|\psi^+\rangle$ eindeutig bestimmen.

Bemerkung: Wir hatten bereits den Streuoperator in zweiter Born'schen Näherung in Gleichung (14.51) gesehen. Für unsere Streuamplitude in der zweiten Born'schen Näherung erhalten wir

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \simeq f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + f^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (14.54)$$

wo $f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ der Gleichung (14.40) entspricht und

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \langle \mathbf{k}' | V \frac{1}{E - H_0 + i\varepsilon} V | \mathbf{k} \rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} (2\pi)^3 \iint d^3x' d^3x'' \langle \mathbf{k}' | \mathbf{x}' \rangle V(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}' | \frac{1}{E - H_0 + i\varepsilon} | \mathbf{x}'' \rangle V(\mathbf{x}'') \langle \mathbf{x}'' | \mathbf{k} \rangle \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \iint d^3x' d^3x'' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\mathbf{x}') \left[\frac{2m}{\hbar^2} G_+(\mathbf{x}', \mathbf{x}'') \right] V(\mathbf{x}'') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}''}. \end{aligned} \quad (14.55)$$

Die Korrektur in zweiter Ordnung lässt sich wie folgt interpretieren: Die einfallende Welle wechselwirkt mit dem Potential am Ort \mathbf{x}'' und propagiert dann von \mathbf{x}'' zu \mathbf{x}' mit der Green'schen Funktion. Anschliessend, tritt eine zweite Wechselwirkung mit dem Potential am Ort \mathbf{x}' auf und die Welle streut dann in Richtung \mathbf{k}' weiter. Jede Potenz in V gibt also eine weitere Streuung. Wenn das Potential schwach ist, ist jede weitere Streuung unwahrscheinlich, und die (erste) Born'sche Näherung ist gut anwendbar.

14.3 Eikonale Näherung

Die Eikonale Näherung eignet sich im quasi-klassischem Limes, also im Fall von hoher Energie $E \gg V$ und kleinen de-Broglie Wellenlängen. In solch einem semi-klassischem Bereich kann das Potential V als quasi-konstant angesehen werden und es lässt sich das Pfadkonzept anwenden. Dementsprechend setzen wir für unsere gestreute Wellenfunktion folgenden Ansatz an:

$$\psi^+(\mathbf{x}) \sim e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x})}. \quad (14.56)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein, erhalten wir die Hamilton-Jacobi Gleichung für die Variable S

$$\frac{(\nabla S(\mathbf{x}))^2}{2m} + V(\mathbf{x}) = E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (14.57)$$

Um die Wirkung S zu berechnen, verwenden wir eine weitere Näherung, indem wir annehmen, dass die klassische Trajektorie einer Geraden entspricht. In einem Bereich von kleinen Ablenkungen und hohen Energien erweist sich solch eine Näherung als angebracht. Ähnlich wie in der Abbildung (14.5) soll die klassische Trajektorie entlang der z -Achse zeigen. Integriert man den Ausdruck (14.57) und entnimmt aus der Graphik dass $|\mathbf{x}| = \sqrt{b^2 + z^2}$ erhält man

$$\frac{S(z)}{\hbar} = \int_{-\infty}^z \left[k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(\sqrt{b^2 + z'^2}) \right]^{1/2} dz' + \text{const.} \quad (14.58)$$

Die Konstante wird so gewählt, dass

$$\frac{S}{\hbar} \rightarrow kz \quad \text{für} \quad V \rightarrow 0 \quad (14.59)$$

um zu gewährleisten, dass man wieder im Grenzwert $V \rightarrow 0$, die ebenen Wellen (14.56) erhält. Man hat somit

$$\begin{aligned} \frac{S(z)}{\hbar} &= kz + \int_{-\infty}^z \left(\left[k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(\sqrt{b^2 + z'^2}) \right]^{1/2} - k \right) dz' \\ &\stackrel{E \gg V}{\simeq} kz - \frac{m}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^z V(\sqrt{b^2 + z'^2}) dz' \end{aligned} \quad (14.60)$$

wo man für $E = \hbar^2 k^2 / 2m \gg V$ folgendes verwendet haben:

$$\sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(\sqrt{b^2 + z'^2})} \sim k - \frac{mV}{\hbar^2 k} \quad (14.61)$$

Somit folgt mit (14.56) und (14.60) folgendes für unsere gestreute Welle:

$$\psi^+(\mathbf{x}) = \psi^+(\mathbf{b} + z\hat{\mathbf{z}}) \simeq \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} \exp \left[-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^z V(\sqrt{b^2 + z'^2}) dz' \right] \quad (14.62)$$

Obwohl die gestreute Wellenfunktion nicht die korrekte asymptotische Form $e^{ikx} + f(\theta)(e^{ikr}/r)$ besitzt, kann man jedoch Gleichung (14.30) verwenden, um einen approximativen Ausdruck für die Streuamplitude zu erhalten: $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ zu erhalten:

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}'} V(\sqrt{b^2 + z'^2}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'} \exp \left[-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^{z'} V(\sqrt{b^2 + z''^2}) dz'' \right] \quad (14.63)$$

wobei wir z' zu \mathbf{x}' im Exponenten ergänzt haben, da dies nicht gross ins Gewicht fällt. Die Streuamplitude entspricht genau der in der ersten Born'schen Näherung erhaltenen Streuamplitude mit einem von V abhängigen Exponentialterm. Das dreidimensionale Integral löst man indem man in Kugelkoordinaten $d^3x' = b db d\phi_b dz'$ übergeht und bemerkt, dass

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}' = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot (\mathbf{b} + z'\hat{\mathbf{z}}) \simeq -\mathbf{k}' \cdot \mathbf{b}, \quad (14.64)$$

wo wir verwendet haben, dass $\mathbf{k} \perp \mathbf{b}$ und $(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \hat{\mathbf{z}} \sim \mathcal{O}(\theta^2)$ womit es für kleine Streuwinkel θ vernachlässigt werden kann. Ohne die Allgemeingültigkeit des Modells zu beeinträchtigen, wählt man als Streuebene die xz -Ebene und verwendet weiterhin

$$\mathbf{k}' \cdot \mathbf{b} = (k \sin(\theta)\hat{\mathbf{x}} + k \cos(\theta)\hat{\mathbf{z}}) \cdot (b \cos(\phi_b)\hat{\mathbf{x}} + b \sin(\phi_b)\hat{\mathbf{y}}) \simeq kb\theta \cos(\phi_b). \quad (14.65)$$

Damit folgt für den Ausdruck (14.63):

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\phi_b e^{-ikb\theta \cos \phi_b} \int_{-\infty}^{+\infty} dz V \exp \left[\frac{-im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^z V dz' \right]. \quad (14.66)$$

Im nächsten Schritt verwendet man die Identität

$$\int_0^{2\pi} d\phi_b e^{-ikb \cos(\phi_b)} = 2\pi J_0(kb\theta), \quad (14.67)$$

wo J_0 eine Besselfunktion ist. Weiterhin gelte

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dz V \exp \left[-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^z V dz' \right] &= \frac{i\hbar^2 k}{m} \exp \left[-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^z V dz' \right] \Big|_{z=-\infty}^{z=\infty} \\ &= \frac{i\hbar^2 k}{m} \exp \left[-\frac{im}{\hbar^2 k} \int_{-\infty}^\infty V dz' \right]. \end{aligned} \quad (14.68)$$

Fügt man diese Resultate zusammen, erhält man folgende Streuamplitude:

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -ik \int_0^\infty db b J_0(kb\theta) [e^{2i\Delta(b)} - 1] \quad (14.69)$$

Mit dem **Formfaktor**

$$\Delta(b) \equiv -\frac{m}{2\hbar^2 k} \int_{-\infty}^\infty V(\sqrt{b^2 + z'^2}) dz', \quad (14.70)$$

welches die Information über das Potential enthält. Man fixiert im Formfaktor den Einschlagsparameter b (wird von der Mitte des Streuzentrums aus gemessen) und integriert über die Gerade z (der geraden Trajektorie), wie in der Abbildung (14.5) gezeigt.

Der Unterschied zwischen der Eikonal- und Born'schen-Approximation ist hier nochmals tabellarisch aufgefasst:

Born-Approximation	Eikonalexapproximation
einzelne Harte Streuprozesse	viele weiche Streuprozesse
Grosser Impulsübertrag bei jeder Streuung	kleiner Impulsübertrag bei jeder Streuung
Potential klein $V^2 \ll V$	Energie gross $E \gg V$ aber Potential nicht klein