Institut für Theoretische Physik
der Technischen Universität Braunschweig

Quantenmechanik

Skriptum zur Vorlesung

Wintersemester 2011/2012

Prof. Dr. U. Motschmann

Dr. T. Bagdonat

Priv.-Doz. Dr. S. Simon

Dipl.-Phys. H. Kriegel

Braunschweig, 2011

Inhaltsverzeichnis

I Verhalten der Quanten **9**

1 Quanten sind anders . . . 9

2 Doppelspalt-Experimente . . . 9

2.1 Interferenzexperiment mit Kugeln . . . 10

2.2 Interferenzexperiment mit Wasserwellen . . . 11

2.3 Interferenzexperiment mit Elektronen . . . 12

2.4 Ein anderes Elektronenexperiment . . . 13

II Grenzen der klassischen Physik **17**

1 Etappen der Herausbildung der klassischen theoretischen Physik . . . 17

2 Entdeckungen . . . 17

3 Klassisch nicht erklärbare Erscheinungen . . . 18

3.1 Stabile Struktur der Atome . . . 18

3.2 Linienspektren . . . 18

3.3 Exakte Gleichheit der Atome desselben Elementes . . . 18

3.4 Photoelektrischer Effekt . . . 18

3.5 Schwarz-Körper-Strahlung . . . 19

3.6 Spezifische Wärmekapazität fester Körper . . . 25

3.7 Radioaktivität . . . 27

III Dualismus von Teilchen und Wellen ($m_0 \neq 0$) **29**

1 Experimente . . . 29

2 Brückenbau zwischen Teilchen- und Wellentheorie . . . 29

2.1 Eikonalgleichung der geometrischen Optik . . . 30

2.2 Die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik . . . 31

3 Materiewellen . . . 34
4 Konzept für die Materiefeldgleichung (Schrödinger-Gleichung) . . . 37

IV Wellenmechanik **41**
1 Grundgleichung . . . 41
2 Interpretation der Wellenfunktion . . . 41
3 Operatoren und Kommutatoren . . . 44
4 Das Ehrenfestsche Theorem . . . 45
5 Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation . . . 47
6 Die zeitfreie Schrödinger-Gleichung . . . 50
7 Grenzbedingungen für die Wellenfunktion ψ . . . 52
7.1 Übergangsbedingungen an einem Potentialsprung . . . 52
7.2 Übergangsbedingung an einem δ-Potential . . . 53
8 Anwendungen . . . 54
8.1 Ein Teilchen im Potentialkasten . . . 54
8.2 Harmonischer Oszillator . . . 56
8.3 Das Wasserstoff-Atom . . . 64
9 Der Bahndrehimpuls . . . 74
9.1 Die Richtungsquantisierung . . . 74
9.2 Kommutatoren des Bahndrehimpulses . . . 76

V Axiomatischer Aufbau der Quantenmechanik **79**
1 Axiome . . . 79
2 Dirac-Formalismus . . . 79
2.1 Hilbertraum . . . 79
2.2 Operatoren im Hilbertraum . . . 82
2.3 Eigenwerte und Eigenvektoren hermitescher Operatoren . . . 84
2.4 Messung einer Observablen . . . 90
3 Kompatible Observablen . . . 91

VI Darstellungen **93**
1 Begriff der Darstellung . . . 93
1.1 Darstellung eines Zustandes . . . 93

1.2 Darstellung eines Operators . . . 94
1.3 Spektraldarstellung eines Operators . . . 94
1.4 Darstellung eines Erwartungswertes . . . 94
2 Darstellungswechsel . . . 95
3 Ortsdarstellung und Impulsdarstellung . . . 96
3.1 Eigenfunktionensystem des Ortsoperators . . . 96
3.2 Eigenfunktionensystem des Impulsoperators . . . 97
3.3 Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsdarstellung . . . 98
3.4 Orts- und Impulsdarstellung der Schrödinger-Gleichung . . . 102
3.5 Translationsoperator . . . 103
4 Besetzungszahldarstellung . . . 103
4.1 Erzeugungsoperator, Vernichtungsoperator, Besetzungszahloperator . . . 103
4.2 Orthonormalbasis des Besetzungszahloperators . . . 104
5 Wiederbesuch des harmonischen Oszillators . . . 107
5.1 Ortsdarstellung . . . 107
5.2 Impulsdarstellung . . . 108
5.3 Besetzungszahldarstellung . . . 109
6 Transformation der Besetzungszahldarstellung in die Ortsdarstellung . . . 110
7 Ergänzung: Umkehrtransformation . . . 114

VII Zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Systemen 115

1 Schrödinger-Bild . . . 115
2 Heisenberg-Bild . . . 118
3 Dirac-Bild . . . 119

VIII Störungstheorie 123

1 Stationäre Störungstheorie . . . 123
1.1 Rayleigh-Schrödinger-Methode . . . 123
1.2 Variationsverfahren . . . 133
2 Zeitabhängige Störungstheorie . . . 138
2.1 Übergangswahrscheinlichkeiten . . . 138
2.2 Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle . . . 140

2.3 Fermi's Goldene Regel . . . 144
2.4 Auswahlregeln . . . 145

IX Drehimpuls und Spin 149

1 Eigenwerte von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ . . . 149
2 Eigenvektoren von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ . . . 154
3 Stern-Gerlach-Effekt . . . 155
4 Paulische Spinmatrizen . . . 156
5 Zur Theorie des Elektronenspins . . . 158
6 Pauli-Prinzip . . . 158

X Quantenmechanischer Messprozess 161

1 Präparation eines Quantensystems . . . 161
1.1 Reine Zustände . . . 161
1.2 Gemischte Zustände . . . 162
1.3 Statistischer Operator . . . 163
1.4 Verträgliche Messungen . . . 165
1.5 Nichtverträgliche Messungen . . . 166
2 Quanten-Zeno-Effekt . . . 166

XI Verschränkung 169

1 Zusammengesetzte quantenmechanische Systeme . . . 169
2 Verschränkte Zustände . . . 170
3 EPR-Paradoxon . . . 171

XII Dekohärenz (Decoherence) 175

1 Schrödingers Katze . . . 175
2 Zerstörung von Überlagerungszuständen . . . 176

Satz:

$OL^AF_{Z\varepsilon l\varepsilon snik}$ @ LaTeX2$_\varepsilon$ (MiKTeX 1.20e & WinEdt 5.1)

Ergänzungen: Michael Dorn (MiKTeX 2.5 & WinShell 3.1.0.10)
Überarbeitung: Willi Fröhlke (TeXMakerX 2.1)
Fehler melden an: Hendrik Kriegel (h.kriegel(at)tu-bs.de)

Bilder:

Thorsten Bagdonat
Michael Dorn
Willi Fröhlke

Kapitel I

Verhalten der Quanten

1 Quanten sind anders

In seinem Buch ***Sechs physikalische Fingerübungen*** widmet ***Richard P. Feyman*** einen Abschnitt auch den Quanten [R. Feynman, Sechs physikalische Fingerübungen, Piper, 2002] Am Doppelspalt-Experiment macht er deutlich, dass in der Quantenwelt Phänomene auftreten, die zunächst einmal in krassem Widerspruch zu unserer Alltagserfahrung stehen. Das liegt aber nur daran, dass wir makroskopische Beschreibungsweisen und Gesetze einfach nur herunter skalieren, aber das geht schief. Die Quanten haben eigene Gesetze, was aber nicht heißt, dass es keine Brücken zwischen der Makros- und Mikrowelt gibt. Und diesen Brücken zu folgen ist ebenso interessant, wie die Quantenwelt selbst.

2 Doppelspalt-Experimente

Klassische Mechanik:	Verhalten makroskopischer Körper
Elektrodynamik:	Verhalten elektromagnetischer Wellen, Strahlung, Licht, insbesondere Interferenz
Quantenmechanik:	Verhalten von Materie, insbesondere auf atomarer Ebene, ähnelt nichts von dem, was unmittelbarer Erfahrung zugänglich; z.B: Licht verhält sich wie Teilchen - u.U. Elektronen verhalten sich wie Wellen - u.U. aber immerhin verhalten sich Elektronen wie Licht...
Schwierigkeit:	Verständnis für derartiges Problem
Problem:	alle unmittelbare Erfahrung durch große Gegenstände
Wesen der QT:	unergründlich, Geheimnis; aber immerhin ist erstaunlich praktikabler Umgang möglich
Experimente:	... mit Gewehrkugeln, ... mit Wellen ... mit Elektronen
Interferenz:	$P_1 + P_2 \neq P_{12}$

2.1 Interferenzexperiment mit Kugeln

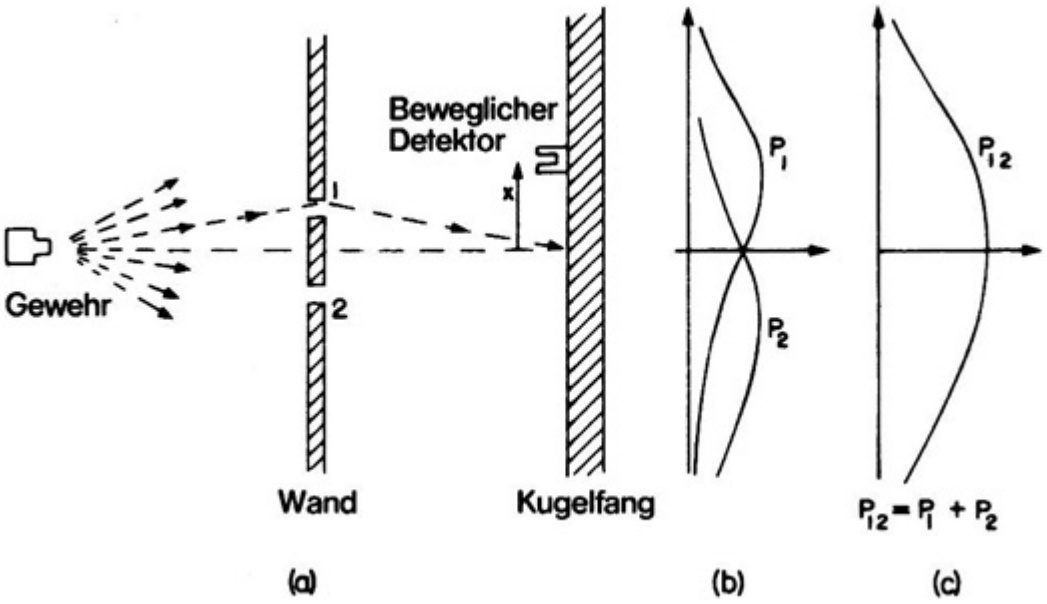


Abb.: Interferenzexperiment mit Kugeln (Feynman)

- Kugeln mit breiter Winkeldivergenz
- Kugeln ideal, unzerstörbar, bleiben im Kugelfang oder Detektor stecken
- Detektor beweglich in x-Richung
- Experimentelle Beantwortung der Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kugel, die durch die Öffnungen dringt, an einer Position $\underline{x}$ am Kugelfang ankommt?
- Wahrscheinlichkeit $P(\underline{x}) = \frac{n(\underline{x})}{N}$ in bestimmter Zeit
- P_{12} Kugeln entweder durch *1* oder durch *2*
- P_1 geschlossen, Kugeln nur durch *1*
- P_2 geschlossen, Kugeln nur durch *2*
- $P_1 + P_2 = P_{12}$

2.2 Interferenzexperiment mit Wasserwellen

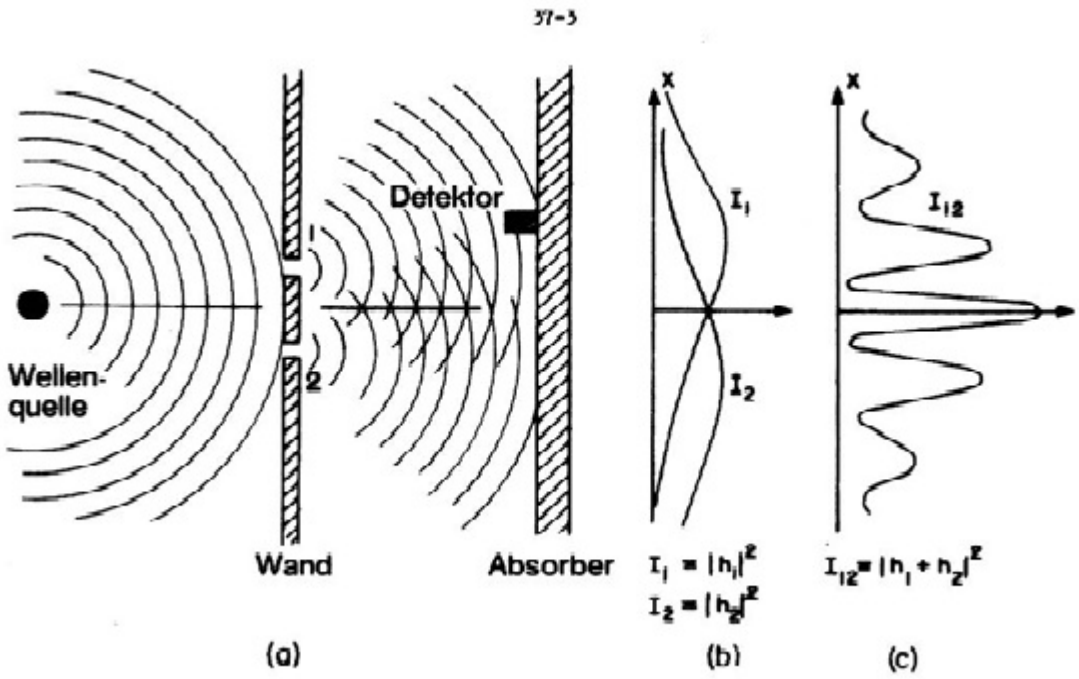


Abb.: Interferenzexperiment mit Wasserwellen (Feynman)

- Flaches Wasserbecken
- x-verschiebbarer Detektor am Absorber mit Intensität I (Quadrat der Amplitude h)
- Intensität ist kontinuierliche Größe, keine 'Klumpung' wie Kugeln
- I_{12}: beide Löcher offen
- I_1: *1* offen, *2* geschlossen
- I_2: *2* offen, *1* offen
- $I_1 + I_2 \neq I_{12}$
- Interferenz: Maxima bei Phasengleichheit, Minima bei Phasendifferenz π
- $I_1 = |h_1|^2 \quad , \quad I_2 = |h_2|^2 \quad , \quad I_{12} = |h_1 + h_2|^2$

2.3 Interferenzexperiment mit Elektronen

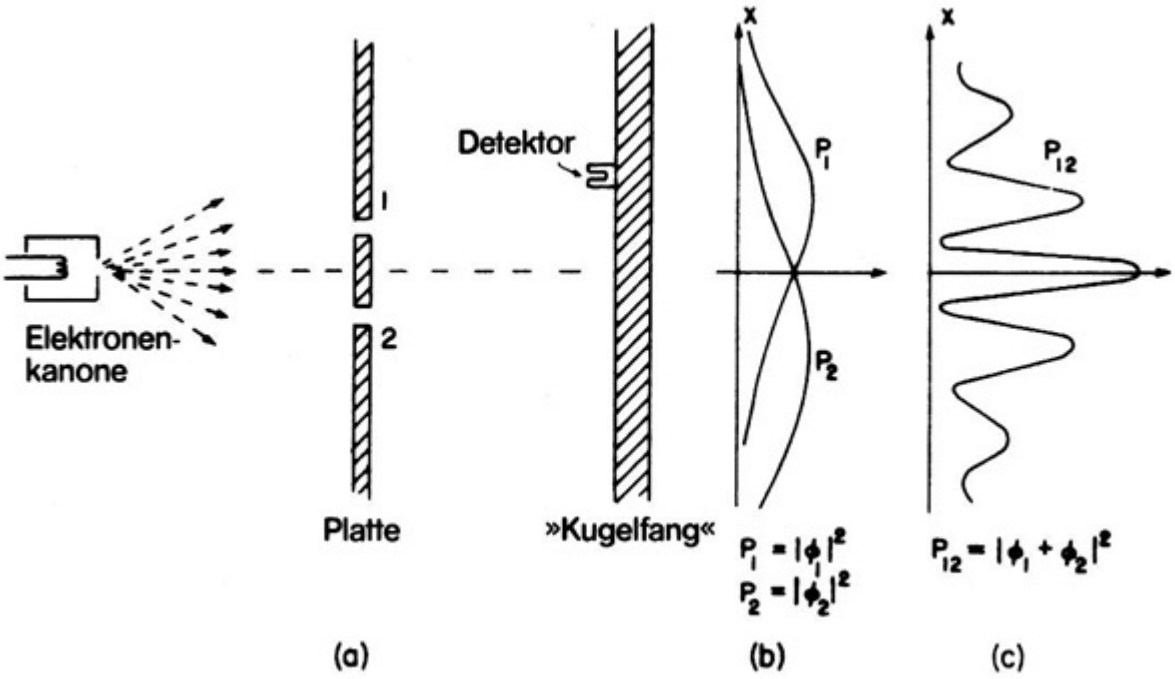


Abb.: Interferenzexperiment mit Elektronen (Feynman)

- Elektronenkanone aus Wolframdraht auf negativem Potential
- $\underline{x}$-verschiebbarer Detektor wie Geigerzähler
- Zählung durch Ticks am Geigerzähler: Mittlere Rate n($\underline{x}$)
- Rate größer oder kleiner, Größe der Ticks (Latustärke) bleibt immer gleich
- Tick = Ankunft eines »Klumpen«: Elektronen treffen immer in identischen Klumpen auf
- keine Halb-Ticks
- Experimentelle Beantwortung der Frage: Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektronen-Klumpen auf den Detektor $\underline{x}$ trifft? Dazu zählen der durchschnittlichen Ticks bei $\underline{x}$
- P_{12}: *1* und *2* offen
- P_1: *1* offen, *2* geschlossen, P_2 vice-versa

Analyse des Experimentes:

1. Elektronen treffen als Klumpen auf
2. These A
   - Jedes Elektron kommt etweder durch *1* oder durch *2*
   - Unterteilung der Elektronen in zwei Klassen: Elektronen durch *1* bzw. Elektronen durch *2*

- Elektronen durch *1*? Dazu *2* schließen ⇒ Tick-Rate P_1
- Elektronen durch *2*? Dazu *1* schließen ⇒ Tick-Rate P_2
- *1* und *2* offen: P_{12} offensichtlich nicht $P_1 + P_2$ sondern Interferenz
- folglich obige These ***falsch***, denn dann müssten sich Wahrscheinlichkeiten addieren

3. These B

- Manche Elektronen gehen erst durch *1*, dann auf 'verschlungenem' Weg durch *2*. Durch Abdecken von *2* wird Wahrscheinlichkeit für ein ursprünglich durch *1* laufendes Elektron geändert.
- Somit: Es gibt $\underline{x}$, wo sehr wenige Elektronen auftreffen, wenn *1* und *2* offen sind. Abdecken von *2* lässt durch *1* kommende Elektronen ansteigen
- Aber: Es gibt andere $\underline{x}$, wo sehr viele Elektronen auftreffen, wenn *1* und *2* offen sind, z.B. $\underline{x}$=0. Abdecken von *2* lässt jetzt durch *1* kommende Elektronen abnehmen. These B somit auch nicht erfolgreich, da Beliebigkeit in Absinken oder Ansteigen der Elektronenzahl bei Abdecken einer Öffnung.

2.4 Ein anderes Elektronenexperiment

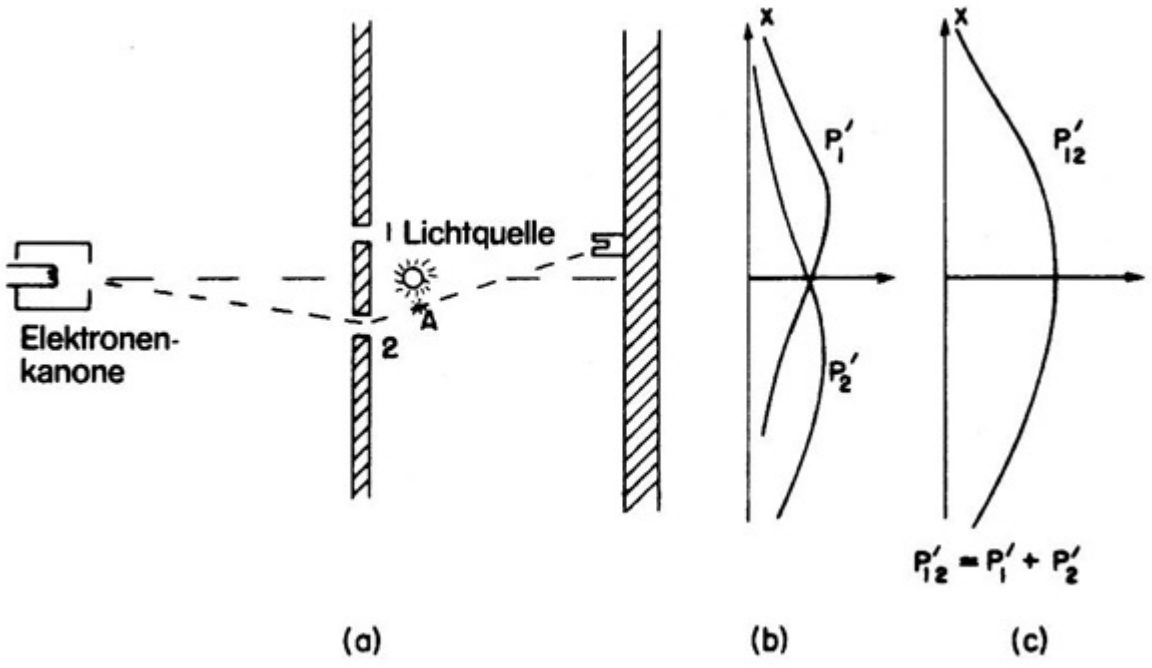


Abb.: Interferenzexperiment mit Elektronen und zusätzlicher Elektronenbeobachtung (Feynman)

- zusätzliche Prüfung von These A
- Ausnutzen der Streuung von Licht durch elektrische Ladung (»Sichtbarmachen des Weges« des Elektrons)
- Platzieren einer Lichtquelle

- Elektron durch *2*, dann Lichtblitz bei A erwartet

Ergebnisse des Experimentes:

1. Bei jedem Tick im Detektor ist gleichzeitig ein Lichtblitz zu sehen - entweder nahe *1* oder nahe *2*, nie gleichzeitig - unabhängig von Detektorposition $\underline{x}$.
   - Schlussfolgerung:
     Bei Beobachtung der Elektronen kommen diese entweder durch *1* oder *2*. Experiment legt nahe, dass These A wahr ist.
2. Variation für viele $\underline{x}$ ergibt P_1' und P_2'. P_1' sehr ähnlich P_1, P_2' sehr ähnlich P_2
   - Schlussfolgerung:
     Keine verschlungenen Wege, da P_1 durch Abdeckung von *2* und P_2 durch Abdeckung von *1* erhalten wurde. Beobachtung der Elektronen bestätigt den erwarteten Weg. Elektronen durch *1* verteilen sich gleich, unabhängig ob 2 offen oder geschlossen ist - wenn das Elektron beobachtet wird.
3. Gesamtwahrscheinlichkeit unabhängig vom Weg durch *1* oder *2*: Ignorieren der Lichtblitze und Zählen aller Ticks ergibt $P_{12}' = P_1' + P_2' \neq P_{12}$
4. Wenn die Lichtquelle ausgeschaltet wird, gilt wieder P_{12} statt P_{12}'.
   - Schlussfolgerung:
     Wenn Elektronen beobachtet werden, ist ihre Verteilung anders.
   - Befürchtung:
     Beobachtung stört Elektronen und führt zur beobachteten Veränderung.

Ergebnisse des Experimentes mit schwacher Lichtquelle

1. Wiederholung des Experimentes mit schwächerer Lichtquelle um Störung zu verringern.
2. Lichtblitze werden nicht schwächer, allerdings gibt es Ticks im Detektor ohne Lichtblitz, d.h. Elektronen sind vorbeigeflogen, ohne gesehen zu werden.
   - Schlussfolgerung:
     Licht ist auch klumpig $\Rightarrow$ Photonen.
     Abschwächung verringert nicht die Größe der Photonen, sondern ihre Anzahl (Emissionsrate).
3. P_1',P_2', $P_{12}' = P_1' + P_2'$ s.o., zusätzlich P_{12} für unbeobachtete Elektronen (kein Lichtblitz registriert). D.h. Interferenz nur für unbeobachtete Elektronen!

Ergebnisse des Experimentes mit röterem Licht

1. Wiederholung des Experimentes mit Photonen geringerer Energie (rötere Photonen, Mikrowellen, Radiowellen, ...)
2. zunächst keine Änderung bei Energieverringerung der Photonen
3. Wenn die Wellenlänge des Lichtes die Größenordnung des Abstandes *1-2* erreicht, wird Lichtblitz so ausgedehnt, dass er nicht mehr *1* oder *2* zugeordnet werden kann. D.h. der Weg des Elektrons kann nicht mehr beobachtet werden und P_{12}' geht in P_{12} über

Zusammenfassung des Standpunktes zu These A und These B:

Frage: Stimmt es oder stimmt es nicht, dass das Elektron entweder durch *1* oder durch *2* kommt?

Antwort: Wird eine Vorrichtung benutzt, mit der bestimmt wird, ob das Elektron durch *1* oder durch *2* kommt, dann kann man sagen, es passiert *1* oder *2*. Wird eine derartige Vorrichtung nicht benutzt, darf man nicht sagen, das Elektron geht durch *1* oder *2*; das Elektron nimmt ***alle*** Wege.

Wie weit lassen sich diese Überlegungen treiben?

Elektronen $\Rightarrow$ Atome $\Rightarrow$ Moleküle $\Rightarrow$ Fullerene $\Rightarrow$ Viren $\Rightarrow \ldots$ ($\Rightarrow$ Schrödis cat)???

Kapitel II

Grenzen der klassischen Physik

1 Etappen der Herausbildung der klassischen theoretischen Physik

Mechanik:	Newtonsche Mechanik begründet im 17 Jh. gelangte Ende 18. Jh, Anfang 19. Jh. zum Abschluß
Elektrodynamik :	1864: Maxwell-Gleichungen 1870: Theorie des Lichtes
Thermodynamik :	1842: 1. Hauptsatz von Mayer 1860: Statistische Thermodynamik von Maxwell 1867: 2. Hauptsatz von Clausius 1900: Statistische Thermodynamik von Gibbs

2 Entdeckungen

Chemie des 19. Jh.:	Materie besteht aus Atomen und Molekülen 1865: Loschmidtsche Zahl $L = 6,025 \times 10^{23}\, mol^{-1}$
Elektron:	1886: Kanalstrahlen (Goldstein)
Radioaktivität:	1896: Becquerel
Strahlung des „Schwarzen Körpers“:	1899: Messungen durch Lummer & Pringsheim
Atommodell:	1911: Rutherford

3 Klassisch nicht erklärbare Erscheinungen

An der Wende zum 20. Jh. waren folgende Erscheinungen im Rahmen der klassischen Theorie nicht zu erklären.

1. Stabile Struktur der Atome
2. Emmission und Absorption atomarer Strahlung in Form von Linienspektren
3. Exakte Gleichheit aller Atome desselben Elements
4. Photoelektrischer Effekt
5. Frequenzspektrum der Schwarz-Körper-Strahlung
6. Spezifische Wärmekapazität von Gasen und Festkörpern und ihre Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen $c_V \underset{T\to 0}{\longrightarrow} 0$.
7. Radioaktivität

Einige dieser Probleme sollen im folgenden noch genauer erklärt werden.

3.1 Stabile Struktur der Atome

Die Elektronen im Rutherfordschen Atommodell müssen auf ihren Bahnen um den Atomkern zentripetal beschleunigt sein. Aus den Maxwellschen Gleichungen folgt, daß jede beschleunigte Ladung Energie ausstrahlt. Die Elektronen würden also ständig Energie verlieren, sich auf spiralförmigen Bahnen dem Kern nähern und in diesen stürzen, denn nach dem Larmorschen Theorem gilt:

$$d_t U = -\frac{2}{3}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{c^3}\langle \underline{\dot{v}}^2\rangle \tag{II.1}$$

Die charakteristische Zeit dafür wäre $\tau \sim 10^{-10}\, s$ (vgl. ÜA).

3.2 Linienspektren

Die beobachtbare atomare Strahlung sollte ein kontinuierliches Spektrum darstellen, so wie es im Bereich der Bremsstrahlung innerhalb des Röntgenspektrums vorzufinden ist. Linien sind klassisch unverständlich; die kinetische Energie sollte proportional zur Lichtintensität sein.

3.3 Exakte Gleichheit der Atome desselben Elementes

Wenn die Elektronen auf Bahnen um den Kern kreisen wie die Planeten des Sonnensystems, sollte jedes Atom individuell sein. Die exakte Gleichheit ist klassisch unverständlich.

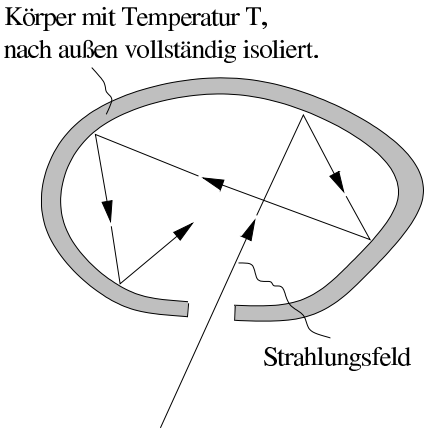
3.4 Photoelektrischer Effekt

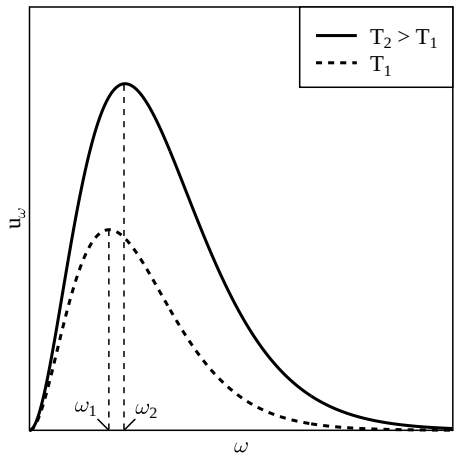
Läßt man Licht auf eine Metallplatte fallen, so werden aus dem Metall Elektronen ausgelöst. Die Anzahl der austretenden Elektronen ist proportional zur Lichintensität, ihre kinetische Energie aber proportional der Frequenz und unabhängig von seiner Intensität. Nach der Maxwellschen Theorie ist dies unverständlich.

3.5 Schwarz-Körper-Strahlung

Ein Schwarzer Körper hat ein Absorptionsvermögen $a = 1$. Ein solcher Körper läßt sich näherungsweise als Hohlraum mit thermisch isolierten Wänden realisieren, in dessen Wand ein kleines Loch gebohrt wurde.

Die Schwächung des Strahls infolge der bei jeder Reflexion auftretenden Absorption führt zu $a = 1$. Die Schwarz-Körper-Strahlung wird deshalb auch Hohlraumstrahlung genannt. Die Strahlungsdichte der Hohlraumstrahlung ist unabhängig von der Art des Materials und der Oberflächenbeschaffenheit der Wände. Die experimentell meßbare Strahlungsdichte muß daher eine universelle, allein von der Temperatur T und der Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$ abhängige Funktion sein, die aus allgemeinen physikalischen Prinzipien herzuleiten sein müßte.





Folgende experimentellen Befunde liegen vor:

- Wiensches Verschiebungsgesetz: Für das spektrale Maximum gilt $\frac{\hat{\omega}}{T} = \text{const.}$
- Stefan-Boltzmann-Gesetz: $u = \int u_\omega d\omega \propto T^4$ dabei ist u die Energiedichte $[u] = \frac{Ws}{m^2}$

3.5.1 Klassische Theorie der Schwarz-Körper-Strahlung

In der klassischen Physik gilt der Gleichverteilungssatz. Demnach beträgt die mittlere kinetische Energie je Freiheitsgrad $\frac{1}{2}k_BT$, wenn das die Freiheitsgrade tragende System mit einem Reservoir der Temperatur T gekoppelt ist.

Beispiel: Ideales Gas $\widehat{=}$ System von N freien Teilchen; 3 Dimensionen; Gesamtenergie

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{II.2}$$

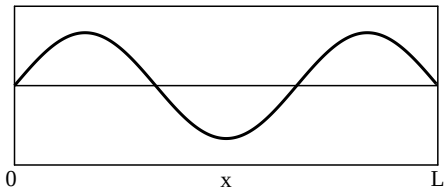
Für Teilchen in einem Potential $\widehat{V}$ trägt auch die mittlere potentielle Energie zur Gesamtenergie bei. Insbesondere kommt beim harmonischen Oszillator noch einmal $\frac{1}{2}k_BT$ je Freiheitsgrad für die mittlere potentielle Energie hinzu.

Beispiel: N eindimensionale Harmonische Oszillatoren; Gesamtenergie

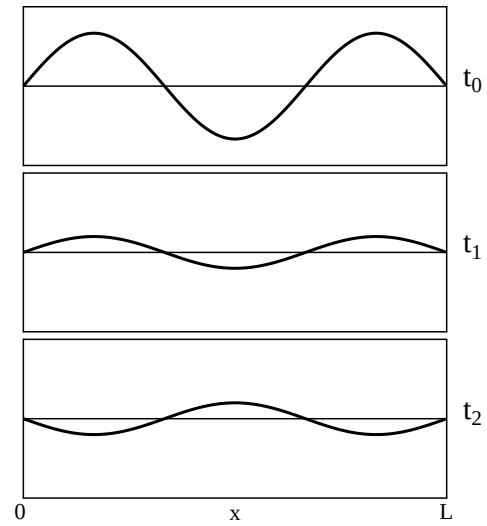
$$U = \langle\widehat{T}\rangle + \langle\widehat{V}\rangle = N\frac{1}{2}k_BT + N\frac{1}{2}k_BT = Nk_BT \tag{II.3}$$

Hierin erkennen wir auch den Virialsatz für harmonische Schwingungen $\langle\widehat{T}\rangle = \langle\widehat{V}\rangle$ wieder.

Welcher Zusammenhang besteht aber nun zur Hohlraumstrahlung? Wie zählt man deren Freiheitsgrade und welche Relation ergibt sich für deren kinetische und potentielle Energie?



Das Strahlungsfeld besteht aus einer zu ermittelnden Zahl von Wellentypen, die der Teilchenzahl vergleichbar ist. Jeder Wellentyp hat zwei unabhängige Polarisationsrichtungen, die den drei Translationen eines Teilchens vergleichbar sind. Wir zerlegen das Strahlungsfeld in die einzelnen möglichen Wellentypen (=Wellenmoden); jeder Wellentyp kann angeregt sein und entspricht einem Freiheitsgrad. In einer Dimension ist etwa ein Wellentyp möglich, wie er in der nebenstehenden Abbildung dargestellt ist.



Wir nehmen die Wände des Hohlraums als ideal leitend an, so daß dort immer Knoten des elektrischen Feldes vorliegen. Ein Wellentyp ist dann eine stehende räumliche Struktur. Allerdings kann die Amplitude zeitlich oszillieren, wie in den nebenstehenden Abbildungen für die Zeitpunkte t_0, t_1 und t_2 skizziert.

Die Amplitude $q(t)$ verhält sich gerade wie ein harmonischer Oszillator (weitere Einzelheiten dazu s. ÜA). Jede Wellenmode ist deshalb wie ein einziger harmonischer Oszillator beschreibbar. Insbesondere kann ihr die mittlere Energie k_BT zugeschrieben werden.

Für das Abzählen der Moden betrachten wir einen würfelförmigen Hohlraum als besonders einfache Geometrie. Die Wellenmoden sind dann analytisch einfach angebbar und damit auch abzählbar. Die Wände des Hohlraums seien metallisch und ideal leitend ($\sigma \to \infty$). Als Randbedingung für das elektrische Feld $\underline{E}$ ergibt sich dann $E_\parallel = 0$. D. h. im Hohlraum gibt es nur stehende elektromagnetische Wellen. Mit dieser Randbedingung sind die Maxwellschen Gleichungen im Vakuum

$$\partial_{\underline{x}} \times \underline{E} = -\partial_t \underline{B} \tag{II.4}$$
$$\partial_{\underline{x}} \times \underline{H} = \partial_t \underline{D} \tag{II.5}$$
$$\partial_{\underline{x}} \underline{E} = 0 \tag{II.6}$$
$$\partial_{\underline{x}} \underline{B} = 0 \tag{II.7}$$
$$\underline{D} = \varepsilon_0 \underline{E} \tag{II.8}$$
$$\underline{B} = \mu_0 \underline{H} \tag{II.9}$$

zu lösen. Es folgt

$$\partial_{\underline{x}} \times \partial_{\underline{x}} \times \underline{E} = -\varepsilon_0 \mu_0 \partial_t^2 \underline{E} \tag{II.10}$$
$$\partial_{\underline{x}} \underbrace{(\partial_{\underline{x}} \underline{E})}_{=0} - \partial_{\underline{x}}^2 \underline{E} = -\frac{1}{c^2} \partial_t^2 \underline{E} \quad \text{mit} \quad c = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0}} \tag{II.11}$$

und schließlich die bekannte Vakuum-Wellen-Gleichung

$$\left(\partial_{\underline{x}}^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \right) \underline{E} = 0 \quad . \tag{II.12}$$

Lösung sind ebene Wellen mit der Dispersionsrelation

$$\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad \underline{k} = (k_1, k_2, k_3), \quad k = |\underline{k}| = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} \tag{II.13}$$

und der Polarisationsbedingung $\underline{k} \cdot \underline{E} = 0$, $\underline{k} \perp \underline{E}$. Die Randbedingungen schränken nun die Lösungsvielfalt ein. Nur transversale ebene Wellen von der Form

$$\underline{E}(\underline{x}, t) \propto \sin(kx) \tag{II.14}$$

mit

$$\begin{aligned} k_1 &= m_1 \frac{\pi}{L},\ m_1 = 0, 1, 2, \cdots \\ k_2 &= m_2 \frac{\pi}{L},\ m_2 = 0, 1, 2, \cdots \\ k_3 &= m_3 \frac{\pi}{L},\ m_3 = 0, 1, 2, \cdots \end{aligned} \tag{II.15}$$

sind erlaubt. Da an den Hohlraumwänden Knoten auftreten, ist auch anschaulich klar, daß ganzzahlige Vielfache der halben Wellenlänge die Gesamtausdehnung des Hohlraums ergeben; umgestellt folgt nun wegen $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$

$$\frac{\lambda_1}{2} m_1 = L; \frac{\lambda_2}{2} m_2 = L; \frac{\lambda_3}{2} m_3 = L \tag{II.16}$$

Die Dispersionsrelation geht über in

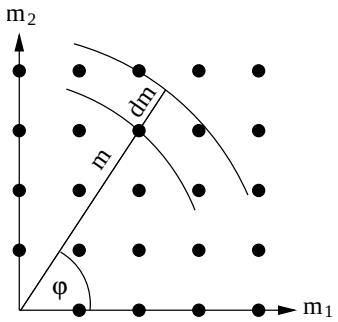
$$\omega = ck = \frac{c\pi}{L} \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2} \tag{II.17}$$

Jedem Tripel natürlicher Zahlen (m_1, m_2, m_3) entsprechen zwei Wellenmoden (Freiheitsgrade); Zwei, da es zu jedem erlaubten ω zwei unabhängige Polarisationsrichtungen gibt.

Für den Vergleich mit den experimentellen Befunden ist es nun notwendig, die Anzahl der Moden in einem Frequenzintervall $d\omega$ anzugeben. ω ist offensichtlich proportional zum Radius m im vom m_1, m_2, m_3 aufgespannten Raum. Wir bezeichnen

$$m := \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2} \tag{II.18}$$

$$\omega = \frac{c\pi}{L} m, \quad d\omega = \frac{c\pi}{L} dm \tag{II.19}$$



m ist natürlich i. A. keine ganze Zahl mehr. Liegen nun in einem Intervall dm genügend viele Moden, so spielt die diskrete Struktur des m-Raumes keine wesentliche Rolle und die m_1, m_2, m_3 können kontinuierlich betrachtet werden. Für nicht zu kleine m ist dies gewährleistet. Die kleinen m spielen aber in der Gesamtbilanz keine Rolle.

Die Anzahl der Moden in einem Volumenelement dm_1, dm_2, dm_3 bei m_1, m_2, m_3 ist

$$N(m_1, m_2, m_3) dm_1 dm_2 dm_3 = 2\, dm_1 dm_2 dm_3 \quad . \tag{II.20}$$

Die Zwei ergibt sich aus den zwei möglichen Polarisationen. Im m-Raum gehen wir von kartesischen zu Kugelkoordinaten über; dann gilt

$$dm_1 dm_2 dm_3 = m^2 \sin\vartheta\, dm\, d\vartheta\, d\varphi \quad . \tag{II.21}$$

Für alle Moden, die in einem Intervall dm liegen, ist über φ und θ abzuintegrieren:

$$N(m) dm = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} sin\vartheta\, d\vartheta\, m^2 dm \quad , \tag{II.22}$$

$$N(m) dm = 2 \frac{\pi}{2} m^2 dm \quad . \tag{II.23}$$

Die Anzahl der Moden in einem Frequenzintervall $d\omega$ ist dann

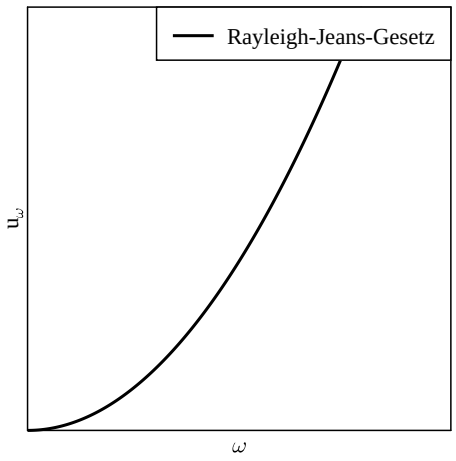
$$N(\omega)d\omega = \pi \left(\frac{L}{c\pi}\right)^3 \omega^2 d\omega \quad . \tag{II.24}$$

Auf jede Mode entfällt nun die mittlere Energie $k_B T$. So ergibt sich die Gesamtenergie U im Hohlraum zu

$$U = \int_0^\infty k_B T N(\omega) d\omega = \int_0^\infty L^3 \frac{k_B T}{c^3 \pi^2} \omega^2 d\omega \tag{II.25}$$

bzw. die Energiedichte $u = U/L^3$ zu

$$u = \int_0^\infty \frac{k_B T}{c^3 \pi^2} \omega^2 d\omega \quad . \tag{II.26}$$



Unter Benutzung von

$$u = \int_0^\infty u_\omega d\omega \tag{II.27}$$

lesen wir die spektrale Energiedichte u_ω zu

$$u_\omega = \frac{\omega^2}{c^3 \pi^2} k_B T \tag{II.28}$$

ab (Rayleigh-Jeans-Gesetz). Der Faktor $\frac{\omega^2}{c^3\pi^2}$ entspricht der Modendichte $n(\omega) = N(\omega)/V$.

Die klassisch berechnete spektrale Energiedichte stimmt nur für kleine Frequenzen (ω) mit dem Experiment überein. Für wachsende (ω) wächst (u_ω) unbegrenzt an. Die Energiedichte

$$u = \int_0^\infty u_\omega d\omega \to \infty \tag{II.29}$$

divergiert. Die klassische Theorie bewirkt eine ***Ultraviolett-Katastrophe***.

3.5.2 Plancksche Hypothese (1900)

Ein Vorschlag Plancks zur Beseitigung der UV-Katastrophe stellt die Geburtsstunde der Quantenmechanik dar.

Plancks Ansatzpunkt für eine Abänderung war der Gleichverteilungssatz; die Modendichte findet keine Abänderung. Rufen wir uns den Gleichverteilungssatz für einen harmonischen Oszillator noch einmal in Erinnerung. Seine mittlere Energie je Freiheitsgrad beträgt $k_B T$, wenn er sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem Reservoir der Temperatur T befindet. Diese Formel kam folgendermaßen zustande. Die Energiezustände, die ein eindimensionaler (ein Freiheitsgrad) harmonischer Oszillator der Frequenz ω einnehmen kann, sind

$$\varepsilon(p,q) = \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2}{2} q^2 \quad . \tag{II.30}$$

Bei Kopplung mit einem Reservoir der Temperatur T ist die Wahrscheinlichkeit P, daß ein bestimmter Wert ε eingenommen wird, proportional zum Boltzmann-Faktor, also

$$P \propto e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}} \quad . \tag{II.31}$$

Das Reservoir sind die Wände des Hohlraums. Die mittlere Energie $\langle\varepsilon\rangle$ des Oszillator ist dann

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\int \varepsilon(p,q) e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}} dpdq}{\int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}} dpdq} \quad . \tag{II.32}$$

Zum Ausrechnen ist es geschickt $\beta = \frac{1}{k_B T}$ einzuführen und umzuschreiben zu

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \int e^{-\beta\varepsilon} dpdq \quad . \tag{II.33}$$

Es folgt

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{p^2}{2}} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{\omega^2}{2}q^2} dq \quad . \tag{II.34}$$

Mit

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{2}} p, \quad x = \sqrt{\beta\frac{\omega^2}{2}} q \tag{II.35}$$

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^2} dv = \sqrt{\pi} \tag{II.36}$$

läßt sich dies umschreiben zu

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\sqrt{\frac{2}{\beta}} \frac{1}{\sqrt{\beta\frac{\omega^2}{2}}} \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta\omega} \tag{II.37}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{d}{d\beta} \ln (\beta\omega) = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad . \tag{II.38}$$

Plancks Abänderung besteht nun darin, daß die Oszillatoren ($\widehat{=}$ Wellenmoden) nur noch diskrete Energiewerte ε_l mit

$$\varepsilon_l = l\hbar\omega, \quad l = 0, 1, 2, ..., \quad \hbar = \text{const.} \tag{II.39}$$

annehmen können. Das Strahlungsfeld tauscht mit den Wänden des Hohlraums Energie nur portioniert aus. Die Portionen oder Quanten sind $\hbar\omega$. Die Wahrscheinlichkeit P, daß ein Energiewert ε_l bei Kopplung mit dem Reservoir angenommen wird, ist nach wie vor proportional zum Boltzmann-Faktor

$$P \propto e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \quad . \tag{II.40}$$

Die mittlere Energie $\langle\varepsilon\rangle$ ist analog

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}}{\sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}} \quad . \tag{II.41}$$

Zur Auswertung schreiben wir wiederum

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_l} \quad . \tag{II.42}$$

Nun gilt

$$\sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta l\hbar\omega} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^l = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{II.43}$$

und somit

$$\langle\varepsilon\rangle = -\frac{d}{d\beta}\ln\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{d}{d\beta}\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right) \tag{II.44}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \tag{II.45}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1} \quad . \tag{II.46}$$

Die spektrale Energiedichte u_ω erhält man durch Multiplikation mit der Modendichte $\omega^2/c^3\pi^2$ zu

$$u_\omega \;= \frac{\omega^2}{c^3\pi^2}\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar}{c^3\pi^2}\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1} \quad . \tag{II.47}$$

Diese Funktion stimmt mit dem Experiment überein.

- Für $\hbar\omega \ll k_BT$ gilt $e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \simeq 1+\frac{\hbar\omega}{k_BT}$ und somit

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar\omega}{1+\frac{\hbar\omega}{k_BT}-1} = k_BT \tag{II.48}$$

$$u_\omega \;= \frac{\omega^2}{c^3\pi^2}k_BT \tag{II.49}$$

- Das Wiensche Verschiebungsgesetz leitet sich aus dem Planckschen Strahlungsgesetz wie folgt ab. Für das spektrale Maximum gilt

$$\partial_\omega u_\omega = 0 \tag{II.50}$$

bzw.

$$\partial_x \frac{x^3}{e^x-1} = 0 \quad \text{mit} \quad x = \hbar\omega/k_BT \quad , \tag{II.51}$$

also

$$3x^2(e^x-1) - x^3e^x = 0 \tag{II.52}$$

$$3 - 3e^{-x} - x = 0 \quad . \tag{II.53}$$

Die numerisch bestimmte Wurzel lautet

$$\hat{x} = \frac{\hbar\hat{\omega}}{k_BT} = 2,82 \quad . \tag{II.54}$$

- Das Stefan-Boltzmann-Gesetz nimmt nun die Form

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty u_\omega d\omega = \frac{\hbar}{c^3\pi^2}\int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}-1}d\omega \tag{II.55}$$

$$u = \frac{\hbar}{c^3\pi^2}\frac{(k_BT)^4}{\hbar^4}\int_0^\infty \underbrace{\frac{x^3dx}{e^x-1}}_{=\pi^4/15} = \frac{\pi^2}{15}\frac{k_B^4}{c^3\hbar^3}T^4 \tag{II.56}$$

an.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz und das Stefan-Boltzmann-Gesetz liefern zwei unabhängige Gleichungen für k_B und $\hbar$; damit sind k_B und $\hbar$ experimentell bestimmbar. Die heute gültigen Werte lauten:

$$2\pi\hbar = h = 6,62606876(52) \cdot 10^{-34} Js \tag{II.57}$$

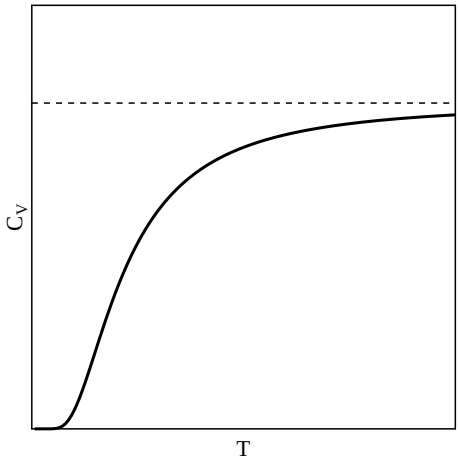
$$k_B = 1,3806503(24) \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \tag{II.58}$$

3.6 Spezifische Wärmekapazität fester Körper

Hier tritt ein ähnliches Problem auf wie bei der Hohlraumstrahlung. Die klassische Vorstellung gilt nur für hohe Temperaturen, versagt aber für niedrige Temperaturen.

Nebenstehende Abbildung zeigt den experimentellen Verlauf (durchgezogene Linie) und das klassische Ergebnis (gestrichelte Linie).

Die spezifische Wärme c_V ist definiert durch $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.



3.6.1 Klassische Theorie

Die Atome führen Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Die Temperatur ist ein Maß für die hiermit verbundene kinetische Energie. Die mittlere kinetische Energie je Freiheitsgrad beträgt $\frac{1}{2}k_BT$.

Wenn die Auslenkungen der Atome nicht zu groß sind, verhalten sie sich wie harmonische Oszillatoren. Die potentielle Energie je Freiheitsgrad beträgt dann im Mittel ebenfalls $\frac{1}{2}k_BT$.

Im realen Körper sind die Oszillationen miteinander verkoppelt. Die Entkopplung ist jedoch auf folgende Art möglich:

Koordinatenzählung	1. Oszillator			2. Oszillator			...
Auslenkung aus Gleichgewicht	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	...

$$\text{Kinetische Energie} \qquad \widehat{T} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 \tag{II.59}$$

$$\text{Potentielle Energie} \qquad \widehat{V}(x_1, .., x_{3N}) = \widehat{V}_0 + \sum_{i=1}^{3N} (\partial_{x_i} \widehat{V}) x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} (\partial_{x_i} \partial_{x_j} \widehat{V}) x_i x_j \tag{II.60}$$

Diese Reihenentwicklung wird um die Potentialminima ausgeführt, so daß $\partial_{x_i} \widehat{V} = 0$ gilt. Außerdem schreiben wir $a_{ij} = \partial_{x_i} \partial_{x_j} \widehat{V}$ und setzen $\widehat{V}_0 = 0$.

$$\text{Gesamtenergie} \qquad U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{m_i}{2} \dot{x}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} a_{ij} x_i x_j \tag{II.61}$$

$$\text{Hauptachsentransformation} \qquad x_i = \sum_{r=1}^{3N} S_{ir} q_r \quad \sqrt{m_i} \dot{q}_i = p_i \tag{II.62}$$

Folglich gilt

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2} p_i^2 + \frac{\omega_i^2}{2} q_i^2 \right) \quad . \tag{II.63}$$

Der feste Körper aus N Atomen kann als 3N ungekoppelte harmonische Oszillatoren aufgefaßt werden. Dann gilt

$$U = 3N\langle\varepsilon\rangle. \tag{II.64}$$

Wegen $\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}k_BT + \frac{1}{2}k_BT$ folgt

$$U = 3Nk_BT \tag{II.65}$$

und

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B \quad . \tag{II.66}$$

Diese als ***Dulong-Petit-Gesetz*** bekannte Relation gilt aber nur für hohe Temperaturen.

3.6.2 Verbesserung des Modells durch Einstein (1907)

Einstein setzt in seinem Modell voraus, daß alle Oszillatoren die gleiche Frequenz ω haben. Die mittlere Energie je Oszillator sei wie im Hohlraum gemäß (II.46)

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1} \quad . \tag{II.67}$$

Zugrunde liegen hier die gleichen Vorstellungen wie bei der Hohlraumstrahlung. Die Energie der Oszillatoren ist quantisiert:

$$\varepsilon_l = l\hbar\omega \tag{II.68}$$

Damit ergibt sich aus (II.64)

$$U = 3N\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1} \tag{II.69}$$

und

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -3N\hbar\omega\frac{-\frac{\hbar\omega}{k_BT^2}e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1\right)^2} \tag{II.70}$$

$$c_V = 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1\right)^2} \quad . \tag{II.71}$$

Sei $D = \frac{\hbar\omega}{k_B}$, dann ist

$$c_V = 3Nk_B\left(\frac{D}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{D}{T}}}{\left[e^{\frac{D}{2T}}\left(e^{\frac{D}{2T}} - e^{-\frac{D}{2T}}\right)\right]^2} \tag{II.72}$$

$$c_V = 3Nk_B\left(\frac{D}{2T}\right)^2\frac{1}{\sinh^2\frac{D}{2T}} \quad . \tag{II.73}$$

Als Grenzfälle folgen: $D \ll T$

$$c_V = 3Nk_B \qquad \text{(Dulong-Petit)} \tag{II.74}$$

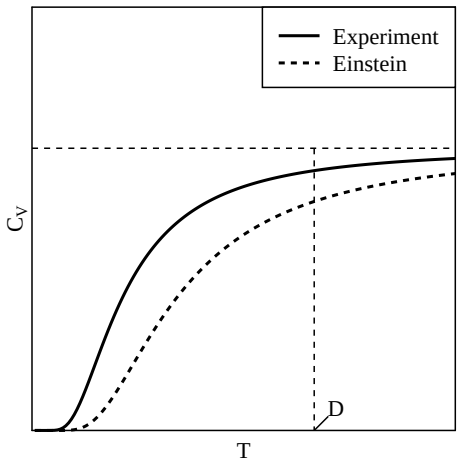
$D \gg T$

$$\sinh \frac{D}{2T} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{D}{2T}} \tag{II.75}$$

$$c_V = 3Nk_B \left(\frac{D}{T}\right)^2 e^{-\frac{D}{T}} \to 0 \tag{II.76}$$

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist qualitativ gegeben, aber nicht sehr gut.

Eine befriedigende Theorie wurde 1912 durch Debye entwickelt. Der Quantisierungsgedanke blieb unverändert, aber ω=const. wurde aufgegeben. Für verschiedene ω ergeben sich dann verschiedene Modendichten ähnlich wie im Hohlraum.



3.7 Radioaktivität

Der spontane Zerfall von Atomkernen, die eine gewisse Zeit stabil vorlagen ist klassisch nicht erklärbar. Im Rahmen der Quantentheorie gab Gamow später eine Erklärung aufgrund des Tunneleffektes.

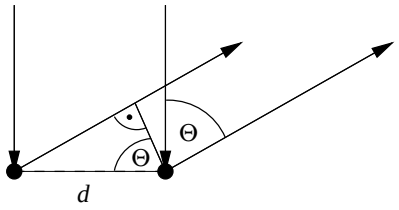
Kapitel III

Dualismus von Teilchen und Wellen ($m_0 \neq 0$)

Bei einigen unter II.3 behandelten Phänomenen wurde offensichtlich, dass bis dahin sichere Wellenerscheinungen nun einer Teilchenbeschreibung bedurften, um die Ergebnisse verständlich machen zu können. Die Schwarz-Körper-Strahlung und der Photoelektrische Effekt konnten im Bild elektromagnetischer Wellen nicht erklärt werden. Erst eine Teilchenvorstellung - das Photon - schien brauchbar.

Umgekehrt gibt es Experimente mit Teilchen, die offensichtlich Wellencharakter hatten. Einige sollen genannt sein.

1 Experimente



- 1927, Davisson u. Germer:

  Bragg-Reflexion von Elektronen an Ni-Einkristalloberflächen

- 1928, Thomson u.a.:

  Debye-Scherrer-Ringe durch Beugung von Elektronen an polykristallinem Material

- 1929, Stern

  Kristallbeugungsexperimente mit monoenergetischen Strahlen von He-Atomen und H_2-Molekülen, Bestätigung der de Broglie-Beziehung

- ähnliche Beugungsexperimente mit Protonenstrahlen, langsamen Neutronenstrahlen wie sie in heutigen Kernreaktoren erzeugt werden.

Die Experimente zeigen klar, dass die Wellenstruktur nicht auf Elektronen beschränkt ist, sondern dass es sich um eine allgemeine Eigenschaft materieller Objekte handelt.

2 Brückenbau zwischen Teilchen- und Wellentheorie

Die dualistischen Ergebnisse sind im Rahmen der klassischen Theorien nicht geeignet beschreibbar. Bei scheinbar offensichtlichen Teilchenexperimenten versagt die Teilchentheorie (Mechanik), und bei scheinbar offensichtlichen Wellenexperimenten versagt die Wellentheorie (Elektrodynamik), während die jeweils andere Theorie besser zur Interpretation geeignet scheint.

Eine neue Theorie, die beides umfaßt, muß„erraten“ werden. Um dieses „Erraten“ zu erleichtern, suchen wir nach Ansätzen für Teilchenbeschreibungen in der Elektrodynamik sowie für Wellenbeschreibungen in der Mechanik.

Innerhalb der Elektrodynamik ist es die geometrische Optik, die mit ihren Strahlen die Trajektorien von Teilchen assoziiert. Innerhalb der Mechanik ist es die Hamilton-Jacobi-Beschreibung, die mit ihrer Wirkungsfunktion eine Wellenfront assoziiert.

2.1 Eikonalgleichung der geometrischen Optik

Um die geometrische Optik anwenden und von der Ausbreitung eines Strahls sprechen zu können, ist es notwendig, dass die Eigenschaften des optischen Mediums zeitunabhängig und räumlich nur schwach veränderlich innerhalb einer Wellenlänge λ sind. Somit gilt

$$\partial_t \varepsilon = 0, \qquad \partial_t \mu = 0, \qquad |\partial_{\underline{x}} \varepsilon| \ll \frac{\varepsilon}{\lambda}, \qquad |\partial_{\underline{x}} \mu| \ll \frac{\mu}{\lambda} \quad . \tag{III.1}$$

Die Maxwell-Gleichungen im ladungs- und stromfreien Medium

$$\partial_{\underline{x}} \times \underline{H} = \partial_t \underline{D}, \qquad \partial_{\underline{x}} \underline{B} = 0 \tag{III.2}$$

$$\partial_{\underline{x}} \times \underline{E} = -\partial_t \underline{B}, \qquad \partial_{\underline{x}} \underline{D} = 0 \tag{III.3}$$

und die Materialgleichungen

$$\underline{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \underline{E}, \qquad \underline{B} = \mu_0 \mu \underline{H}, \quad \text{(isotrop)} \tag{III.4}$$

ergeben

$$\partial^2_{\underline{x}} \underline{E} - \frac{n^2}{c^2} \partial_t^2 \underline{E} = -\partial_{\underline{x}} (\underline{E} \partial_{\underline{x}} \ln \varepsilon) - \partial_{\underline{x}} \ln \mu \times \partial_{\underline{x}} \times \underline{E} \quad . \tag{III.5}$$

Die rechte Seite ist aber von der Ordnung $O\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ während die linke Seite $O\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)$ ist. Folglich gilt die Wellengleichung wie in homogenen und isotropen Isolatoren

$$\partial^2_{\underline{x}} \underline{E} - \frac{n^2}{c^2} \partial_t^2 \underline{E} = 0 \quad . \tag{III.6}$$

Es gilt aber trotzdem $n = n(\underline{x})$ wegen $n^2 = \varepsilon(\underline{x})\mu(\underline{x})$.

Im streng homogenen Medium folgt die gut bekannte Lösung

$$E_j = E_{j0} e^{i(\underline{k}\underline{x} - \omega t)} \tag{III.7}$$

mit der Dispersionsbeziehung

$$\underline{k}^2 = \frac{n^2}{c^2} \omega^2 \tag{III.8}$$

und

$$k \equiv |\underline{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad . \tag{III.9}$$

Weiterhin schreiben wir

$$k = n k_0, \qquad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}; \tag{III.10}$$

k_0, λ_0 stellen die Wellenzahl bzw. Wellenlänge dar, die die Welle im Vakuum annehmen würde. Jetzt führen wir noch den Einheitsvektor der Ausbreitungsrichtung $\hat{\underline{s}}$ ein und können dann schreiben

$$\underline{k} = k \hat{\underline{s}} = k_0 n \hat{\underline{s}} \tag{III.11}$$

und

$$E_i = E_{i0} e^{i k_0 (n \hat{\underline{s}}\, \underline{x} - ct)}, \quad i = 1, 2, 3 \tag{III.12}$$

Die Größe $L = n\underline{\hat{s}}\,\underline{x}$ ist die ***optische Weglänge*** oder das ***Eikonal***.

Im schwach inhomogenen Medium wird nun für den optischen Weg allgemein $L(\underline{x})$ angesetzt und die Amplitude wird ebenfalls variabel zugelassen, so dass

$$E_i = E_{i0}(\underline{x})e^{ik_0(L(\underline{x})-ct)} \tag{III.13}$$

zu schreiben ist. Die reelle Amplitude wird substituiert durch $A = \ln E_{i0}$, so dass

$$E_i = e^{A(\underline{x})+ik_0(L(\underline{x})-ct)} \tag{III.14}$$

in die Wellengleichung einzusetzen ist. Es folgt

$$\partial_{\underline{x}} E_i = \left(\partial_{\underline{x}} A + ik_0\partial_{\underline{x}} L\right) e^{A+ik_0(L-ct)} \tag{III.15}$$

$$\partial^2_{\underline{x}} E_i = \left\{\partial^2_{\underline{x}} A + ik_0\partial^2_{\underline{x}} L + (\partial_{\underline{x}} A + ik_0\partial_{\underline{x}} L)^2\right\} e^{A+ik_0(L-ct)} \tag{III.16}$$

und somit

$$\partial^2_{\underline{x}} E_i - \frac{n^2}{c^2}\partial^2_t E_i = \left\{\partial^2_{\underline{x}} A + ik_0\partial^2_{\underline{x}} L + (\partial_{\underline{x}} A)^2 + 2ik_0\partial_{\underline{x}} A\partial_{\underline{x}} L - k_0^2(\partial_{\underline{x}} L)^2 + k_0^2 n^2\right\} e^{A+ik_0(L-ct)} = 0 \tag{III.17}$$

Wir benutzen nun die schwache Abhängigkeit von A und L von $\underline{x}$. Mathematisch wird dies durch $\lambda_0 \to 0$ beschrieben, was gerade dem Bild der geometrischen Optik entspricht. So folgt die ***Eikonalgleichung der geometrischen Optik***

$$\left(\partial_{\underline{x}} L\right)^2 = n^2 \quad , \tag{III.18}$$

bzw.

$$\left|\partial_{\underline{x}} L\right| = n, \qquad \partial_{\underline{x}} L = n\underline{\hat{s}} \tag{III.19}$$

oder

$$L = \int_{P_1}^{P_2} n\underline{\hat{s}}\, d\underline{x} = \int_{P_1}^{P_2} n\, ds \quad . \tag{III.20}$$

Die optische Weglänge L ist damit wie eine Trajektorie auffaßbar, entlang der sich die Photonen quasimechanisch ausbreiten.

Beweis: siehe M. Kline, J.W. Kay, Electromagnetic theory and geom. Opt., p. 70-72

2.2 Die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik

Im Fokus der Hamilton-Jacobi-Theorie steht die Wirkungsfunktion S, auch ***Hamiltonsche Prinzipalfunktion*** oder ***Erzeugende***[1] genannt. Diese Funktion ist über die Lage- und Impulskoordinaten eines Teilchens hinaus interpretierbar, und man kann ihr z. B. Phasenflächen zuschreiben, die eine Assoziation zum Wellenbild herstellen.

Wir rufen uns die wichtigen Schritte der Theorie in Erinnerung und setzen dazu bei den Hamiltonschen Kanonischen Gleichungen

$$\dot{p}_k = -\partial_{q_k} H, \qquad \dot{q}_k = \partial_{p_k} H \tag{III.21}$$

mit

$$H(p_k, q_k, t) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(q_k, \dot{q}_k, t) \tag{III.22}$$

[1] Erzeugende bzgl. der kanonischen Transformationen, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

an.

Zugrunde liegt diesen Gleichungen das Hamiltonsche Prinzip

$$\delta \int_{t_0}^{t} L\, dt = \delta \int_{t_0}^{t} \left(\sum_k \dot{q}_k p_k - H \right) dt' = 0 \quad . \tag{III.23}$$

Der Integrand ist nicht eindeutig festgelegt; eine additive totale zeitliche Ableitung einer Funktion S ist ohne Einflußauf das Extremum, solange die Variationen bei t_0, t verschwinden. Wir setzen

$$\sum_k \dot{q}_k p_k - H = \frac{dS}{dt} \quad , \tag{III.24}$$

wobei $S = S(q_k, t, q_{k0}, t_0)$ ist. Bei t_0 und t verschwinden die Variationen der q_{k0}, q_k beim Hamilton-Prinzip immer. Ausführen der totalen Ableitung ergibt

$$\sum_k \dot{q}_k p_k - H(q_k, p_k, t) = \sum_k \partial_{q_k} S \cdot \dot{q}_k + \partial_t S \quad . \tag{III.25}$$

Vergleich der Koeffizienten von $\dot{q}_k$ ergibt

$$p_k = \partial_{q_k} S \tag{III.26}$$

und es verbleibt

$$\partial_t S + H(q_k, p_k, t) = 0 \quad . \tag{III.27}$$

Zusammengefaßt folgt die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$\partial_t S + H(q_k, \partial_{q_k} S, t) = 0 \quad . \tag{III.28}$$

S hat die Dimension einer Wirkung; sie wird durch diese partielle Differentialgleichung 1. Ordnung bestimmt.

> **Bemerkung:** Partielle Differentialgleichungen 1. Ordnung löst man mit der Charakteristiken-Methode. Die Charakteristiken der Hamilton-Jacobi-Gleichung sind gerade die Hamiltonschen Gleichungen.

Von besonderem Interesse ist die Hamilton-Jacobi-Gleichung wenn die Hamiltonfunktion ***nicht explizit*** von der Zeit abhängt, also

$$\partial_t S + H(q_k, \partial_{q_k} S) = 0 \tag{III.29}$$

gilt. Der Separationsansatz

$$S(q_k, t) = W(q_k) - \beta t, \quad \beta = \text{const.} \tag{III.30}$$

führt auf

$$H(q_k, \partial_{q_k} W) = \beta \quad . \tag{III.31}$$

Wenn das System konservativ ist, ist eine der Integrationskonstanten die Energie U. Dann gilt $U = \beta$ und somit

$$H(q_k, \partial_{q_k} W) = U \quad . \tag{III.32}$$

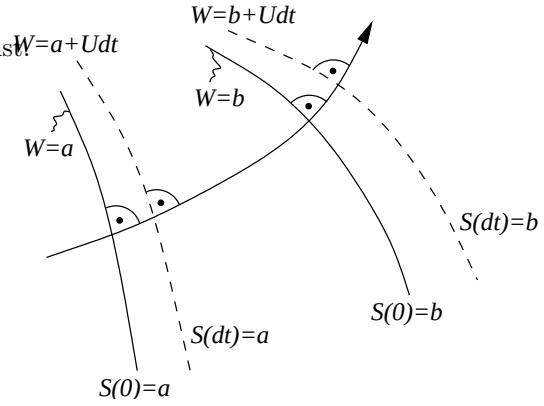
Soweit die Erinnerung an die Hamilton-Jacobi-Theorie.

S und W sollen nun interpretiert werden für ein System aus ***einem*** Teilchen, bei dem H nicht explizit von der Zeit abhängt, also

$$S(\underline{x},t) = W(\underline{x}) - Ut \quad . \tag{III.33}$$

S=const. beschreibt Flächen im $\mathbb{R}^3$, die sich ausbreiten. Die Flächen können wir als Wellenfronten auffassen. W=const. beschreibt feststehende Flächen im $\mathbb{R}^3$

Ein Wert S=const. der Wirkungsfunktion wandert im laufe der Zeit von einer W-Fläche zur anderen.



Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten S=const. folgt über $dS = 0$ aus

$$\begin{aligned} dS = \partial_{\underline{x}} S d\underline{x} + \partial_t S dt = \\ |\partial_{\underline{x}} S| ds + \partial_t S dt = 0 \end{aligned} \tag{III.34}$$

zu

$$v_s = \frac{ds}{dt} = -\frac{\partial_t S}{|\partial_{\underline{x}} S|} = \frac{U}{\partial_{\underline{x}} W}, \tag{III.35}$$

$$\underline{v}_s = v_s \hat{\underline{s}}, \qquad \hat{\underline{s}} = \frac{\partial_{\underline{x}} S}{|\partial_{\underline{x}} S|} \tag{III.36}$$

Das Teilchen bewege sich im Potential $\widehat{V}$. Dann gilt

$$H = \frac{\underline{p}^2}{2m} + \widehat{V}, \qquad p_i = \partial_{q_i} S = \partial_{x_i} W \tag{III.37}$$

und weiter

$$\frac{1}{2m} (\partial_x W)^2 + \widehat{V} = U \tag{III.38}$$

$$(\partial_x W)^2 = 2m(U - \widehat{V}) = 2m\widehat{T} = p^2, \qquad p = |\underline{p}| \quad . \tag{III.39}$$

Es folgt

$$v_s = \frac{U}{\sqrt{2m\widehat{T}}} = \frac{U}{p} = \frac{U}{mv_T}, \qquad v_T = \text{Teilchengeschwindigkeit.} \tag{III.40}$$

Besonders beachten wollen wir hier die Analogie in den Gleichungen zur Wirkungsausbreitung und der Eikonalgleichung der Geometrischen Optik, die die Strahlausbreitung beschreibt:

$$(\partial_x W)^2 = p^2 \quad , \tag{III.41}$$

$$(\partial_x L)^2 = n^2 \quad . \tag{III.42}$$

Die Hamilton-Jacobi-Gleichung wird mitunter auch als die Eikonalgleichung des Materiefeldes bezeichnet.

Zusammenfassend zu diesem Abschnitt ist festzustellen, dass die Hamilton-Jacobi-Theorie neben der Teilchengeschwindigkeit v_T eine weitere charakteristische Geschwindigkeit v_S beinhaltet:

$$v_S = \frac{U}{\sqrt{2m(U - \widehat{V})}} \tag{III.43}$$

$$v_T = \sqrt{\frac{2}{m}(U - \widehat{V})} \tag{III.44}$$

Die Vermutung liegt nahe, dass diese Geschwindigkeiten mit der Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit ihr Gegenstück im Wellenbild finden.

Wir weisen noch auf folgenden interessanten Zusammenhang hin:

$$v_S \cdot v_T = \frac{U}{m} \quad \text{bzw.} \quad m\, v_S\, v_T = U \tag{III.45}$$

Man vergleiche mit $m \cdot c^2 = U$.

Insbesondere gilt für ein freies Teilchen ($\widehat{V} \equiv 0$)

$$v_S = \sqrt{\frac{U}{2m}} = \frac{p}{2m}, \qquad v_T = \sqrt{\frac{2U}{m}} = \frac{p}{m} \tag{III.46}$$

also

$$v_S = \frac{1}{2} v_T \quad . \tag{III.47}$$

3 Materiewellen

Nach den Vorbereitungen in den beiden vorhergehenden Abschnitten, in denen die Teilchentrajektorien in Form der Eikonalgleichung aus den Maxwell-Gleichungen auf der einen Seite und Wellenfronten aus der Hamilton-Jacobi-Gleichung für ein Teilchen auf der anderen Seite ableitet wurden, soll nun der nächste Schritt zur Zusammenführung gegangen werden.

Wir betrachten dazu ein kräftefreies Teilchen (z.B. ein Elektron). Wir suchen nach einer Beschreibung, die der Dualität gerecht wird, also sowohl der Korpuskel- als auch der Wellenvorstellung Rechnung trägt.

1. Versuch: Teilchen durch ebene Welle beschreiben:

$$\Psi(\underline{x}, t) = A \cdot e^{i(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t)}, \qquad A = \text{const.} \tag{III.48}$$

$$\underline{k} \| \underline{v}_T, \qquad \underline{v}_T : \text{Teilchengeschwindigkeit} \tag{III.49}$$

$$k = |\underline{k}| \frac{2\pi}{\lambda} \tag{III.50}$$

   Die ebene Welle ist jedoch unendlich ausgedehnt und eine äquivalenz zur Lokalität des Teilchens ist nicht vorstellbar.

2. Versuch: Teilchen durch ein Wellenpaket beschreiben:

$$\Psi(\underline{x}, t) = \int A(\underline{k}') e^{i[\underline{k}'\,\underline{x} - \omega(\underline{k}')t]} d^3k' \tag{III.51}$$

   Die spezielle Struktur der räumlichen Verteilung wird durch die spezielle Wahl von $A(\underline{k}')$ bestimmt. Für eine ebene Welle wäre $A(\underline{k}')$ eine δ-Funktion bei $\underline{k}$. Wir betrachten jetzt ein $A(\underline{k}')$, das auch in einer Umgebung von $\underline{k}$ nicht verschwindet.

In der Umgebung von $\underline{k}$ kann $\omega(\underline{k}')$ entwickelt werden:

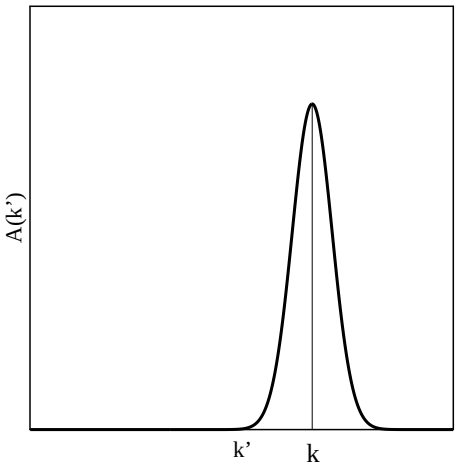
$$\omega(\underline{k}') = \omega(\underline{k}) + \partial_{\underline{k}}\omega(\underline{k}' - \underline{k}) \quad . \tag{III.52}$$

Die Substitution $\underline{k}'' = \underline{k}' - \underline{k}$ liefert

$$\Psi(\underline{x}, t) = \int A(\underline{k}'' + \underline{k}) e^{i[(\underline{k}'' + \underline{k})\underline{x} - \omega(\underline{k})t - \partial_{\underline{k}}\omega \underline{k}'' t]} d^3k'' \tag{III.53}$$

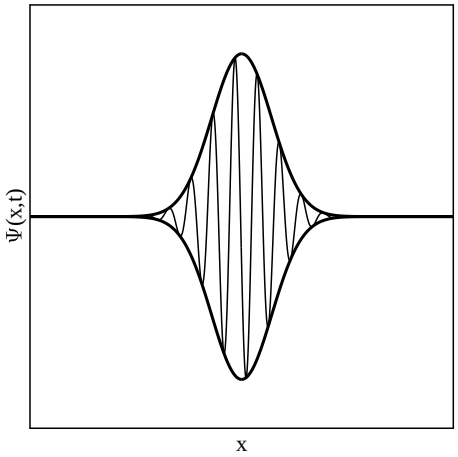
$$\Psi(\underline{x}, t) = \int \tilde{A}(\underline{k}'') e^{i\underline{k}''(\underline{x} - \partial_{\underline{k}}\omega t)} d^3k'' e^{i(\underline{k}\,\underline{x} - \omega(\underline{k})t)} \tag{III.54}$$

$$\Psi(\underline{x}, t) = \tilde{A}(\underline{x}, t) e^{i(\underline{k}\,\underline{x} - \omega(\underline{k})t)} \quad . \tag{III.55}$$



Wir führen noch folgende Umformung durch:
Mit $\hat{\underline{k}} := \underline{k}/k$ und $\hat{\underline{k}} \cdot \hat{\underline{k}} = 1$ folgt

$$\begin{aligned} \underline{k}\,\underline{x} - \omega(\underline{k})\,t &= \hat{\underline{k}}\,k\,\underline{x} - \omega\,\hat{\underline{k}}\,\hat{\underline{k}}\,t = \hat{\underline{k}}\,k\left(\underline{x} - \frac{\omega}{k}\hat{\underline{k}}\,t\right) \\ &= \underline{k}\left(\underline{x} - \frac{\omega}{k}\hat{\underline{k}}\,t\right) \quad . \end{aligned} \tag{III.56}$$



Dieses Paket besteht aus einer Trägerwelle $e^{i(\underline{k}(\underline{x} - \underline{v}_{Ph}t))}$ mit der Phasengeschwindigkeit

$$\underline{v}_{Ph} = \frac{\omega}{k} \cdot \hat{\underline{k}}, \tag{III.57}$$

und einer Amplitude $A(\underline{x}, t)$, die die Trägerwelle moduliert und damit die räumliche Lokalisierung des Wellenpaketes beschreibt.

Die Einhüllende A bewegt sich aber mit der Gruppengeschwindigkeit

$$\underline{v}_G = \partial_{\underline{k}}\omega \quad . \tag{III.58}$$

Nun stellen wir die Verbindung zu den Teilchenparametern her.

Es ist naheliegend, die Gruppengeschwindigkeit mit der Teilchengeschwindigkeit $\underline{v}_T$ zu identifizieren und die Phasengeschwindigkeit mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit $\underline{v}_S$ der Wirkungsflächen S=const :

$$\underline{v}_G = \underline{v}_T \tag{III.59}$$

$$\underline{v}_{Ph} = \underline{v}_S \tag{III.60}$$

Betragsbildung liefert

$$v_G = v_T \tag{III.61}$$

$$v_{Ph} = v_S \tag{III.62}$$

$$\text{wobei} \qquad \mathrm{v_{Ph}} = \frac{\omega}{\mathrm{k}} \qquad \text{und} \qquad \mathrm{v_G} = \partial_{\mathrm{k}}\omega.$$

Die letzte Formel ergibt sich aus

$$\underline{v}_G = \frac{\partial\omega}{\partial\underline{k}} = \frac{\partial\omega}{\partial k}\frac{\partial k}{\partial\underline{k}} = \frac{\partial\omega}{\partial k}\hat{\underline{k}} \quad . \tag{III.63}$$

Setzen wir die aus der Mechanik bekannten Größen ein, so folgt

$$\partial_k \omega = \frac{p}{m} \quad , \tag{III.64}$$

$$\frac{\omega}{k} = \frac{p}{2m} \quad . \tag{III.65}$$

Elimination von $\frac{p}{m}$ ergibt eine Differentialgleichung für $\omega(k)$ zu

$$\partial_k \omega = 2\frac{\omega}{k} \tag{III.66}$$

$$\frac{d\omega}{\omega} = 2\frac{dk}{k} \tag{III.67}$$

$$\ln \omega = 2 \ln k + \ln \frac{1}{2\mu}, \qquad \ln \frac{1}{2\mu} = \text{Integrationskonstante.} \tag{III.68}$$

mit der Lösung

$$\omega(k) = \frac{k^2}{2\mu} \quad \text{(Dispersionsrelation kräftefreier Materiewellen).} \tag{III.69}$$

Diese Beziehung oben wiederum eingesetzt liefert

$$\frac{k}{\mu} = \frac{p}{m} \quad bzw. \quad p = \frac{m}{\mu} \cdot k \tag{III.70}$$

und wegen

$$U = \frac{p^2}{2m} \tag{III.71}$$

folgt

$$U = \frac{m^2}{\mu^2} k^2 \frac{1}{2m} = \frac{m}{\mu} \cdot \omega \quad . \tag{III.72}$$

Hier erkennen wir schon die ***de Broglie-Beziehung***

$$p = \hbar k, \quad U = \hbar \omega \quad , \tag{III.73}$$

wenn man $\frac{m}{\mu} = \hbar$ setzt.

Wir können jetzt wieder zu Vektoren übergehen und erhalten

$$\omega(\underline{k}) = \frac{\hbar}{2m} \underline{k}^2, \qquad \underline{p} = \hbar \underline{k}, \qquad U = \hbar\omega = \frac{\underline{p}^2}{2m} \quad . \tag{III.74}$$

Der Ansatz eines Wellenpaketes $\Psi(\underline{x}, t)$ zur Beschreibung der Dualität scheint erfolgversprechend. Der tatsächliche Erfolg ist daran zu messen, ob eine Materiefeldgleichung für Ψ zu finden ist.

4 Konzept für die Materiefeldgleichung (Schrödinger-Gleichung)

Für die Konstruktion der Schrödinger-Gleichung stehen folgende Anhaltspunkte zur Verfügung.

1. **Linearität:** Interferenzerscheinungen machen es notwendig, dass $\Psi_1 + \Psi_2$ eine Lösung ist, falls Ψ_1 und Ψ_2 Lösungen sind.
2. **Homogenität:** Materie hat keine Senken oder Quellen.
3. **Einfachheit:** Die Differentialgleichungen der Mechanik und Elektrodynamik sind von 2. Ordnung. Es wird versucht, für die Schrödinger-Gleichung auch auf höhere Ordnungen zu verzichten.
4. **Grenzfälle:** Als gewisse Grenzfälle sollen die Hamilton-Jacobi-Gleichung als Eikonalgleichung des Materiefeldes sowie die Erhaltung des Materieflusses enthalten sein.

Dies führt auf folgenden Ansatz:

$$\left(a + b_a\partial_{x_a} + b_0\partial_t + c_{ab}\partial_{x_a}\partial_{x_b} + c_{k_0}\partial_{x_a}\partial_t + c_{00}\partial_t^2\right)\Psi = 0 \tag{III.75}$$

Alle Koeffizienten sind Funktionen von $\underline{x}$ und t:

$$a = a(\underline{x}, t), \qquad b_0 = b_0(\underline{x}, t) \quad \text{usw.} \tag{III.76}$$

Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention. Wir zerlegen in Real- und Imaginärteile:

$$a = a' + ia'', \qquad b_0 = b_0' + ib_0'' \quad \text{usw.} \tag{III.77}$$

$$\Psi(\underline{x}, t) = A(\underline{x}, t)e^{iG(\underline{x},t)}, \quad A,\, G \quad reell \tag{III.78}$$

Zwischenrechnungen:

$$\partial_{x_a}\Psi = \left(\partial_{x_a}A + i\partial_{x_a}G\cdot A\right)e^{iG} \tag{III.79}$$

$$\partial_t\Psi = \left(\partial_t A + i\partial_t G\cdot A\right)e^{iG} \tag{III.80}$$

$$\partial_{x_a}\partial_{x_b}\Psi = \left(\partial_{x_a}\partial_{x_b}A + i\partial_{x_a}\partial_{x_b}G\cdot A + i\partial_{x_a}G\partial_{x_b}A + i\partial_{x_a}A\partial_{x_b}G - \partial_{x_a}G\partial_{x_b}G\cdot A\right)e^{iG} \tag{III.81}$$

$$\partial_t^2\Psi = \left(\partial_t^2 A + i\partial_t^2 G\cdot A + 2i\partial_t G\cdot\partial_t A - (\partial_t G)^2 A\right)e^{iG} \tag{III.82}$$

$$\partial_{x_a}\partial_t\Psi = \left(\partial_{x_a}\partial_t A + i\partial_{x_a}\partial_t G\cdot A + i\partial_{x_a}G\partial_t A + i\partial_{x_a}A\partial_t G - \partial_{x_a}G\partial_t G\cdot A\right)e^{iG} \tag{III.83}$$

Realteil:

$$\begin{aligned}
&a' + b_a'\frac{1}{A}\partial_{x_a}A - b_a''\partial_{x_a}G + b_0'\frac{1}{A}\partial_t A - b_0''\partial_t G + c_{ab}'\frac{1}{A}\partial_{x_a}\partial_{x_b}A - c_{ab}'\partial_{x_a}G\partial_{x_b}G\\
&- c_{ab}''\partial_{x_a}\partial_{x_b}G - c_{ab}''\partial_{x_a}G\frac{1}{A}\partial_{x_b}A - c_{ab}''\frac{1}{A}\partial_{x_a}A\partial_{x_b}G + c_{k_0}'\frac{1}{A}\partial_{x_a}\partial_t A - c_{k_0}'\partial_{x_a}G\partial_t G\\
&- c_{k_0}''\partial_{x_a}\partial_t G - c_{k_0}''\partial_{x_a}G\frac{1}{A}\partial_t A - c_{k_0}''\frac{1}{A}\partial_{x_a}A\partial_t G + c_{00}'\frac{1}{A}\partial_t^2 A - c_{00}'\left(\partial_t G\right)^2\\
&- c_{00}''\partial_t^2 G - 2c_{00}''\partial_t G\frac{1}{A}\partial_t A = 0
\end{aligned} \tag{III.84}$$

Imaginärteil:

$$\begin{aligned} & a'' + b_a'' \frac{1}{A} \partial_{x_a} A + b_a' \partial_{x_a} G + b_0' \partial_t G - b_0'' \frac{1}{A} \partial_t A + c_{ab}' \partial_{x_a} \partial_{x_b} G + c_{ab}' \partial_{x_a} G \frac{1}{A} \partial_{x_b} A \\ & + c_{ab}' \frac{1}{A} \partial_{x_a} A \partial_{x_b} G + c_{ab}'' \frac{1}{A} \partial_{x_a} \partial_{x_b} A - c_{ab}'' \partial_{x_a} G \partial_{x_b} G + c_{k_0}' \partial_{x_a} \partial_t G + c_{k_0}' \partial_{x_a} G \frac{1}{A} \partial_t A \\ & + c_{k_0}' \frac{1}{A} \partial_{x_a} A \partial_t G + c_{k_0}'' \frac{1}{A} \partial_{x_a} \partial_t A - c_{k_0}'' \partial_{x_a} G \partial_t G + c_{00}' \partial_t^2 G - c_{00}' 2 \partial_t G \frac{1}{A} \partial_t A \\ & + c_{00}'' \frac{1}{A} \partial_t^2 A - c_{00}'' \left(\partial_t G\right)^2 = 0 \end{aligned} \tag{III.85}$$

Die Anhaltspunkte (1.-3.) sind damit eingearbeitet.

Es ist nun der Vergleich mit den Grenzfällen vorzunehmen.

- Die dimensionslose Phase G soll im Grenzfall kleiner Wellenlängen mit dem Eikonal S des Materiefeldes, das der Hamilton-Jacobi-Gleichung genügt, verknüpft werden. Da S die Dimension einer Wirkung hat, liegt im Grenzfall die Entsprechung

$$G(\underline{x}, t) = \frac{1}{\hbar} S(\underline{x}, t) \tag{III.86}$$

  nahe.

- Die Hamilton-Jacobi-Gleichung für ein Teilchen im Potential $\widehat{V}(\underline{x})$ lautet

$$\partial_t S + \frac{1}{2m} \left(\partial_{\underline{x}} S\right)^2 + \widehat{V}(\underline{x}) = 0 \tag{III.87}$$

  bzw.

$$\hbar \partial_t G + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\partial_{\underline{x}} G\right)^2 + \widehat{V} = 0 \tag{III.88}$$

  Diese Gleichung wird als ein Grenzfall erwartet.

- Die Erhaltung des Materieflusses wird durch eine Kontinuitätsgleichung für die Dichte $\rho(\underline{x}, t)$ und die Flußdichte $\underline{j}(\underline{x}, t)$ beschrieben. Sie lautet

$$\partial_t \rho + \partial_{\underline{x}} \underline{j} = 0 \quad . \tag{III.89}$$

Die Flußdichte ist wiederum

$$\underline{j} = \rho \cdot \underline{v}_T = \rho \frac{\underline{p}}{m} = \frac{\rho}{m} \partial_{\underline{x}} S \quad . \tag{III.90}$$

Die Kontinuitätsgleichung lautet damit

$$\partial_t \rho + \frac{1}{m} \partial_{\underline{x}} (\rho \partial_{\underline{x}} S) = \partial_t \rho + \frac{\rho}{m} \partial_{\underline{x}}^2 S + \frac{1}{m} \partial_{\underline{x}} \rho \partial_{\underline{x}} S = 0 \quad . \tag{III.91}$$

Als Zusammenhang zwischen der Dichte ρ und dem Materiefeld Ψ ist

$$\Psi^* \Psi = A^2 = \text{const.} \cdot \rho \tag{III.92}$$

naheliegend. Dann sollte im Grenzfall

$$2A \partial_t A + \frac{A^2}{m} \hbar \partial_{\underline{x}}^2 G + \frac{\hbar}{m} 2A \partial_{\underline{x}} A \partial_{\underline{x}} G = 0 \tag{III.93}$$

bzw.

$$-\hbar\frac{1}{A}\partial_t A-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 G-\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{A}\partial_{\underline{x}}A\cdot\partial_{\underline{x}}G=0 \tag{III.94}$$

gelten. Diese Gleichung wird somit als zweite Grenzfallgleichung erwartet.

Wenn man nun die Koeffizienten des Ansatzes wie folgt wählt

$$a'=V \qquad b_k'=0 \qquad b_k''=0 \qquad b_0'=0 \qquad b_0''=-\hbar \tag{III.95}$$

$$c_{kl}'=-\frac{\hbar^2}{2m}\delta_{kl} \qquad c_{kl}''=0 \qquad c_{k0}'=0 \qquad c_{k0}''=0 \tag{III.96}$$

$$c_{00}'=0 \qquad c_{00}''=0 \qquad a''=0 \tag{III.97}$$

so reduziert sich der Realteil auf

$$\hbar\partial_t G-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial_{\underline{x}}^2 A}{A}-(\partial_{\underline{x}}G)^2\right)+V=0 \tag{III.98}$$

und der Imaginärteil auf

$$-\hbar\frac{\partial_t A}{A}-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 G-\frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial_{\underline{x}}A}{A}\partial_{\underline{x}}G=0 \quad . \tag{III.99}$$

Die Grenzfallgleichungen werden damit bereits weitgehend dargestellt bis auf den Term $\frac{1}{A}\partial_{\underline{x}}^2 A$ in der ersten Gleichung. Im Grenzfall $\lambda\to 0$ wird aber

$$\left|\frac{\partial_{\underline{x}}^2 A}{A}\right|\ll\left(\partial_{\underline{x}}G\right)^2 \tag{III.100}$$

da $G=\underline{k}\,\underline{x}-\omega t$ und $\left|\partial_{\underline{x}}G\right|^2=k^2=\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\to\infty$ gilt. Die obige Koeffizientenwahl ist also mit dem Grenzfall konsistent.

Setzen wir die ermittelten Koeffizienten in den Ansatz ein, so folgt die Schrödinger-Gleichung

$$-i\hbar\partial_t\Psi-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2\Psi+\widehat{V}\Psi=0 \tag{III.101}$$

für das komplexe Materiefeld Ψ.

Bemerkungen:

- Die Überlegungen des Abschnitts sind keine Herleitung der Schrödinger-Gleichung. Unser Konzept könnte falsch sein, insbesondere (3.) ist nicht scharf faßbar. Vielleicht ist obige Gleichung doch zu einfach.
- Die Brauchbarkeit der Schrödinger-Gleichung hat sich bisher an einer Vielzahl von Anwendungen herausgestellt. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung stimmen hochpräzise mit experimentellen Aussagen überein.
- Unklar ist zunächst noch die Interpretation von Ψ.

Kapitel IV

Wellenmechanik

1 Grundgleichung

Als Grundgleichung der Wellenmechanik wird die Schrödinger-Gleichung postuliert:

$$H\Psi = i\hbar\partial_t\Psi \quad . \tag{IV.1}$$

Sie ist das Axiom der Wellenmechanik. H ist der Hamilton-Operator des Systems. Ψ ist die Wellenfunktion.

2 Interpretation der Wellenfunktion

Die Interpretation von Ψ war lange Zeit ein Gegenstand heftiger Kontroversen. Heute vertreten die Physiker mehrheitlich die unten angegebene Form der Interpretation. Die Auseinandersetzung über die Interpretation der Quantentheorie generell ist nach wie vor in vollem Gange.

Die heutige Interpretation geht auf Max Born (1926) zurück, die durch die Kopenhagener-Schule um Niels Bohr weiter ausgebaut wurde. Born schlug vor

$$|\Psi(\underline{x},t)|^2\, dV \tag{IV.2}$$

als Wahrscheinlichkeit zu betrachten, dass durch $\Psi(\underline{x},t)$ beschriebene Teilchen zur Zeit t bei $\underline{x}$ im Volumen $dV = dx_1\, dx_2\, dx_3$ zu finden, also

$$P(\underline{x},t)dV = |\Psi(\underline{x},t)|^2\, dV \quad . \tag{IV.3}$$

Damit diese Deutung stimmt, muss

$$\int |\Psi(\underline{x},t)|^2\, dV = 1 \tag{IV.4}$$

gelten, also das Teilchen mit Sicherheit irgendwo im Universum sein. Ψ muss eine quadratisch integrable Funktion sein. Sie muss insbesondere für $|\underline{x}| \to \infty$ genügend schnell abfallen.

Die Phasen der komplexen Wellenfunktion Ψ scheinen in dieser Überlegung keine Rolle zu spielen. Dies trifft allerdings nicht zu.

Wir betrachten zwei Lösungen $\Psi_1(\underline{x},t) = R_1 e^{i\theta_1}$ und $\Psi_2(\underline{x},t) = R_2 e^{i\theta_2}$. Da die Schrödinger-Gleichung linear ist, ist auch $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ Lösung. Dann gilt

$$|\Psi(\underline{x},t)|^2 = |\Psi_1(\underline{x},t) + \Psi_2(\underline{x},t)|^2 = \left|R_1(\underline{x},t)e^{i\theta_1(\underline{x},t)} + R_2(\underline{x},t)e^{i\theta_2(\underline{x},t)}\right|^2 \tag{IV.5}$$

$$= \left|e^{i\theta_1}\left(R_1 + R_2 e^{i(\theta_2-\theta_1)}\right)\right|^2 \tag{IV.6}$$

$$= R_1^2 + R_2^2 + R_1 R_2 e^{i(\theta_2-\theta_1)} + R_1 R_2 e^{-i(\theta_2-\theta_1)} \tag{IV.7}$$

$$= R_1^2 + R_2^2 + 2R_1 R_2 \cos(\theta_2 - \theta_1) \quad . \tag{IV.8}$$

Ein insgesamt wirkender Phasenfaktor geht nicht ein, jedoch die relative Phase $\theta_2 - \theta_1$. Diese beschreibt gerade die Interferenz.

Es ist noch zu zeigen, dass die Normierungsbedingungen für jeden Zeitpunkt erfüllt ist, wenn sie für $t = 0$ erfüllt ist.

Es ist

$$\partial_t P(\underline{x}, t) = \partial_t \Psi^* \cdot \Psi + \Psi^* \partial_t \Psi \tag{IV.9}$$

$$\partial_t \Psi = \frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 + \hat{V}\right)\Psi \tag{IV.10}$$

$$\partial_t \Psi^* = -\frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 + \hat{V}\right)\Psi^* \quad (\hat{V} = \hat{V}^*) \tag{IV.11}$$

$$\partial_t P = -\frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 \Psi^* \cdot \Psi\right) + \Psi^* \frac{1}{i\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 \Psi\right) \tag{IV.12}$$

$$= \frac{\hbar}{i2m}\partial_{\underline{x}}\left(\partial_{\underline{x}}\Psi^* \cdot \Psi - \Psi^* \partial_{\underline{x}}\Psi\right) \tag{IV.13}$$

Wir definieren jetzt die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\underline{j} = \frac{\hbar}{i2m}\left(\Psi^* \partial_{\underline{x}}\Psi - \Psi \partial_{\underline{x}}\Psi^*\right) \quad , \tag{IV.14}$$

woraus

$$\partial_t P = -\partial_{\underline{x}} \underline{j} \tag{IV.15}$$

bzw.

$$\partial_t P + \partial_{\underline{x}} \underline{j} = 0 \tag{IV.16}$$

folgt. Die Wahrscheinlichkeit genügt einer Kontinuitätsgleichung. Anwendung des Gaußschen Satzes liefert

$$\partial_t \int_V P\, dV + \oint_S \underline{j}\, d\underline{S} = 0 \quad . \tag{IV.17}$$

S ist die Oberfläche von V und liegt im Unendlichen. Dort ist aber $\underline{j} = 0$, so dass

$$\partial_t \int |\Psi|^2 dV = 0 \tag{IV.18}$$

gilt. Diese Eigenschaft untermauert die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Ψ-Funktion.

Wenn die Schrödinger-Gleichung gelöst ist und somit auch $P(\underline{x}, t)$ bekannt ist, können Erwartungswerte physikalischer Größen bestimmt werden. Für den Erwartungswert $\langle f \rangle$ einer Größe $f(\underline{x})$ gilt allgemein

$$\langle f \rangle = \int f(\underline{x}) P(\underline{x}, t) dV. \tag{IV.19}$$

Im Vorgriff auf spätere Verallgemeinerungen schreiben wir um zu

$$\langle f \rangle = \int \Psi^*(\underline{x}, t) f(\underline{x}) \Psi(\underline{x}, t) dV \quad . \tag{IV.20}$$

Für die Berechnung des Erwartungswertes $\langle \underline{p} \rangle$ des Impulses eines Teichens, kann diese Formel nicht unmittelbar angewandt werden. Zunächst gilt

$$\underline{p} = m\underline{v} = m\frac{d\underline{x}}{dt} \quad . \tag{IV.21}$$

Nun folgt

$$\langle \underline{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \underline{x} \rangle = m \frac{d}{dt} \int \Psi^* \underline{x} \Psi dV = m \int \left(\partial_t \Psi^* \cdot \underline{x} \Psi + \Psi^* \underline{x} \partial_t \Psi \right) dV \tag{IV.22}$$

$$= -m \frac{1}{i\hbar} \int \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\underline{x}}^2 + V \right) \Psi^* \underline{x} \Psi - \Psi^* \underline{x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\underline{x}}^2 + V \right) \Psi \right\} dV \tag{IV.23}$$

$$= -m \frac{1}{i\hbar} \frac{-\hbar^2}{2m} \int \left\{ \partial_{\underline{x}}^2 \Psi^* \cdot \underline{x} \Psi - \Psi^* \underline{x} \partial_{\underline{x}}^2 \Psi \right\} dV \tag{IV.24}$$

$$= \frac{\hbar}{2i} \int \left\{ \partial_{\underline{x}}^2 \Psi^* \cdot \underline{x} \Psi - \Psi^* \underline{x} \partial_{\underline{x}}^2 \Psi \right\} dV \quad . \tag{IV.25}$$

Der Integrand läßt sich umformen in

$$\partial_{\underline{x}}^2 \Psi^* \cdot \underline{x} \Psi - \Psi^* \underline{x} \partial_{\underline{x}}^2 \Psi = \partial_{\underline{x}} \left[\left(\partial_{\underline{x}} \Psi^* \right) \Psi \otimes \underline{x} - \Psi^* \left(\partial_{\underline{x}} \Psi \right) \otimes \underline{x} - \Psi^* \Psi \underline{\delta} \right] + 2 \Psi^* \partial_{\underline{x}} \Psi \tag{IV.26}$$

mit

$$\underline{\underline{\delta}} = \delta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{IV.27}$$

Somit folgt unter Verwendung des Gaußschen Satzes und der gleichen Argumentation wie oben

$$\langle \underline{p} \rangle = \frac{\hbar}{2i} \int 2 \Psi^* \partial_{\underline{x}} \Psi dV = \int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}} \Psi dV \quad . \tag{IV.28}$$

Dadurch wird nahegelegt, dass der Impuls durch den Operator

$$\underline{p} = \frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}} \tag{IV.29}$$

darzustellen ist. Dies läßt sich sofort verallgemeinern zu

$$\langle f(\underline{p}) \rangle = \int \Psi^*(\underline{x}, t) f(\frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}}) \Psi(\underline{x}, t) dV \quad , \tag{IV.30}$$

z. B.

$$\langle \underline{p}^2 \rangle = \int \Psi^* (-\hbar^2 \partial_{\underline{x}}^2) \Psi dV \quad . \tag{IV.31}$$

Wir gehen noch weiter und definieren für einen beliebigen Operator A die Eigenschaft

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi dV \quad , \tag{IV.32}$$

wobei A vom Ort, Impuls und ggf. weiteren Teilchen- oder Systemparametern abhängen kann.

Kommen wir noch einmal zum Impulsoperator $\underline{p} = \frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}}$ zurück. Die Schrödinger-Gleichung (III.101) können wir damit auch schreiben als

$$\left(\frac{\underline{p}^2}{2m} + \hat{V}(\underline{x}) \right) \Psi(\underline{x}, t) = i\hbar \partial_t \Psi(\underline{x}, t) \quad . \tag{IV.33}$$

Aufgrund der Analogie zur Hamilton-Funktion eines Teilchens liegt es nahe, die Größe

$$H = \frac{\underline{p}^2}{2m} + \hat{V} = \frac{\left(\frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}} \right)^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_{\underline{x}}^2 + \hat{V} \tag{IV.34}$$

als Hamilton-Operator zu bezeichnen und die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$H\Psi = i\hbar\partial_t\Psi \tag{IV.35}$$

zu schreiben. Damit ist auch der Weg vorgezeichnet, die Schrödinger-Gleichung für Mehrteilchensysteme und komplexere Systeme zu verallgemeinern. Sie gilt in der angegebenen Form mit dem entsprechenden Hamilton-Operator des Systems. Ψ ist dann das Materiefeld des Gesamtsystems. Bei einem N-Teilchen-System ersetzen wir die Teilchenkoordinaten

$$\begin{aligned} \underline{x} \to \underline{x}^1, \underline{x}^2, \ldots, \underline{x}^N &= x_1^1, x_2^1, x_3^1, x_1^2, x_2^2, x_3^2, \ldots, x_1^N, x_2^N, x_3^N \\ &= x_1, x_2, \ldots, x_{3N} = x_k, \qquad k = 1, \ldots, 3N \quad ; \\ dV \to dV^1 \ldots dV^N &= dx_1 \ldots dx_{3N} \quad . \end{aligned} \tag{IV.36}$$

Der „Phasenraum“ umfaßt offensichtlich nur die Ortskoordinaten der Teilchen. Seine Dimension ist halb so großwie die des klassischen Phasenraumes.

3 Operatoren und Kommutatoren

In der Quantenmechanik wird eine physikalische Größe durch einen Operator repräsentiert. Ein Operator kann dabei durchaus eine Funktion wie in der klassischen Mechanik sein. Als Beispiel sind Ort $\underline{x}$ oder das Potential $\widehat{V}(\underline{x})$ zu nennen, in dem sich ein Teilchen bewegt. Der Impuls $\underline{p}$ hingegen ist wie in IV.2 dargelegt durch einen Differentialoperator in der Form

$$\underline{p} = \frac{\hbar}{i}\partial_{\underline{x}} \tag{IV.37}$$

darzustellen. Der Hamilton-Operator für ein Teilchen der Masse m ergibt sich zu

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 + \widehat{V}(\underline{x}) \tag{IV.38}$$

und ist eine Kombination der genannten Operatoren. Operatoren sind allgemeinere Abbildungen als multiplikative Funktionen.

Einer der wichtigen Unterschiede ist, dass zwei Operatoren i. a. nicht mehr unabhängig von der Reihenfolge ihrer Wirkung das gleiche Resultat erzeugen. Exemplarisch betrachten wir dazu zwei Operatoren A und B, die wir speziell

$$A = x \tag{IV.39}$$

$$B = p = \frac{\hbar}{i}\partial_x \tag{IV.40}$$

wählen, und nacheinander auf Ψ wirken lassen. Es folgt

$$AB\Psi = x\frac{\hbar}{i}\partial_x\Psi = \frac{\hbar}{i}x\partial_x\Psi \quad , \tag{IV.41}$$

$$BA\Psi = \frac{\hbar}{i}\partial_x x\Psi = \frac{\hbar}{i}((\partial_x x)\Psi + x\partial_x\Psi) \quad , \tag{IV.42}$$

somit $(AB - BA)\Psi = i\hbar\Psi$

oder $AB - BA = i\hbar I$.

Definition:

Die Größe $[A, B] := AB - BA$ heißt ***Kommutator*** der Operatoren A und B. I ist der ***identische Operator***.

Der Kommutator ist selbst wieder ein Operator; um dies zu unterstreichen wird ggf. der identische Operator I angefügt.

Insbesondere gilt

$$[x_a, x_b] = 0, \qquad [p_a, p_b] = 0, \qquad [p_a, x_b] = \frac{\hbar}{i} I\delta_{ab}, \quad a, b = 1, 2, 3. \tag{IV.43}$$

Zur Beschreibung eines quantenmechanischen Vielteilchensystems benutzen wir die generalisierten Koordinaten q_k und Impulse p_k, die natürlich Operatoren darstellen. Dann gelten analog die Kommutator- oder Vertauschungsregeln

$$[q_k, q_l] = 0, \qquad [p_k, p_l] = 0, \qquad [p_k, q_l] = \frac{\hbar}{i}\delta_{kl} I \quad , \tag{IV.44}$$

wobei $k, l = 1, 2, ..., f$ für ein System mit f Freiheitsgraden. Ist A ein Operator, der funktional von den p's und q's abhängt, also

$$A = A\left(p_1, \cdots, p_f, q_1, \cdots, q_f\right) \tag{IV.45}$$

oder kurz geschrieben

$$A = A(p_k, q_l) \quad , \tag{IV.46}$$

dann gilt

$$[q_k, A] = i\hbar\partial_{p_k} A \quad , \tag{IV.47}$$

$$[p_k, A] = -i\hbar\partial_{q_k} A \quad . \tag{IV.48}$$

Beweisskizze:

> A wird in eine Potenzreihe nach p_k und q_k entwickelt. Die Kommutatorregeln für die Potenzen der p_k und q_k sind durch vollständig Induktion zu beweisen (üA).

Insbesondere gilt für $A = H$

$$[q_k, H] = i\hbar\partial_{p_k} H \quad , \tag{IV.49}$$

$$[p_k, H] = -i\hbar\partial_{q_k} H \quad . \tag{IV.50}$$

Hier bietet sich der Vergleich mit der klassischen Mechanik an. In Poisson-Klammern-Schreibweise lauten die Hamiltonschen Gleichungen

$$\{q_k, H\} = \partial_{p_k} H = \dot{q_k} \quad , \tag{IV.51}$$

$$\{p_k, H\} = -\partial_{q_k} H = \dot{p_k} \quad , \tag{IV.52}$$

wobei die Poisson-Klammern wie folgt definiert sind:

$$\{A, B\} := \sum_k (\partial_{q_k} A\partial_{p_k} B - \partial_{p_k} A\partial_{q_k} B) \tag{IV.53}$$

4 Das Ehrenfestsche Theorem

A sei der einer physikalischen Größe zugeordnete Operator. Dann gilt nach (IV.32) für den Mittelwert

$$\langle A\rangle = \int \Psi^* A\Psi dV \quad . \tag{IV.54}$$

Zeitliche Differentiation liefert

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \int \partial_t\Psi^* A\Psi dV + \int \Psi^* A\partial_t\Psi dV + \int \Psi^*\partial_t A\Psi dV \quad . \tag{IV.55}$$

Einsetzen der Schrödinger-Gleichung

$$\partial_t \Psi^* = -\frac{1}{i\hbar} H\Psi^*, \qquad \partial_t \Psi = \frac{1}{i\hbar} H\Psi \tag{IV.56}$$

ergibt

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}\int H\Psi^* A\Psi dV + \frac{1}{i\hbar}\int \Psi^* AH\Psi dV + <\partial_t A> \quad . \tag{IV.57}$$

Der erste Term der rechten Seite wird umgeformt zu

$$\int H\Psi^* A\Psi dV = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \partial_{\underline{x}}^2 \Psi^* A\Psi dV + \int V\Psi^* A\Psi dV \tag{IV.58}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int \Psi^* \partial_{\underline{x}}^2 A\Psi dV + \int \Psi^* VA\Psi dV \tag{IV.59}$$

$$= \int \Psi^* HA\Psi dV \ (2\times \text{ partiell integriert}) \quad . \tag{IV.60}$$

So folgt

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\int \Psi^*[A,H]\Psi dV + \langle \partial_t A\rangle \quad . \tag{IV.61}$$

Wir wenden diese Form jetzt auf $A = q_k$ und $A = p_k$ an, die nicht explizit zeitabhängig sind. Dann ergibt sich

$$\frac{d\langle q_k\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\int \Psi^*[q_k,H]\Psi dV \tag{IV.62}$$

$$\frac{d\langle p_k\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\int \Psi^*[p_k,H]\Psi dV \quad . \tag{IV.63}$$

Die Kommutatoren werden durch die in IV.3 ausgerechneten Ausdrücke (IV.49) und (IV.50) ersetzt mit dem Ergebnis

$$\frac{d\langle q_k\rangle}{dt} = \int \Psi^* \partial_{p_k} H\Psi dV = \langle \partial_{p_k} H\rangle \tag{IV.64}$$

$$\frac{d\langle p_k\rangle}{dt} = -\int \Psi^* \partial_{q_k} H\Psi dV = -\langle \partial_{q_k} H\rangle \quad . \tag{IV.65}$$

Diese Bewegungsgleichungen für die Mittelwerte der Koordinaten q_k und der kanonisch konjugierten Impulse p_k eines Quantensystems stellen das Ehrenfestsche Theorem dar. Es ist allgemein nicht richtig zu sagen, dass die Mittelwerte $\langle q_k\rangle$ und $\langle p_k\rangle$ den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorchen. Die Mittelwerte $\langle q_k\rangle$ und $\langle p_k\rangle$ genügen den klassischen Bewegungsgleichungen nur in dem Maße, wie man auf der rechten Seite die Mittelwerte der Funktionen durch die Funktionen der Mittelwerte ersetzen kann, d. h.

$$\langle \partial_{p_k} H(q_l,p_m)\rangle \quad \text{durch} \quad \partial_{\langle p_k\rangle} H(\langle q_l\rangle,\langle p_m\rangle) \tag{IV.66}$$

usw.

Das gilt streng aber nur, wenn H ein Polynom höchstens zweiten Grades in p_k und q_k ist. Näherungsweise ist das Ersetzen gerechtfertigt, wenn die Schwankungen um die Mittelwerte $\langle q_k\rangle$ und $\langle p_k\rangle$ klein sind, d. h. bei makroskopischen Systemen.

5 Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Bevor wir die wohl bekannteste Beziehung der Quantentheorie - ***die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation*** - ableiten, sollten einige Vorbetrachtungen vorangestellt werden.

Im Abschnitt III.3 haben wir ein Teilchen durch ein Wellenpaket dargestellt. Unser Ansatz (III.51) war

$$\Psi(\underline{x},t) = \int A(\underline{k}')e^{i[\underline{k}'\underline{x}-\omega(\underline{k}')t]}dk_1'dk_2'dk_3' \quad . \tag{IV.67}$$

Wir interessieren uns jetzt für die räumliche Struktur und setzen deshalb $t = 0$. Außerdem ist eine eindimensionale Betrachtung ausreichend, also

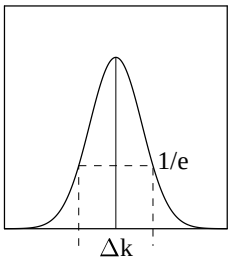
$$\Psi(x) = \int A(k')e^{ik'x}dk' \quad . \tag{IV.68}$$

Ψ ist die Fouriertransformierte von A. Wir wählen

$$A(k') = A_0 e^{-\alpha(k'-k_0)^2} \quad . \tag{IV.69}$$

Die Breite beim Abfall der spektralen Intensität $|A|^2$ auf $1/e$ ergibt sich zu

$$\Delta k = \frac{2}{\sqrt{2\alpha}} \quad . \tag{IV.70}$$



Die Substitution $k = k' - k_0$ liefert

$$\Psi(x) = A_0 \int e^{-\alpha k^2} e^{ikx}dk\, e^{ik_0 x} \quad . \tag{IV.71}$$

Das k-Integral ergibt

$$\begin{aligned}
\int e^{-\alpha k^2+ikx}dk &= \int e^{-\alpha\left(k-i\frac{x}{2\alpha}\right)^2}dk\, e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} \\
&= \int e^{-\alpha k''^2}dk''\, e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\int e^{-k'''^2}dk'''\, e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} \\
&= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} \quad .
\end{aligned} \tag{IV.72}$$

Somit folgt

$$\Psi(x) = A_0\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{x^2}{4\alpha}}e^{ik_0 x} \quad . \tag{IV.73}$$

Damit ist

$$|\Psi(x)|^2 = A_0^2\frac{\pi}{\alpha}e^{-\frac{x^2}{2\alpha}} \tag{IV.74}$$

ein um $x = 0$ lokalisiertes Wellenpaket. Die Breite des Wellenpaketes messen wir dort, wo die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist:

$$\Delta x = 2\cdot\sqrt{2\alpha} \quad . \tag{IV.75}$$

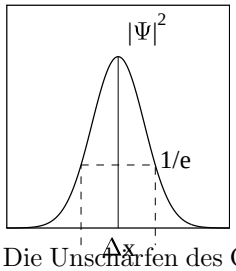
Folglich gilt die Relation

$$\Delta k\cdot\Delta x = 4 \quad . \tag{IV.76}$$

Der exakte Wert der rechten Seite ist nicht wichtig, da bei der Breitenmessung sowieso eine gewisse Willkür gegeben ist. Wichtig ist die Größenordnung

$$\Delta k \cdot \Delta x = O(1) \quad . \tag{IV.77}$$

Für eine ebene Welle gilt insbesondere $\Delta k \to 0$. Somit ist $\Delta x \to \infty$; eine ebene Welle ist nicht lokalisierbar und somit haben wir sie auch nicht zur Beschreibung eines lokalisierten Teilchens herangezogen.



Betrachten wir noch die ***de Broglie-Beziehung***

$$p = \hbar k \quad , \tag{IV.78}$$

so erhalten wir

$$\Delta p \cdot \Delta x = O(\hbar) \quad . \tag{IV.79}$$

Die Unschärfen des Ortes und des Impulses eines ein Teilchen darstellende Wellenpaketes sind somit nicht unabhängig, sondern beziehen sich aufeinander.

Extremfälle:

Ebene Welle:	$\Delta k \to 0$, $\Delta x \to \infty$
δ-Impuls:	$\Delta k \to \infty$, $\Delta x \to 0$

Wir leiten nun die Unbestimmtheitsrelationen für ein eindimensionales Ein-Teilchen-Problem aus der Schrödinger-Gleichung ab. Dazu wird die Varianz des eindimensionalen Ortsoperators x bzw. des eindimensionalen Impulsoperators p eingeführt über

$$\Delta x := \sqrt{\left\langle (x - \langle x \rangle I)^2 \right\rangle}, \qquad \Delta p := \sqrt{\left\langle (p - \langle p \rangle I)^2 \right\rangle} \quad . \tag{IV.80}$$

Fï¿œr einen beliebigen Operator A gilt entsprechend

$$\Delta A^2 := \left\langle (A - \langle A \rangle I)^2 \right\rangle, \tag{IV.81}$$

bzw:

$$\Delta A := \sqrt{\left\langle (A - \langle A \rangle I)^2 \right\rangle} \quad . \tag{IV.82}$$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta x^2 &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 I \rangle \\ \Delta x^2 &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \\ \Delta x^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \qquad \text{(IV.83)} \\ \Delta p^2 &= \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \quad . \qquad \text{(IV.84)} \end{aligned}$$

Als Abkürzungen benutzen wir die Operatoren

$$A = x - \langle x \rangle I, \quad B = p - \langle p \rangle I \quad . \tag{IV.85}$$

Es gilt

$$[A, B] = [x, p] = -\frac{\hbar}{i} I, \langle A^2 \rangle = \Delta x^2, \langle B^2 \rangle = \Delta p^2 \tag{IV.86}$$

.

Ψ sei die Wellenfunktion des Systems. Mit

$$\Phi := A\Psi + i\lambda B\Psi, \qquad \lambda \text{ reell} \tag{IV.87}$$

gilt

$$\begin{aligned} J(\lambda) &:= \int dx \Phi^* \Phi \geq 0 \\ &= \int dx (A\Psi + i\lambda B\Psi)^* (A\Psi + i\lambda B\Psi) \\ &= \int dx \left\{ (A\Psi)^*(A\Psi) + \lambda^2 (B\Psi)^*(B\Psi) + i\lambda (A\Psi)^*(B\Psi) - i\lambda (B\Psi)^*(A\Psi) \right\}. \end{aligned} \tag{IV.88}$$

Ziel ist es nun, die Operatoren A und B so in ihren Positionen zu verändern, dass sie immer zwischen Ψ^* und Ψ stehen. Multiplikative Operatoren sind einfach umzustellen, Differentialoperatoren werden durch partielle Integration in Position gebracht.

Für die Summanden gilt dann

$$\begin{aligned} \int dx (A\Psi)^*(A\Psi) &= \int dx A\Psi^* A\Psi \\ &= \int dx \Psi^* A^2 \Psi = \langle A^2 \rangle = \Delta x^2 \end{aligned} \tag{IV.89}$$

$$\begin{aligned} \int dx (B\Psi)^*(B\Psi) &= \int dx \left(-\frac{\hbar}{i}\partial_x - \langle p \rangle \right) \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i}\partial_x - \langle p \rangle \right) \Psi \\ &= \int dx \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i}\partial_x - \langle p \rangle \right) \left(\frac{\hbar}{i}\partial_x - \langle p \rangle \right) \Psi \\ &= \int dx \Psi^* B^2 \Psi = \langle B^2 \rangle = \Delta p^2 \end{aligned} \tag{IV.90}$$

$$\int dx (A\Psi)^*(B\Psi) = \int dx \Psi^* AB\Psi \tag{IV.91}$$

$$\int dx (B\Psi)^*(A\Psi) = \int dx \Psi^* BA\Psi \quad . \tag{IV.92}$$

Zusammengefasst folgt

$$J(\lambda) = \Delta x^2 + \lambda^2 \Delta p^2 + i\lambda \langle [A,B] \rangle = \Delta x^2 + \lambda^2 \Delta p^2 + i\lambda \langle [x,p] \rangle \geq 0. \tag{IV.93}$$

Das Minimum von J wird angenommen bei

$$\partial_\lambda J = 0 = 2\lambda \Delta p^2 + i\langle [x,p] \rangle \quad , \tag{IV.94}$$

d. h.

$$\lambda = -i \frac{\langle [x,p] \rangle}{2\Delta p^2} \quad . \tag{IV.95}$$

Eingesetzt ergibt sich

$$\Delta x^2 - \frac{\langle [x,p] \rangle^2}{4\Delta p^2} + \frac{\langle [x,p] \rangle^2}{2\Delta p^2} \geq 0 \quad . \tag{IV.96}$$

Daraus folgt schließlich

$$\Delta x^2 \Delta p^2 + \frac{1}{4} \langle [x,p] \rangle^2 \geq 0 \tag{IV.97}$$

$$\Delta x^2 \Delta p^2 \geq -\frac{1}{4}\langle [x,p] \rangle^2 \tag{IV.98}$$

$$\Delta x^2 \Delta p^2 \geq \frac{1}{4}\hbar^2 \tag{IV.99}$$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{IV.100}$$

Diese Beziehung ist wie folgt zu interpretieren: Bei der gleichzeitigen Bestimmung des Ortes x und des Impulses p eines Teilchens existiert eine Genauigkeitsgrenze, die nicht unterschritten werden kann. Je genauer der Ort x bestimmt wird, desto ungenauer ist der Impuls p bekannt und umgekehrt. Für ein klassisches Teilchen sind natürlich Ort und Impuls bei gleichzeitiger Messung beliebig genau bestimmbar. Die Genauigkeitsgrenze ist apparativ, aber nicht prinzipiell gegeben.

Die Unbestimmtheitsrelation trägt gerade dem Dualismus Rechnung. Ein quantenmechanisches "Teilchen" erscheint in dem einen Experiment mehr als Welle, in dem anderen Experiment mehr als Teilchen. Betrachten wir noch einmal die Beugungsexperimente mit freien Elektronen. Die Elektronen zeigen Welleneigenschaften und sind deshalb prinzipiell nicht lokalisierbar ($\Delta x \neq 0$). Ihr Impuls entspricht nicht einem singulären Wert, da für ein Wellenpaket mehrere Wellenlängen und damit Impulsanteile überlagert sind. Würde im Grenzfall der Impuls tatsächlich scharf bestimmt werden können ($\Delta p \to 0$), hätte dies $\Delta x \to \infty$ zur Folge. Das Elektron würde sich in diesem Grenzfall wie eine ebene Welle verhalten, diese hat gerade eine scharfe Wellenlänge und damit einen scharfen Impuls, ist aber nicht lokalisierbar.

6 Die zeitfreie Schrödinger-Gleichung

Wir betrachten ein Ein-Teilchen-System, das durch das stationäre Potential $\hat{V}(\underline{x})$ und somit durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t \Psi(\underline{x},t) = H\Psi(\underline{x},t) \tag{IV.101}$$

mit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 + \hat{V}(\underline{x}) \tag{IV.102}$$

bestimmt ist.

Der Hamilton-Operator ist somit für ein stationäres Potential explizit zeitunabhängig. Wir lösen die Schrödinger-Gleichung mit dem Separationsansatz

$$\Psi(\underline{x},t) = \varphi(\underline{x}) \cdot T(t) \tag{IV.103}$$

und erhalten

$$i\hbar\varphi\partial_t T = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2\varphi + \hat{V}\cdot\varphi\right) T \tag{IV.104}$$

$$i\hbar\frac{\partial_t T}{T} = \frac{1}{\varphi}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2\varphi + \hat{V}\cdot\varphi\right) = U \quad (= \text{const}) \tag{IV.105}$$

woraus zum einen

$$i\hbar\frac{\partial_t T}{T} = U \quad , \quad T = T_0 e^{-i\frac{Ut}{\hbar}} = e^{-i\frac{Ut}{\hbar}} \tag{IV.106}$$

(wir setzen $T_0 = 1$, da konstante Faktoren zu φ geschlagen werden können) und zum anderen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{\underline{x}}^2 + \hat{V}\right)\varphi = H\varphi = U\varphi \tag{IV.107}$$

folgt. Die Gleichung für φ ist die zeitfreie Schrödinger-Gleichung. Sie ist eine Eigenwert-Gleichung für den Hamilton-Operator H. U ist ein Eigenwert und φ ist eine Eigenfunktion. I.a. hat H mehrere Eigenwerte und Eigenfunktionen, also

$$H\varphi_n = U_n\varphi_n, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{IV.108}$$

Das Ausrechnen der Eigenwerte und Eigenfunktionen ist eine der Hauptaufgaben der Quantenmechanik. Analytisch funktioniert die Lösung nur für relativ einfache Hamilton-Operatoren. Für komplexe H's sind zahlreiche Näherungsmethoden entwickelt worden. Wegen $\partial_t|\varphi|^2 = \partial_t|\Psi|^2 = 0$ heißen die Lösungen stationär. Da

$$\int |\varphi|^2 dV = \int |\Psi|^2 dV = 1 \tag{IV.109}$$

gilt, kommen für die φ_n quadratisch integrierbare Funktionen in Frage. Offensichtlich fügt sich das mathematische Problem bestens in das Kalkül des Hilbertraumes $L_2(V)$ ein. Da

$$\int (H\varphi_1)^* \varphi_2 dV = \int \varphi_1^* H \varphi_2 dV \tag{IV.110}$$

gilt, ist H ein hermitescher oder selbstadjungierter Operator, $H = H^+$.

Beweis der Hermitezität von H:

- $\hat{V}$ ist hermitesch, da dieser Operator als Faktor wirkt.
- Es verbleibt zu zeigen, dass der Laplace-Operator $\partial^2_{\underline{x}} \equiv \triangle$ hermitesch ist. Nach der zweiten Greenschen Integralformel (vgl. Skript Mathematische Methoden (3.80)) gilt für zwei beliebige skalare Funktionen $\Phi_1(\underline{x})$ und $\Phi_2(\underline{x})$

$$\int\limits_V (\Phi_1 \triangle \Phi_2 - \Phi_2 \triangle \Phi_1)\, dV = \int\limits_S (\Phi_1 \partial_n \Phi_2 - \Phi_2 \partial_n \Phi_1)\, dS \quad , \tag{IV.111}$$

  wobei $\partial_n\Phi$ die Ableitung von Φ in Richtung der Normalen von dS bedeutet. Auf der Oberfläche S des Volumens V, d.h. am Rand des Volumens, der auch im Unendlichen liegen kann, verschwinden aber Φ_1 und Φ_2. Somit gilt

$$\int\limits_V \Phi_1 \triangle \Phi_2 dV = \int\limits_V \triangle \Phi_1 \Phi_2 dV \tag{IV.112}$$

  bzw.

$$\int\limits_V \Phi_1^* \triangle \Phi_2 dV = \int\limits_V (\triangle \Phi_1)^* \Phi_2 dV \quad . \tag{IV.113}$$

  q.e.d.

Wichtige Eigenschaften hermitescher Operatoren (und damit auch von H) sind:

1. Alle Eigenwerte U_n sind reell. Die Menge der U_n heißt ***Spektrum***.
2. Die Eigenfunktionen φ_n bilden ein Orthogonalsystem. Sie sind normierbar und können als Orthonormalsystem betrachtet werden, also

$$\int \varphi_m^* \varphi_n dV = \delta_{mn}. \tag{IV.114}$$

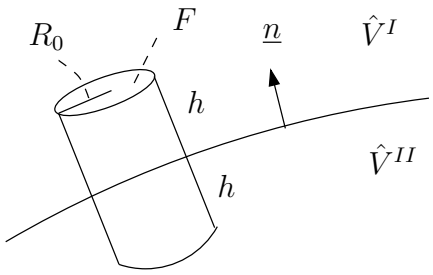
3. Das Orthonormalsystem der Eigenfunktionen ist vollständig. Eine beliebige Funktion $\Psi(\underline{x}, t)$ kann nach den φ_n's entwickelt werden:

$$\Psi(\underline{x}, t) = \sum_n A_n\, \varphi_n(\underline{x})\, e^{-\frac{i}{\hbar} U_n t}\,. \tag{IV.115}$$

Damit bildet das System der φ_n's eine Basis. Wir werden später bei der abstrakten Formulierung der Quantenmechanik noch gewisse Erweiterungen vornehmen, die insbesondere das kontinuierliche Spektrum der Eigenwerte einschließen.

7 Grenzbedingungen für die Wellenfunktion ψ

7.1 Übergangsbedingungen an einem Potentialsprung



$\hat{V}^I \neq \hat{V}^{II}$

- Willkürliche Festlegung von $\underline{n}$
- Quasi-Zylinder-Bereich

Frage: Wie verhält sich die Wellenfunktion ψ an einem Potentialsprung, d.h. wenn $\hat{V}^I \neq \hat{V}^{II}$?

Ausgangspunkt sei die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\partial_t P + \partial_{\underline{x}} \underline{j} = 0$$

mit

$$P = |\psi|^2 \tag{IV.116}$$

$$\underline{j} = \frac{1}{m} \frac{\psi^* \frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}} \psi - \psi \frac{\hbar}{i} \partial_{\underline{x}} \psi^*}{2} \tag{IV.117}$$

$$= \frac{1}{m} \mathrm{Re}(\psi^* \underline{p} \psi) \quad . \tag{IV.118}$$

Integration über den Quasi-Zylinder ergibt

$$\partial_t \int P dV + \int \underline{j} d\underline{S} = 0 \tag{IV.119}$$

$$\partial_t \overline{P}\, F \cdot 2h + \overline{j_n^I} \cdot F - \overline{j_n^{II}} \cdot F + \int\limits_{Mantel} \underline{j} d\underline{S} = 0 \quad . \tag{IV.120}$$

Lässt man nun Höhe und Radius des Quasi-Zylinders gegen Null gehen, so ergibt sich

$$h \to 0 \quad : \quad \overline{j_n^I} = \overline{j_n^{II}} \tag{IV.121}$$

bzw.

$$R_0 \to 0 \quad : \quad j_n^I = j_n^{II} \quad . \tag{IV.122}$$

Mit Gleichung (IV.118) folgt dann

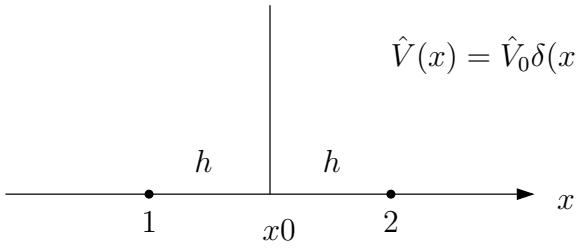
$$\psi^I = \psi^{II} \tag{IV.123}$$

und

$$\partial_n \psi^I = \partial_n \psi^{II} \quad . \tag{IV.124}$$

Die Wellenfunktion und ihre Normalen-Ableitung sind stetig an Potentialsprüngen.

7.2 Übergangsbedingung an einem δ-Potential



Integration der SGL über die Unstetigkeitsstelle:

$$i\hbar\partial_t\psi = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + \hat{V}_0\delta(x - x_0)\right\}\psi \tag{IV.125}$$

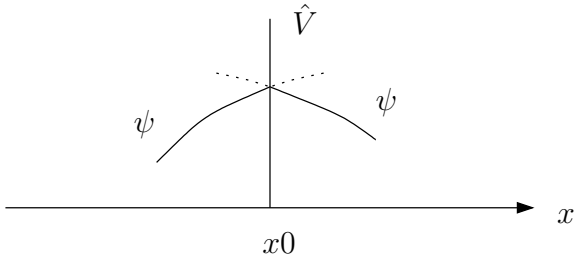
$$i\hbar\partial_t \int_1^2 \psi dx = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_1^2 \partial_x^2\psi dx + \hat{V}_0\int_1^2 \delta(x - x_0)\psi dx \tag{IV.126}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_x\psi\Big|_2 - \partial_x\psi\Big|_1\right) + \hat{V}_0\psi(x_0) \tag{IV.127}$$

$$\lim_{h\to 0}: \qquad 0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\partial_x\psi\Big|_{x_0+0} - \partial_x\psi\Big|_{x_0-0}\right) + \hat{V}_0\psi(x_0) \tag{IV.128}$$

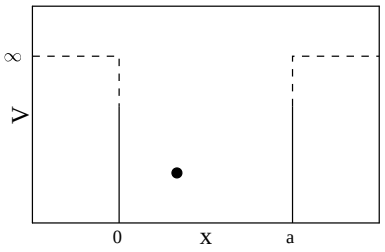
Somit ergibt sich die Sprungbedingung

$$\partial_x\psi(x_0 + 0) - \partial_x\psi(x_0 - 0) = \frac{2m}{\hbar^2}\hat{V}_0\psi(x_0) \quad . \tag{IV.129}$$



8 Anwendungen

8.1 Ein Teilchen im Potentialkasten



$$\hat{V}(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \\ \infty & x > a \end{cases} \tag{IV.130}$$

Wir sehen, dass $\varphi(x) = 0$ für $x < 0$ und $x > a$. Wegen der Stetigkeit von φ gelten diese Werte als Randbedingungen

$$\varphi(0) = \varphi(a) = 0 \quad . \tag{IV.131}$$

Im Kasten lautet die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\varphi = U\varphi \tag{IV.132}$$

$$\partial_x^2\varphi + \frac{2m}{\hbar^2}U\varphi = 0 \quad . \tag{IV.133}$$

Fall 1: $U < 0$, $\kappa^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}U\,, \quad \kappa = +\sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}U}$

$$\partial_x^2\varphi - \kappa^2\varphi = 0 \tag{IV.134}$$

$$\varphi = c_1 e^{\kappa x} + c_2 e^{-\kappa x} = \hat{c}_1 \sinh\kappa x + \hat{c}_2 \cosh\kappa x \tag{IV.135}$$

Es gibt keine nichttriviale Lösung, die die Randbedingungen erfüllt.

Fall 2: $U \geq 0$, $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}U$

$$\partial_x^2\varphi + k^2\varphi = 0 \tag{IV.136}$$

$$\varphi \;=\; d_1 \sin kx + d_2 \cos kx \tag{IV.137}$$

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= 0 = d_2 \\ \varphi(a) &= 0 = d_1 \sin ka \\ \curvearrowright \quad ka &= n\pi, \quad n = 1, 2, \ldots \end{aligned} \tag{IV.138}$$

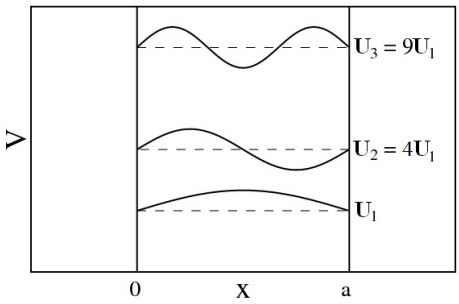
$$U_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2 \tag{IV.139}$$

$$\varphi_n = d_1 \cdot \sin\frac{n\pi x}{a} \tag{IV.140}$$

$$\int_0^a |\varphi_n|^2 dx = 1 = d_1^2 \int_0^a \sin^2\frac{n\pi}{a}x\,dx = |d_1|^2 \left\{\frac{x}{2} - \frac{1}{4}\frac{a}{n\pi}\sin 2\frac{n\pi}{a}x\right\}_0^a \tag{IV.141}$$

$$1 = |d_1|^2\frac{a}{2} \tag{IV.142}$$

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a} \quad . \tag{IV.143}$$



Die mögliche Phase von d_1 wurde null gesetzt, da eine globale Phase ohne Bedeutung ist, vgl. dazu auch (IV.5)–(IV.8).

Es ist leicht nachzuprüfen, dass

$$\int_0^a \varphi_m^* \varphi_n \, dx = \delta_{mn} \tag{IV.144}$$

gilt. Damit bilden die φ_n's ein Orthonormalsystem im $L_2[0,a]$. Das Orthonormalsystem ist vollständig, so das es eine Orthonormalbasis bildet.

Aus den Eigenlösungen können wir folgende physikalische Information gewinnen:

1. Der Zustand niedrigster Energie, der Grundzustand, ist durch φ_1 beschrieben und hat die Energie

$$U_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad . \tag{IV.145}$$

2. Der Mittelwert des Impulses verschwindet, da

$$\langle p_n \rangle = \int_0^a dx \varphi_n^* \frac{\hbar}{i} \partial_x \varphi_n = \frac{\hbar}{i} \frac{2}{a} \int_0^a dx \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cdot \frac{n\pi}{a} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0 \quad , \tag{IV.146}$$

   während

$$\langle p_n^2 \rangle = 2mU_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{a^2} \quad . \tag{IV.147}$$

3. Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt sich als überlagerung der Eigenlösungen zu

$$\Psi(x,t) = \sum_n A_n \varphi_n(x) e^{-\frac{iU_n}{\hbar} t} \quad . \tag{IV.148}$$

   Die A_n's sind aus der Anfangsbedingung $\Psi(x,0)$ zu bestimmen:

$$\Psi(x,0) = \sum_n A_n \varphi_n(x) \qquad | \cdot \varphi_m^*(x) \tag{IV.149}$$

$$A_m = \int_0^a \varphi_m^*(x) \Psi(x,0) dx \tag{IV.150}$$

   Wegen

$$\int_0^a |\Psi|^2 dx = 1 \tag{IV.151}$$

folgt

$$\int_0^a \sum_m \sum_n A_m^* \varphi_m^* A_n \varphi_n dx = \sum_m \sum_n A_m^* A_n \int_0^a \varphi_m^* \varphi_n dx = \sum_m \sum_n A_m^* A_n \delta_{mn} \tag{IV.152}$$

und somit

$$\sum_n |A_n|^2 = 1 \quad . \tag{IV.153}$$

4. Der Erwartungswert für die Energie folgt aus

$$\langle H \rangle = \int_0^a \Psi^*(x,t) H \Psi(x,t) dx \tag{IV.154}$$

$$= \sum_m \sum_n A_m^* A_n \int_0^a \varphi_m^* \underbrace{H\varphi_n}_{=U_n\varphi_n} dx e^{-\frac{i(U_n-U_m)}{\hbar}t} \tag{IV.155}$$

$$= \sum_m \sum_n A_m^* A_n U_n \delta_{mn} e^{-\frac{i(U_n-U_m)}{\hbar}t} \tag{IV.156}$$

$$= \sum_n A_n^* U_n A_n = \sum_n |A_n|^2 U_n \tag{IV.157}$$

Die Beziehung interpretieren wir wie folgt. Bei der Messung von H werden als einzelne Ereignisse die Eigenwerte U_n realisiert. $|A_n|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass der allgemeine Zustand $\Psi(x,t)$ bei einer Energiemessung den Eigenwert U_n hat. (Analoge Interpretation im Energieraum, wie im Ortsraum.)

Wenn das System z. B. im Eigenzustand φ_k ist, dann wird die Energiemessung notwendigerweise U_k liefern. Da eine wiederholte Messung das gleiche Ergebnis liefern muss, müssen wir daraus folgendes schließen: Sobald eine Energiemessung eines allgemeinen Zustandes Ψ durchgeführt worden ist und den Wert U_k geliefert hat, verändert die Messung den Zustand in φ_k. Eine Messung in der Quantenmechanik ist somit von der Wirkung her gesehen ein Sortierungsprozeß.

Diese Interpretation gilt nicht nur für dieses Beispiel, sondern allgemein.

8.2 Harmonischer Oszillator

Der eindimensionale harmonische Oszillator ist durch das Potential

$$\hat{V}(x) = \frac{k}{2} x^2 \tag{IV.158}$$

mit k=const. („Federkonstante“) charakterisiert. Die zeitfreie Schrödinger-Gleichung lautet

$$H\varphi_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + \frac{k}{2} x^2 \right) \varphi_n = U_n \varphi_n \quad . \tag{IV.159}$$

Wir werden wieder eine Vielzahl von Lösungen erhalten, die durch den Index n unterschieden werden. Substitution liefert

$$\xi^2 = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} x^2, \quad \partial_x^2 = \partial_\xi^2 \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} \tag{IV.160}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}} \partial_\xi^2 + \frac{k}{2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}} \xi^2 - U_n \right) \varphi_n = 0 \tag{IV.161}$$

$$\left(\partial_\xi^2 + \frac{2m}{\hbar^2}\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}}U_n - \frac{mk}{\hbar^2}\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}}\sqrt{\frac{\hbar^2}{mk}}\xi^2\right)\varphi_n = 0 \tag{IV.162}$$

$$\left(\partial_\xi^2 + b_n - \xi^2\right)\varphi_n = 0 \tag{IV.163}$$

mit $b_n = 2U_n\sqrt{\frac{m}{k}}\frac{1}{\hbar} = 2\frac{U_n}{\omega\hbar}$, $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, $\quad \int_{-\infty}^{\infty}\varphi_n^*\varphi_n dx = 1.$

Als Randbedingung ist implizit enthalten, dass

$$|\varphi_n| \underset{|x|\to\infty}{\longrightarrow} 0 \quad . \tag{IV.164}$$

Die zu lösende DGL ist zwar linear (klar, da Schrödinger-Gleichung linear), aber enthält nichtkonstante Koeffizienten. Zur Lösung ist die Sommerfeldsche Polynom-Methode geeignet.

1. Schritt: Asymptotische Lösung

   Ein reines Polynom kann nicht Lösung sein, da es im Unendlichen divergiert. Zur Sicherung der Konvergenz der φ_n betrachten wir

   $$\xi^2 \gg b_n, \tag{IV.165}$$

   $$\partial_\xi^2\varphi_n - \xi^2\varphi_n = 0 \quad . \tag{IV.166}$$

   Mit dem Ansatz $\varphi_n \propto e^{-\xi^2/2}$ folgt

   $$\partial_\xi\varphi_n \propto -\xi e^{-\xi^2/2} \tag{IV.167}$$

   $$\partial_\xi^2\varphi_n \propto -e^{-\xi^2/2} + \xi^2 e^{-\xi^2/2} = (\xi^2-1)e^{-\xi^2/2} \tag{IV.168}$$

   $$\partial_\xi^2\varphi_n - \xi^2\varphi_n = \left[(\xi^2-1) - \xi^2\right]e^{-\xi^2/2} = -e^{-\xi^2/2} \underset{|\xi|\to\infty}{\longrightarrow} 0 \quad . \tag{IV.169}$$

   Asymptotisch ist Quadratintegrierbarkeit gegeben.

2. Schritt: Eigentlicher Lösungsansatz

   $$\varphi_n(\xi) = e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \xi^\nu \tag{IV.170}$$

   $$\partial_\xi\varphi = -\xi e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\xi^\nu + e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\nu\xi^{\nu-1} \tag{IV.171}$$

   $$\begin{aligned}\partial_\xi^2\varphi &= (\xi^2-1)e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\xi^\nu - 2\xi e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\nu\xi^{\nu-1} \\ &\quad + e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\nu(\nu-1)\xi^{\nu-2}\end{aligned} \tag{IV.172}$$

   Folglich gilt

   $$0 = (\partial_\xi^2 + b_n - \xi^2)\varphi_n \tag{IV.173}$$

   $$= e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}\left\{\nu(\nu-1)c_\nu\xi^{\nu-2} - 2\nu c_\nu\xi^\nu + (\xi^2-1)c_\nu\xi^\nu + (b_n-\xi^2)c_\nu\xi^\nu\right\}. \tag{IV.174}$$

   Zusammenfassung und Indextransformation $\nu-2 \to \nu' \to \nu$ im ersten Term ergibt

   $$0 = e^{-\xi^2/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}\left\{(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2} + (-2\nu+b_n-1)c_\nu\right\}\xi^\nu \quad . \tag{IV.175}$$

Für beliebige ξ muss jeder einzelne Term verschwinden, woraus die Rekursionsformel

$$\frac{c_{\nu+2}}{c_\nu} = \frac{2\nu + 1 - b_n}{(\nu+2)(\nu+1)} \tag{IV.176}$$

für die c_ν folgt.

3. Schritt: Untersuchung der Konvergenz der Potenzreihe
Für große ν verhält sich die Potenzreihe $\sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \xi^\nu$ wie e^{ξ^2}, denn

$$\frac{c_{\nu+2}}{c_\nu} \underset{\nu\to\infty}{\longrightarrow} \frac{2}{\nu} \tag{IV.177}$$

$$e^{\xi^2} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{1}{\mu!} \left(\xi^2\right)^\mu = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{1}{\mu!} \xi^{2\mu} \tag{IV.178}$$

$$2\mu = \nu \tag{IV.179}$$

$$e^{\xi^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty}{}' \frac{1}{\frac{\nu}{2}!} \xi^\nu = \sum_{\nu=0}^{\infty}{}' a_\nu \xi^\nu \quad . \tag{IV.180}$$

$\sum'$ summiert nur jedes zweite Glied.

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} = \frac{\frac{\nu}{2}!}{\frac{\nu+2}{2}!} = \frac{\frac{\nu}{2}!}{(\frac{\nu}{2}+1)!} = \frac{\frac{\nu}{2}!}{(\frac{\nu}{2}+1)(\frac{\nu}{2})!} \underset{\nu\to\infty}{\longrightarrow} \frac{2}{\nu} \tag{IV.181}$$

Somit ergibt sich zunächst für $\xi \to \infty$

$$\varphi_n \to e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot e^{\xi^2} = e^{\frac{\xi^2}{2}} \tag{IV.182}$$

und die Eigenfunktionen sind i.a. nicht quadratintegrierbar.

4. Schritt: Sicherung der Quadratintegrierbarkeit

Wenn die Potenzreihe bei endlich vielen ν abbricht, ist die Quadratintegrierbarkeit gesichert. Folglich ist zu fordern, dass bei

$$\nu = n, \quad c_{n+2} = 0 \tag{IV.183}$$

und damit

$$2n + 1 - b_n = 0 \tag{IV.184}$$

$$b_n = 2n + 1 \tag{IV.185}$$

gelten muss. Die Freiheit dieser Wahl besteht, da die Separationskonstante U_n bisher nicht festgelegt ist. Jetzt folgt

$$U_n = \frac{\hbar}{2}\omega b_n = \frac{\hbar}{2}\omega(2n+1) \tag{IV.186}$$

$$U_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{IV.187}$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen lauten

$$\varphi_n(\xi) = B_n e^{-\xi^2/2} \sum_{\nu=0}^{n} c_\nu \xi^\nu. \tag{IV.188}$$

Ohne Beweis geben wir an, dass die Polynome gerade die Hermiteschen Polynome H_n ergeben:

$$\varphi_n(\xi) = B_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \tag{IV.189}$$

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

Die Normierungskonstante B_n ergibt sich aus

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^2 dx = B_n^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)}_{=2^n n!\sqrt{\pi}} \quad . \tag{IV.190}$$

Die φ_n's bilden eine Orthonormalbasis im $L_2(-\infty, \infty)$.

Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator lautet dann

$$\Psi(x,t) = \sum_n A_n \varphi_n(x) e^{-i\frac{U_n t}{\hbar}} \tag{IV.191}$$

$$\text{mit} \quad \varphi_n(x) = B_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \tag{IV.192}$$

$$\xi = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \tag{IV.193}$$

$$B_n = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \quad . \tag{IV.194}$$

Die A_n's folgen aus der Anfangsbedingung $\Psi(x,0)$ zu

$$A_n = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) \varphi_n^*(x)\, dx \quad . \tag{IV.195}$$

Die Lösungsmethode für die obige DGL heißt ***Sommerfeldsche Polynom-Methode***.

Die Energiestufen $\Delta U_n = \hbar\omega$ sind äquidistant. Der Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz entspricht dem für die Moden eines Strahlungsfeldes, wie Planck ihn bereits benutzte. Im Rahmen der Quantenelektrodynamik wird dafür die Erklärung gegeben. Demnach ist die Zerlegung des elektromagnetischen Feldes in seine Moden im wesentlichen eine Zerlegung in ungekoppelte harmonische Oszillatoren.

Sehr bemerkenswert ist der tiefste Energiezustand (Grundzustand)

$$U_0 = \hbar\omega \frac{1}{2} \quad (n = 0), \tag{IV.196}$$

die Nullpunktsenergie! Die Nullpunktsenergie ist rein quantenmechanisch; es gibt kein klassisches Analogon. Sie hat eine äquivalenz zur Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation. Wir benutzen die Schwingungsdauer T der harmonischen Oszillation ($\omega = 2\pi/T$) und erhalten

$$U_0 T = \hbar\pi. \tag{IV.197}$$

Zwischen Energie und Zeit besteht eine ähnliche Unschärfe wie zwischen Ort und Impuls.

Die Nullpunktsenergie hält z. B. Helium auch nahe des Temperaturnullpunktes ($\approx 10^{-3} K$) flüssig. Für schwere Atome sind ω bzw. U_0 kleiner, weshalb man den Effekt z. B. für Stickstoff nicht beobachtet.

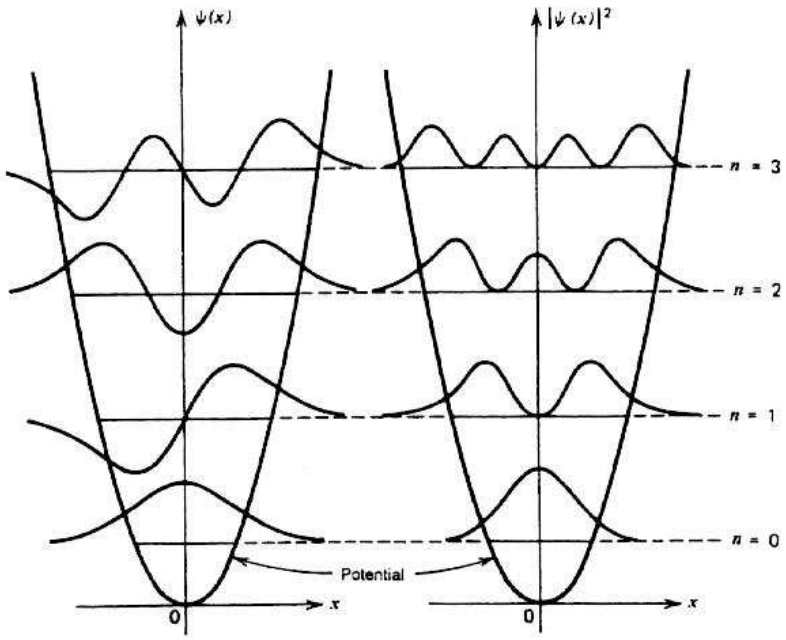


Bild 5.20: Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators und Wahrscheinlichkeitsdichten der vie tiefsten Eigenzustände. Man beachte, daß die Eigenfunktionen abwechselnd gerade und ungerade sind.

Bemerkung: Wir werden später im Rahmen der abstrakten Behandlung der Quantenmechanik noch einmal auf den harmonischen Oszillator zurückkommen und dann die Eigenwerte U_n wesentlich schneller ausrechnen.

Diskussion der Lösung des Harmonischen Oszillators:

1. Energiestufen $\Delta U_n = \hbar\omega$ sind äquidistant. Ziel sei die Messung der Energie des Systems. Welche Erwartung an die zu messende Energie wird gehegt? Aussage macht der Erwartungswert zur Messzeit t:

$$\langle H\rangle = \int \psi^*(x,t) H \psi(x,t) dx \tag{IV.198}$$

mit

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \varphi_n(x) e^{-i\frac{U_n t}{\hbar}} \tag{IV.199}$$

$$A_n = \int \varphi_n^*(\xi)\psi(\xi,0) d\xi \quad , \tag{IV.200}$$

wobei sich bei $t = 0$ das System im Zustand $\psi(x,0)$ befunden hat.
Dann folgt bekanntlich

$$\langle H\rangle = \int \sum_{m=0}^{\infty} A_m \varphi_m(x) e^{+i\frac{U_m t}{\hbar}} H \sum_{n=0}^{\infty} A_n \varphi_n(x) e^{-i\frac{U_n t}{\hbar}} dx \tag{IV.201}$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} A_m^* A_n \underbrace{\int \varphi_m^* \underbrace{H\varphi_n}_{=U_n\varphi_n} dx}_{=U_n\delta_{mn}} e^{\frac{i}{\hbar}(U_m - U_n)t} \tag{IV.202}$$

$$\langle H\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |A_n|^2 U_n \tag{IV.203}$$

mit

$$\sum_{n=0}^{\infty} |A_n|^2 = 1 \quad .$$

Dieses Ergebnis interpretieren wir genau so wie das analoge Ergebnis beim Potentialkasten:

- Dem Erwartungswert liegen Einzelmessungen bzw. einzelne Realisierungen bei Energiemessungen zugrunde. Das sind gerade die U_n; bei einer konkreten Messung wird ein bestimmter Eigenwert U_n gemessen.
- Die Wahrscheinlichkeit, dass gerade U_n als Ergebnis der Messung erscheint ist $|A_n|^2$. Die Größe von $|A_n|^2$ hängt von der Vorgeschichte des Systems, also von $\psi(x,0)$, ab.
- Die Messung ist ein Eingriff in das System. Das System wird verändert und liegt unmittelbar nach der Messung im Energie-Eigenzustand n mit der Energie U_n vor.
- Für die weitere Entwicklung des Systems ist dieser Zustand ein neuer Ausgangszustand. Es ist sinnvoll, den Zeitpunkt unmittelbar nach der Energie-Messung als neuen Zeit-Nullpunkt zu wählen.

Beispiel:

Bei einer Energie-Messung wird die Energie-Messung wird die Energie $U_3 = \hbar\omega\frac{7}{2}$ gemessen. Danach liegt das System im Zustand 3 vor. Wir wählen diesen Zeitpunkt als neuen Zeit-Nullpunkt $t = 0$. Dann ist

$$\psi(x,0) = \varphi_3(x) \quad .$$

Im Weiteren entwickelt sich das System weiter (solange es nicht durch eine erneute Messung gestört wird):

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \varphi_n(x) e^{-i\frac{U_n t}{\hbar}} \quad .$$

Im konkreten Fall sind die A_n's

$$A_n = \int \varphi_n^*(\xi)\psi(\xi,0)d\xi \tag{IV.204}$$

$$= \int \varphi_n^*(\xi)\varphi(_3\xi)d\xi \tag{IV.205}$$

$$= \delta_{n3} \quad , \tag{IV.206}$$

d.h.

$$A_3 = 1 \quad , \qquad A_n = 0 \quad n \neq 3 \quad . \tag{IV.207}$$

Folglich gilt

$$\psi(x,t) = \varphi_3(x) e^{-i\frac{U_3 t}{\hbar}} \quad . \tag{IV.208}$$

2. Grundzustand und Heisenberg'sche Unbestimmtheits-Relation (HUR)

Der endliche Grundzustand $U_0 > 0$ ist eine Folge der HUR. Es ist nicht möglich, das System gleichzeitig bei $x = 0$ und $p = 0$ und damit $U = 0$ vorzufinden. Stattdessen sind x und p mit Varianzen Δx und Δp verbunden, so dass mindestens

$$U = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\Delta x^2 \tag{IV.209}$$

gilt. Es soll nun das minimale U bestimmt werden unter der HUR als Nebenbedinung. Die HUR wird im Grenzfall

$$\Delta x \Delta p - \frac{\hbar}{2} = 0 \tag{IV.210}$$

betrachtet. Mit dem Lagrange-Multiplikator λ setzen wir an eine Funktion $F(\Delta p, \Delta x, \lambda)$ zu

$$F(\Delta p, \Delta x, \lambda) = \frac{\Delta p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\Delta x^2 - \lambda\left(\Delta x \Delta p - \frac{\hbar}{2}\right) \tag{IV.211}$$

und variieren:

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta p} = \frac{\Delta p}{m} - \lambda \Delta x = 0 \tag{IV.212}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta x} = m\omega^2 \Delta x - \lambda \Delta p = 0 \tag{IV.213}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\Delta x \Delta p + \frac{\hbar}{2} = 0 \tag{IV.214}$$

Multiplikation der ersten Gleichung mit Δp, der zweiten mit Δx und Differenzbildung liefert

$$\frac{\Delta p^2}{m} = m\omega^2 \Delta x^2 \quad . \tag{IV.215}$$

Einarbeitung der dritten Gleichung ergibt

$$\Delta p^2 = m^2\omega^2 \frac{\hbar^2}{4}\frac{1}{\Delta p^2} \tag{IV.216}$$

$$\Delta p^2 = m\omega\frac{\hbar}{2} \tag{IV.217}$$

$$\Delta x^2 = \frac{\Delta p^2}{m^2\omega^2} = \frac{1}{m\omega}\frac{\hbar}{2} \tag{IV.218}$$

und schließlich

$$U = \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad . \tag{IV.219}$$

Beim so bestimmten extremalen U handelt es sich offensichtlich um ein Minimum. Die HUR erlaubt Δx und Δp beliebig groß, was U beliebig großwerden lässt.

Somit kann die Energie den Wert $\hbar\omega/2$ nicht unterschreiten:

$$U \geq \frac{\hbar\omega}{2} \quad . \tag{IV.220}$$

3. Wiederbesuch des Grundzustandes im Potentialkasten

   Es liegt nahe, den Grundzustand der Energie im Potentialkasten

   $$U_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma}$$

   ebenfalls als Folge der HUR zu diskutieren. Hier ist die Energie ausschließlich kinetisch:

   $$U = \frac{p^2}{2m} \quad . \tag{IV.221}$$

   Exakt bestimmt kann p nicht sein, insbesondere $p = 0$ ist nicht möglich. Mindestens muss also

   $$U = \frac{\Delta p^2}{2m} \tag{IV.222}$$

   gelten. Die minimale Impuls-Varianz Δp wird bei maximaler Orts-Varianz Δx und der HUR als Nebenbedingung erreicht. Allerdings setzt die Endlichkeit des Potentialkastens eine weitere Randbedingung. Wir schätzen ab, dass Δx maximal von der Skalenlänge a ist, also

   $$\Delta x \lesssim a \quad . \tag{IV.223}$$

Wir betrachten wiederum die Grenzfälle und benutzen die Gleichungen statt der Ungleichungen. Mit den Lagrange-Multiplikatoren λ und μ setzen wir

$$F(\Delta p, \Delta x, \lambda, \mu) = \frac{\Delta p^2}{2m} - \lambda \left(\Delta x \Delta p - \frac{\hbar}{2} \right) - \mu \left(\Delta x - a \right) \tag{IV.224}$$

und variieren:

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta p} = \frac{\Delta p}{m} - \lambda \Delta x = 0 \tag{IV.225}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta x} = -\lambda \Delta p - \mu = 0 \tag{IV.226}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\Delta x \Delta p + \frac{\hbar}{2} = 0 \tag{IV.227}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = -\Delta x + a = 0 \quad . \tag{IV.228}$$

Die letzten beiden Gleichungen liefern bereits

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2a} \tag{IV.229}$$

$$\Delta x = a \tag{IV.230}$$

und somit

$$U = \frac{\hbar^2}{8ma^2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad . \tag{IV.231}$$

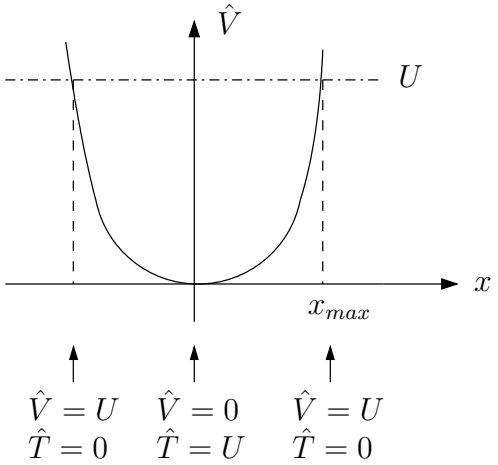
Bis auf den Faktor $1/4\pi^2$ wurde die minimal mögliche Energie bereits getroffen. Offensichtlich haben wir Δx zu großzügig abgeschätzt. Setzen wir

$$\Delta x \lesssim \frac{a}{2\pi} \tag{IV.232}$$

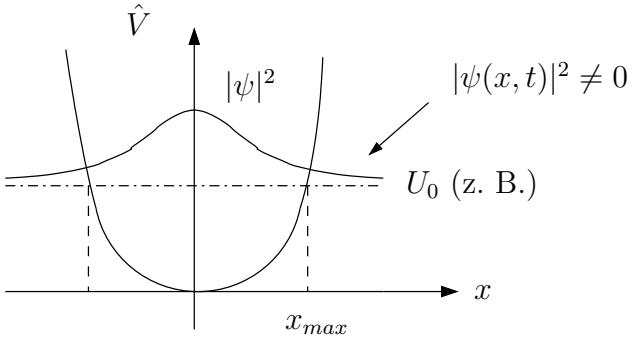
kommt als minimale Energie genau der Grundzustand U_1 heraus.

4. Vergleich des quantisierten und des klassisches Harmonischen Oszillators

   - Annahme: in beiden Fällen steht dem Harmonischen Oszillator eine bestimmte Gesamtenergie zur Verfügung. Im Falle des quantisierten Harmonischen Oszillators muss U mit einem bestimmten Eigenwert U_n zusammenfallen.
   - klassisch: U begrenzt die maximale Elongation



- quantisiert: Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet nicht jenseits des Ortes, der durch $U = \hat{V}$ festgelegt ist.



8.3 Das Wasserstoff-Atom

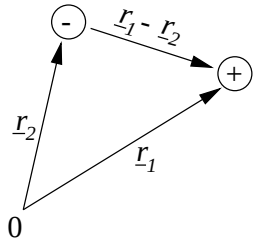
Das Wasserstoff-Atom ist einer der wichtigsten Spezialfälle des Zentralpotentials $\hat{V}(\underline{x})$, das nur von $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ abhängt. Es handelt sich um ein Zwei-Teilchen-System.

Der Hamilton-Operator nimmt die Form

$$H = \frac{\underline{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\underline{p}_2^2}{2m_2} + \hat{V}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \tag{IV.233}$$

an.

Es bietet sich nun an, ***Schwerpunkts-*** und ***Relativ-Koordinaten*** einzuführen:



$$\underline{R}_S = \frac{m_1\underline{r}_1 + m_2\underline{r}_2}{m_1 + m_2}, \qquad \underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2 \tag{IV.234}$$

$$\underline{P}_S = \underline{p}_1 + \underline{p}_2, \qquad \underline{p} = \frac{m_1\underline{p}_2 - m_2\underline{p}_1}{m_1 + m_2} \quad . \tag{IV.235}$$

Es folgt

$$H = \frac{\underline{P}_S^2}{2M} + \frac{\underline{p}^2}{2\mu} + \hat{V}(|\underline{r}|) \quad , \tag{IV.236}$$

mit der Gesamtmasse

$$M = m_1 + m_2 \tag{IV.237}$$

und der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad . \tag{IV.238}$$

Wir begeben uns nun ins Schwerpunktsystem, wo $\underline{P}_s = 0$ gilt. Dann verbleibt

$$H = \frac{\underline{p}^2}{2\mu} + \hat{V}(|\underline{r}|)\,. \tag{IV.239}$$

Für das H-Atom gilt bekanntlich $m_1 \gg m_2$, so dass

$$M \to m_1, \qquad \mu \to m_2 \qquad \text{und} \quad \underline{p} \to \underline{p}_2 \tag{IV.240}$$

gilt. Das Schwerpunktsystem stimmt mit dem Kernsystem fast überein und wir können

$$\underline{r}_1 = 0, \qquad \underline{r}_2 = -\underline{r} \tag{IV.241}$$

setzen.

Es ist nun folgendes Eigenwertproblem zu lösen:

$$H\chi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial^2_{\underline{r}} + \hat{V}(r) \right\} \chi = U\chi \quad , \tag{IV.242}$$

mit

$$\hat{V}(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r} \text{ und den Eigenfunktionen } \chi(\underline{r}) \quad . \tag{IV.243}$$

Es liegt nahe, die Differentialgleichung in Kugelkoordinaten zu lösen, d. h.

$$x_1 = r\sin\theta\cos\varphi \tag{IV.244}$$
$$x_2 = r\sin\theta\sin\varphi \tag{IV.245}$$
$$x_3 = r\cos\theta \tag{IV.246}$$

Der Laplace-Operator $\partial^2_{\underline{r}}$ lautet

$$\partial^2_{\underline{r}} = \triangle = \frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r + \frac{1}{r^2}\Lambda \tag{IV.247}$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta \sin\theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial^2_\varphi \quad . \tag{IV.248}$$

Die Randbedingungen im Unendlichen fordern ein hinreichend schnelles Abklingen der Eigenfunktionen, so dass die Normierung möglich ist. Wir beschränken uns zunächst auf die gebundenen Zustände.

1. Schritt: Separation

$$\chi(\underline{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{IV.249}$$

$$H\chi = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r R \cdot Y - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}R\Lambda Y + \hat{V}RY = URY \quad . \tag{IV.250}$$

   Division durch RY führt auf den alleinigen Winkelterm $\Lambda Y/Y$, der absepariert werden kann und deshalb konstant ist. Wir setzen

$$\Lambda Y = -\lambda Y \tag{IV.251}$$

   mit der Separationskonstanten $-\lambda$. Als Radialanteil verbleibt

$$\frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r R + \frac{2\mu}{\hbar^2}(U - \hat{V})R - \frac{\lambda}{r^2}R = 0 \quad . \tag{IV.252}$$

2. Schritt: Winkelanteil

$$\Lambda Y = \left(\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta \sin\theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial^2_\varphi \right) Y = -\lambda Y \tag{IV.253}$$

   Separation: $Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$

$$\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta \sin\theta \partial_\theta \Theta \cdot \Phi + \frac{\Theta}{\sin^2\theta}\partial^2_\varphi \Phi = -\lambda\Theta\Phi \tag{IV.254}$$

Die Differentialgleichung zerfällt bei Einführung einer weiteren Separationskonstanten $-m^2$ in

$$\partial_\varphi^2 \Phi + m^2 \Phi = 0 \tag{IV.255}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta \sin\theta \partial_\theta \Theta + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \quad . \tag{IV.256}$$

Die Lösung für Φ lautet

$$\Phi = e^{im\varphi} \quad . \tag{IV.257}$$

Die Eindeutigkeitsbedingung $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$ fordert

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{IV.258}$$

m heißt ***magnetische Quantenzahl***. Normieren wir noch, so folgt

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad . \tag{IV.259}$$

Der Θ-Anteil wird mit der Substitution

$$\xi = \cos\theta \tag{IV.260}$$

$$\partial_\theta = -\sin\theta \partial_\xi \tag{IV.261}$$

$$\sin\theta\partial_\theta = -(1-\xi^2)\partial_\xi \tag{IV.262}$$

in

$$\partial_\xi (1-\xi^2)\partial_\xi \Theta + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\Theta = 0 \tag{IV.263}$$

transformiert. Diese Differentialgleichung ist gut bekannt. Es handelt sich um die zugeordnete ***Legendresche Differentialgleichung***. Bei $\xi = \pm 1$ tritt offensichtlich eine Singularität in der Differentialgleichung auf. Reguläre Lösungen ergeben sich für

$$\lambda = l(l+1), \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{IV.264}$$

und die Lösungen sind abgesehen von der Normierung die zugeordneten ***Legendreschen Funktionen*** $P_l^m(\xi)$, d. h.

$$\Theta_l^m(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad , \tag{IV.265}$$

$$P_l^{|m|}(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi) \qquad \text{(zugeordnete Leg. Fkt.)}, \tag{IV.266}$$

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l}(\xi^2 - 1)^l \qquad \text{(Legendre Polynom)}. \tag{IV.267}$$

Der ausführliche Beweis findet sich vielfach in der mathematischen Literatur. Wir beschränken uns deshalb hier auf die Beweisidee. Die zugeordnete Legendresche Differentialgleichung wird dann mit einem Potenzreihenansatz gelöst. Reguläre Lösungen ergeben sich nur, wenn die Potenzreihe nach endlich vielen Gliedern abbricht. Abbruchkriterium ist gerade $\lambda = l(l+1)$.

Die l's heißen ***Nebenquantenzahlen*** oder ***Drehimpulsquantenzahlen***. Die l's und m's sind nicht beliebig frei wählbar. Wenn wir vereinbaren, dass

$$l = 0, 1, 2, \ldots \tag{IV.268}$$

läuft, dann folgt aus der Konstruktion der zugeordneten Legendreschen Funktionen

$$P_l^{|m|} \propto \frac{d^{|m|+l}}{d\xi^{|m|+l}}(\xi^2 - 1)^l \quad , \tag{IV.269}$$

dass für $P_l^{|m|} \not\equiv 0$

$$|m| + l \leq 2l \tag{IV.270}$$

gelten muss, also

$$m = -l,\, -l+1,\, \ldots,\, l-1,\, l \quad . \tag{IV.271}$$

Auf die ***Drehimpuls-*** und ***magnetischen Quantenzahlen*** kommen wir noch einmal zurück, wenn die Drehimpulsquantisierung besprochen wird.

Die Lösung für den gesamten Winkelanteil ergibt sich schließlich zu

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \frac{(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad . \tag{IV.272}$$

Die $Y_l^m(\theta,\varphi)$ heißen ***Kugelflächenfunktionen***. Sie bilden ein Orthonormalsystem auf der Einheitskugel des $\mathbb{R}^3$, also im $L_2(\Omega)$:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_l^{m*} Y_{l'}^{m'} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \delta_{mm'}\delta_{ll'} \quad . \tag{IV.273}$$

3. Radialanteil:

$$\frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r R + \frac{2\mu}{\hbar^2}\Big(U + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{Coulomb-Potential}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}}\Big) R = 0 \tag{IV.274}$$

Wir betrachten $U < 0$; dies fährt auf die sogenannten ***gebundenen Zustände***. Als Abkürzungen benutzen wir

$$-\frac{1}{r_0^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2}U, \qquad 2B = \frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \tag{IV.275}$$

Folglich gilt

$$\partial_r^2 R + \frac{2}{r}\partial_r R + \left(-\frac{1}{r_0^2} + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R = 0 \quad . \tag{IV.276}$$

Zunächst vereinfachen wir durch die Koordinatentransformation

$$\rho = 2\frac{r}{r_0} \tag{IV.277}$$

und erhalten

$$\partial_r = \frac{2}{r_0}\partial_\rho \tag{IV.278}$$

$$\partial_r^2 = \frac{4}{r_0^2}\partial_\rho^2 \tag{IV.279}$$

$$\frac{4}{r_0^2}\partial_\rho^2 R + \frac{2}{\rho}\frac{2}{r_0}\frac{2}{r_0}\partial_\rho R + \left(-\frac{1}{r_0^2} + \frac{2B}{\rho}\frac{2}{r_0} - \frac{(l+1)l}{\rho^2}\frac{4}{r_0^2}\right) R = 0 \tag{IV.280}$$

bzw.

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\varepsilon}{\rho} - \frac{(l+1)l}{\rho^2}\right) R = 0 \tag{IV.281}$$

mit

$$\varepsilon = Br_0 = \frac{\mu}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{-U}} = \sqrt{\frac{\mu}{2}}\frac{c}{\sqrt{-U}}\alpha \quad , \tag{IV.282}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad . \tag{IV.283}$$

α ist die sogenannte ***Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante***.

Wir betrachten diese Differentialgleichung jetzt für die Grenzfälle $\rho \to \infty$ und $\rho \to 0$ und interessieren uns insbesondere für die Lösungen, die nicht divergieren.

Für $\rho \to \infty$ geht die Differentialgleichung über in

$$R'' - \frac{1}{4}R = 0 \tag{IV.284}$$

mit den Lösungen

$$R = e^{\pm\frac{\rho}{2}} \quad , \tag{IV.285}$$

wovon hier nur

$$R = e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{IV.286}$$

brauchbar ist.

Für $\rho \to 0$ geht die Differentialgleichung über in

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R = 0 \quad . \tag{IV.287}$$

Dies ist die ***Eulersche Differentialgleichung***, bei der der Ansatz

$$R = \rho^\gamma \tag{IV.288}$$

zum Ziel führt. Eingesetzt folgt

$$\gamma(\gamma-1)\rho^{\gamma-2} + \frac{2}{\rho}\gamma\rho^{\gamma-1} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\rho^\gamma = 0 \quad , \tag{IV.289}$$

woraus

$$\gamma(\gamma-1) + 2\gamma - l(l+1) = \gamma(\gamma+1) - l(l+1) = 0 \tag{IV.290}$$

folgt. Als Lösung für γ folgt

$$\gamma = l \quad \text{und} \quad \gamma = -l-1 \quad , \tag{IV.291}$$

wovon die zweite divergent ist und für uns somit unbrauchbar; es verbleibt also

$$R = \rho^l \quad . \tag{IV.292}$$

Für die vollständige Differentialgleichung überlagern wir beide Grenzfall-Lösungen mit einem Potenzreihenansatz:

$$R = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu \tag{IV.293}$$

Dann folgt

$$R' = \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[(l+\nu)a_\nu \rho^{\nu+l-1} - \frac{1}{2}a_\nu \rho^{\nu+l} \right] e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{IV.294}$$

$$= \sum_{\nu=-1}^{\infty} \left[(l+\nu+1)a_{\nu+1} - \frac{1}{2}a_\nu \right] \rho^{l+\nu} e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{IV.295}$$

mit der Vereinbarung $a_\nu \equiv 0$ für $\nu < 0$.

Weiterhin folgt

$$\begin{aligned} R'' &= \sum_{\nu=-1}^{\infty} \left\{ \left[(l+\nu+1)(l+\nu)a_{\nu+1} - \frac{1}{2}a_\nu(l+\nu) \right] \rho^{l+\nu-1} \right. \\ &\quad \left. + \left[-\frac{1}{2}(l+\nu+1)a_{\nu+1} + \frac{1}{4}a_\nu \right] \rho^{l+\nu} \right\} e^{-\frac{\rho}{2}} \end{aligned} \tag{IV.296}$$

$$R'' = \sum_{\nu=-2}^{\infty} \left[(l+\nu+2)(l+\nu+1)a_{\nu+2} - a_{\nu+1}(l+\nu+1) + \frac{1}{4}a_\nu \right] \rho^{l+\nu} e^{-\frac{\rho}{2}} \quad . \tag{IV.297}$$

Einsetzen in die Differentialgleichung und Koeffizientenvergleich liefern

$$\begin{aligned} (l+\nu+2)(l+\nu+1)a_{\nu+2} - a_{\nu+1}(l+\nu+1) + \frac{1}{4}a_\nu + 2\left[(l+\nu+2)a_{\nu+2} - \frac{1}{2}a_{\nu+1} \right] - \\ \frac{1}{4}a_\nu + \varepsilon a_{\nu+1} - l(l+1)a_{\nu+2} = 0 \quad , \end{aligned} \tag{IV.298}$$

$$a_{\nu+2} = \frac{(l+\nu+1)+1-\varepsilon}{(l+\nu+2)(l+\nu+1)+2(l+\nu+2)-l(l+1)} a_{\nu+1} \quad . \tag{IV.299}$$

Indextransformiert $\nu+1 \to \nu$ folgt die Rekursionsformel

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} = \frac{l+\nu+1-\varepsilon}{(l+\nu+1)(l+\nu)+2(l+\nu+1)-l(l+1)} = \frac{l+\nu+1-\varepsilon}{(\nu+1)(\nu+2l+2)} \quad , \tag{IV.300}$$

die sich im Limes wie

$$\frac{a_{\nu+1}}{a_\nu} \underset{\nu\to\infty}{\longrightarrow} \frac{1}{\nu} \tag{IV.301}$$

verhält. Wir vergleichen dies mit

$$e^\rho = \sum_{\nu=0}^{\infty} C_\nu \rho^\nu = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!}\rho^\nu \tag{IV.302}$$

$$\frac{C_{\nu+1}}{C_\nu} = \frac{\nu!}{(\nu+1)!} = \frac{1}{\nu+1} \sim \frac{1}{\nu} \quad . \tag{IV.303}$$

Die Potenzreihe verhält sich wie e^ρ und $R(\rho)$ ist damit nicht quadratintegrierbar. Zur Gewährleistung der Quadratintegrierbarkeit muss die Potenzreihe abbrechen, so dass ein Polynom entsteht. Es muss gelten

$$R(\rho) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_{\nu=0}^{\kappa} a_\nu \rho^\nu \tag{IV.304}$$

$$a_{\kappa+1} = 0 \quad , \tag{IV.305}$$

$$l+\kappa+1-\varepsilon = 0 \tag{IV.306}$$

bzw.

$$\varepsilon = l+\kappa+1 = n \quad . \tag{IV.307}$$

Wegen $\kappa = 0, 1, \ldots$ gilt $n = l+1, l+2, \ldots$.

Eingesetzt folgt mit

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{1}{\hbar} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\sqrt{-U}} = \sqrt{\frac{\mu c^2}{2}} \frac{\alpha}{\sqrt{-U}} = n \tag{IV.308}$$

$$U_n = -\frac{\mu}{2} \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mu c^2}{2} \frac{\alpha^2}{n^2} \quad . \tag{IV.309}$$

Die ***Sommerfeldsche Polynom-Methode*** führt in beeindruckender Weise auf die Energieniveaus des H-Atoms. n heißt ***Hauptquantenzahl***.

Die Energieniveaus des H-Spektrums sind entartet, d. h. zu einem Niveau gehören mehrere Zustände. Um die Entartung auszurechnen, sortieren wir die Zählweise um:

Bisherige Zählweise:

$$\begin{aligned} & l = 0,1,2,\ldots \\ \& \quad & \kappa = 0,1,2,\ldots \\ \curvearrowright \quad & n = l+1, l+2,\ldots \end{aligned}$$

Jetzt wird der Hauptquantenzahl n das Primat gegeben:

$$\begin{aligned} & n = 1,2,3,\ldots \quad \text{Hauptquantenzahl} \\ \curvearrowright \quad & l = 0,1,\ldots,n-1 \quad \text{Drehimpulsquantenzahl} \\ \& \quad & m = -l,-l+1,\ldots,l-1,l \quad \text{Magnetische Quantenzahl} \end{aligned}$$

Für ein festes l ergeben sich somit $2l+1$ magnetische Zustände. Für ein festes n gibt es $0,\ldots,n-1$ Drehimpulszustände. Zusammen ergeben sich

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{IV.310}$$

Zustände für ein festes n. Die Entartung ist n^2-fach. Berücksichtigt man noch Elektronenspins, ist die Entartung sogar $2n^2$.

In der Spektroskopie sind folgende Bezeichnungen üblich:

$n=$	1	K-Schale des Atoms
	2	L-Schale des Atoms
	3	M-Schale des Atoms
	⋮	⋮
$l=$	0	s (scharf)
	1	p (prinzipal)
	2	d (diffus)
	3	f (fundamental)
	4	g (alphabetisch)
	⋮	⋮
$m=$	0	σ
	1	π
	2	δ
	⋮	⋮

Da in die Energieniveaus die reduzierte Masse μ eingeht, ergibt sich ein geringer Effekt der Kernmasse auf die Spektren:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1+m_2} = \frac{m_2}{1+\frac{m_2}{m_1}} \quad . \tag{IV.311}$$

Auf diese Weise wurde 1932 das Deuterium von Urey u. a. entdeckt.

Die radialen Eigenfunktionen nehmen die Form

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l \sum_{\nu=0}^{\kappa} a_\nu \rho^\nu \tag{IV.312}$$

an.

Aus der Rekursionsformel entnehmen wir, dass die a_ν's von n und l abhängen. Beim Polynom-Anteil handelt es sich gerade um die verallgemeinerten ***Laguerre-Polynome*** L_{n+l}^{2l+1}, so dass man schreibt

$$R_{nl}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \tag{IV.313}$$

mit

$$a_o = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (\simeq \quad \text{Bohrscher Radius}, \quad \mu \to m_2) \quad , \tag{IV.314}$$

$$\rho = 2\frac{r}{r_0} = 2r\sqrt{-U\frac{2\mu}{\hbar^2}} = 2r\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{\mu}{2}\frac{1}{\hbar^2}\frac{e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{n^2}} = \frac{2}{na_0}r \quad , \tag{IV.315}$$

$$L_j^{(i)}(\rho) = \frac{d^i}{d\rho^i}\left\{e^\rho \frac{d^j}{d\rho^j}(\rho^j e^{-\rho})\right\} \quad . \tag{IV.316}$$

Die erste Radialfunktion lautet damit

$$R_{10}(r) = -\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad . \tag{IV.317}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(r) = r^2 R_{10}^* R_{10} \tag{IV.318}$$

hat ihr Maximum bei

$$\partial_r P = 0 = \partial_r (r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}}) = (2r - r^2 \frac{2}{a_0}) e^{-2\frac{r}{a_0}} \tag{IV.319}$$

d. h. bei $r = a_0$; a_0 entspricht gerade dem Bohrschen Radius, wenn $\mu = m_2$.

Die Eigenwerte der gebundenen Zustände ($U < 0$) lassen sich im Energieniveau-Schema darstellen.

Betrachten wir nun den Fall $U > 0$ noch etwas genauer. In der Gleichung für den Radialanteil R ist jetzt mit umgekehrten Vorzeichen zu substituieren:

$$+\frac{1}{r_0^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} U \quad . \tag{IV.320}$$

Dann folgt

$$\partial_r^2 R + \frac{2}{r}\partial_r R + \left(\frac{1}{r_0^2} + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R = 0 \quad . \tag{IV.321}$$

Asymptotisch ($r \to \infty$) gilt

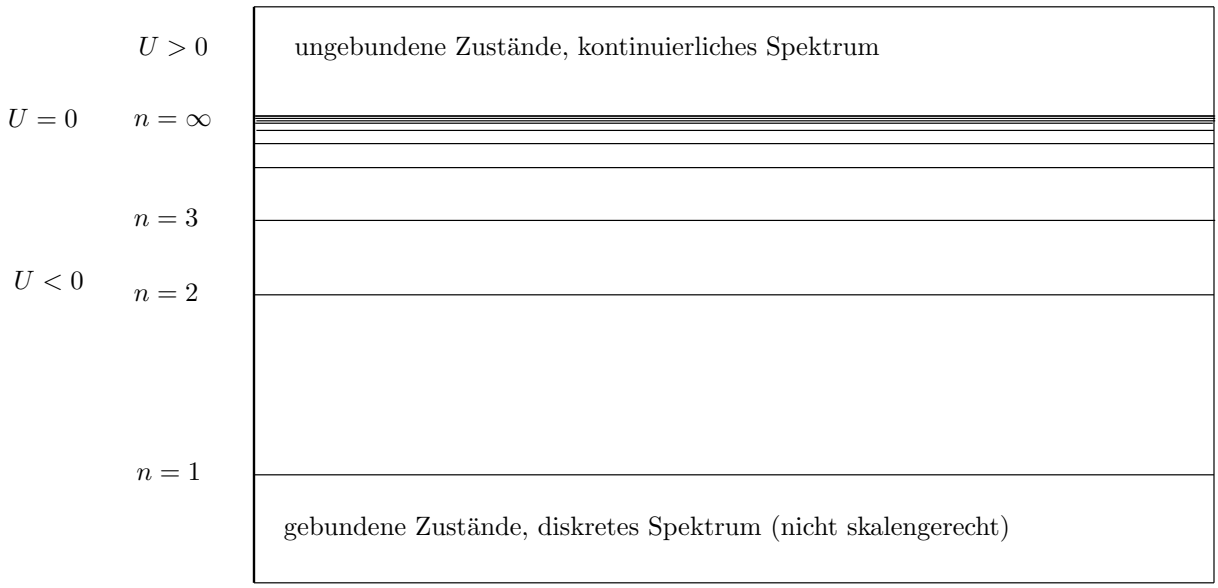
$$\partial_r^2 R + \frac{1}{r_0^2} R = 0 \quad . \tag{IV.322}$$

Die asymptotischen Lösungen

$$R = e^{\pm i \frac{r}{r_0}} \tag{IV.323}$$

sind periodisch und damit im bisherigen Sinn nicht normierbar. Es erfolgt damit auch keine Selektion diskreter Eigenwerte U, sondern dieser Anteil des Spektrums ist kontinuierlich; alle r_0 und damit alle $U > 0$ sind erlaubt. Offensichtlich ist $R(U > 0) \notin L_2(0, \infty)$.

Da erst durch die Hinzunahme der Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums das Eigenfunktionensystem des H-Atoms vollständig ist, können wir diese Anteile nicht einfach ignorieren. Folgende Auswege sind möglich.



(a) **Endlicher Raum**

Jedes Experiment geht im endlichen Raum vor sich. Der Experimentierraum befindet sich quasi in einem Potentialkasten. Das Eigenwertproblem liefert dann eine dichte Folge diskreter Niveaus; die zugehörigen Eigenfunktionen sind normierbar. Dieses Quasi-Kontinuum ist aber nur sehr umständlich handhabbar.

(b) **Linearkombinationen**

Es ist möglich, Linearkombinationen von oszillierenden Lösungen des kontinuierlichen Spektrums aus einem schmalen Energiebereich $(U - 1/2\Delta U,\ U + 1/2\Delta U)$ zu bilden, so dass die Normierbarkeit möglich wird. Wir bilden

$$\Psi(x,t) \approx \frac{1}{\sqrt{\Delta U}} \int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U} dU' \chi\,(x,U')\, e^{-\frac{i}{\hbar}U't} \quad . \tag{IV.324}$$

x steht hier für eine beliebige räumliche Koordinate. Nachteilig ist nun, dass keine echten stationären Zustände $\chi(x,U,\Delta U)$ ableitbar sind; Stationarität gilt nur näherungsweise, denn

$$\Psi(x,t) \approx e^{-\frac{i}{\hbar}Ut} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{\Delta U}} \int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U} dU' \chi(x,U')}_{\chi(x,U,\Delta U)} \tag{IV.325}$$

$$\Psi(x,t) \approx e^{-\frac{i}{\hbar}Ut} \chi(x,U,\Delta U) \quad . \tag{IV.326}$$

$\chi(x,U,\Delta U)$ repräsentiert keine ebene Welle mit scharfer Energie U bzw. Frequenz ω mehr, sondern ein Wellenpaket mit der Energiebreite ΔU bzw. der entsprechenden Frequenzbreite $\Delta\omega$. Ein Wellenpaket ist aber normierbar:

$$\int \chi^*(x,U,\Delta U)\chi(x,U,\Delta U)dx = 1 \quad . \tag{IV.327}$$

(c) **Uneigentliche Eigenfunktionen**

Echte stationäre Zustände werden durch uneigentliche Eigenfunktionen $\chi(x,U)$ beschrieben, für die Dirac die Normierung auf δ-Funktionen einführte. Für uneigentliche Eigenfunktionen gilt

$$\int \chi^*(x,U')\chi(x,U'')dx = \delta(U'-U'') \quad . \tag{IV.328}$$

Diese χ's gehören nicht zum L_2, sondern zu einem entsprechend erweiterten Hilbertraum. Hier ist es zunächst ausreichend, die $\chi(x,U)$ als Grenzwerte der $\chi(x,U,\Delta U)$ zu verstehen:

$$\chi(x,U) = \lim_{\Delta U\to 0}\frac{1}{\sqrt{\Delta U}}\chi(x,U,\Delta U) \quad . \tag{IV.329}$$

Bei dieser Bildung ist klar, dass die Anwendung des Mittelwertsatzes folgendes liefert:

$$\chi(x,U) = \lim_{\Delta U\to 0}\frac{1}{\sqrt{\Delta U}}\frac{1}{\sqrt{\Delta U}}\int \chi(x,U')dU' = \lim_{\Delta U\to 0}\frac{1}{\Delta U}\chi(x,\tilde{U})\Delta U = \lim_{\Delta U\to 0}\chi(x,\tilde{U}) \quad . \tag{IV.330}$$

Diese Konstruktion korrespondiert mit der Linearkombination (b), denn es gilt

$$\begin{aligned}
&\int \chi^*(x,U,\Delta U)\chi(x,U,\Delta U)dx \\
&= \int dx\frac{1}{\sqrt{\Delta U}}\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}\chi^*(x,U')dU'\frac{1}{\sqrt{\Delta U}}\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}\chi^*(x,U'')dU'' \\
&= \frac{1}{\Delta U}\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}dU'\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}dU''\underbrace{\int dx\chi^*(x,U')\chi(x,U'')}_{\delta(U'-U'')} \\
&= \frac{1}{\Delta U}\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}dU'\underbrace{\int\limits_{U-\frac{1}{2}\Delta U}^{U+\frac{1}{2}\Delta U}dU''\delta(U'-U'')}_{=1} = \frac{1}{\Delta U}\Delta U = 1 \quad .
\end{aligned} \tag{IV.331}$$

Mit der Hinzunahme der uneigentlichen Eigenfunktionen betrachten wir das H-Atom als vollständig beschrieben. Die detaillierte Struktur der Radialfunktionen für die ungebundenen Zustände bei $r<\infty$ ist nicht sonderlich interessant.

9 Der Bahndrehimpuls

9.1 Die Richtungsquantisierung

Die Untersuchung des Wasserstoff-Atoms zeigte, dass der Winkelanteil (θ, φ) ein völliges Eigenleben führt. Es gilt

$$\Lambda Y_l^m(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y_l^m(\theta,\varphi), \quad l = 0,1,2,\cdots \tag{IV.332}$$

Der Operator Λ erweist sich nun im wesentlichen als der Operator des Bahndrehimpuls-Betragsquadrates $\underline{L}^2$. Wir betrachten dazu den Drehimpuls-Operator

$$\underline{L} = \underline{x} \times \underline{p} = \underline{x} \times \frac{\hbar}{i}\partial_{\underline{x}} \tag{IV.333}$$

und berechnen seine Komponenten in kartesischen und sphärischen Koordinaten.

kartesisch:

$$L_1 = \frac{\hbar}{i}(x_2\partial_{x_3} - x_3\partial_{x_2}) \tag{IV.334}$$

$$L_2 = \frac{\hbar}{i}(x_3\partial_{x_1} - x_1\partial_{x_3}) \tag{IV.335}$$

$$L_3 = \frac{\hbar}{i}(x_1\partial_{x_2} - x_2\partial_{x_1}) \tag{IV.336}$$

Die Berechnung von $\underline{L}^2$ führt auf recht längliche Formeln, so dass es vorteilhaft ist, den Indexkalkül einschließlich der Summenkonvention anzuwenden. Es gilt

$$L_k = \frac{\hbar}{i}\varepsilon_{klm}x_l\partial_{x_m} \tag{IV.337}$$

$$\begin{aligned}
\underline{L}^2 &= L_kL_k = -\hbar^2\varepsilon_{klm}x_l\partial_{x_m}\varepsilon_{knp}x_n\partial_{x_p} && \text{(IV.338)}\\
&= -\hbar^2\left(\delta_{ln}\delta_{mp} - \delta_{lp}\delta_{mn}\right)x_l\partial_{x_m}x_n\partial_{x_p} && \text{(IV.339)}\\
&= -\hbar^2\left(x_n\partial_{x_p}x_n\partial_{x_p} - x_p\partial_{x_n}x_n\partial_{x_p}\right) && \text{(IV.340)}\\
&= -\hbar^2\left(x_nx_n\partial_{x_p}\partial_{x_p} + x_n\delta_{pn}\partial_{x_p} - x_px_n\partial_{x_n}\partial_{x_p} - x_p\delta_{nn}\partial_{x_p}\right) && \text{(IV.341)}\\
&= -\hbar^2\left(\underline{x}^2\partial_{\underline{x}}^2 + \underline{x}\partial_{\underline{x}} - x_px_n\partial_{x_n}\partial_{x_p} - 3\underline{x}\partial_{\underline{x}}\right) && \text{(IV.342)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_px_n\partial_{x_n}\partial_{x_p} &= x_p\partial_{x_p}x_n\partial_{x_n} - x_p\delta_{pn}\partial_{x_n} && \text{(IV.343)}\\
&= \left(\underline{x}\partial_{\underline{x}}\right)^2 - \underline{x}\partial_{\underline{x}} && \text{(IV.344)}
\end{aligned}$$

$$\underline{L}^2 = -\hbar^2\left\{\underline{x}^2\partial_{\underline{x}}^2 - (\underline{x}\partial_{\underline{x}})^2 - \underline{x}\partial_{\underline{x}}\right\} \tag{IV.345}$$

Dies kann nun auch in der Form

$$\underline{L}^2 = \underline{x}^2\underline{p}^2 - (\underline{x}\underline{p})^2 - \frac{\hbar}{i}\underline{x}\underline{p} \tag{IV.346}$$

geschrieben werden. Der äußerste rechte Term taucht im klassischen Drehimpuls-Quadrat nicht auf; er entsteht gerade durch die Nichtkommutativität von $\underline{x}$ und $\underline{p}$.

Da dieses Ergebnis für beliebige orthogonale Koordinatensysteme gilt, kann elegant die Darstellung von $\underline{L}^2$ in Kugelkoordinaten gefunden werden.

sphärisch:

$$\underline{x} = r \cdot \underline{e}_r \tag{IV.347}$$

$$\partial_{\underline{x}} = grad = \underline{e}_r \partial_r + \underline{e}_\theta \frac{1}{r} \partial_\theta + \underline{e}_\varphi \frac{1}{r \sin\theta} \partial_\varphi \tag{IV.348}$$

$$\partial^2_{\underline{x}} = div \quad grad = \triangle = \frac{1}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \partial_\theta \sin\theta \partial_\theta + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \partial^2_\varphi \tag{IV.349}$$

Folglich gilt

$$\underline{x} \partial_{\underline{x}} = r \partial_r \tag{IV.350}$$

$$\underline{x}^2 \partial^2_{\underline{x}} = r^2 \triangle = \partial_r r^2 \partial_r + \frac{1}{\sin\theta} \partial_\theta \sin\theta \partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta} \partial^2_\varphi = \partial_r r^2 \partial_r + \Lambda \tag{IV.351}$$

und damit

$$\begin{aligned} \underline{L}^2 &= -\hbar^2 \{ \partial_r r^2 \partial_r + \Lambda - r \partial_r r \partial_r - r \partial_r \} \\ &= -\hbar^2 \{ r^2 \partial_r^2 + 2 r \partial_r + \Lambda - r \partial_r - r^2 \partial_r^2 - r \partial_r \} \\ &= -\hbar^2 \Lambda. \end{aligned} \tag{IV.352}$$

Damit ist der Zusammenhang von $\underline{L}^2$ und Λ gefunden. Für $\underline{L}^2$ gilt die Eigenwertgleichung

$$\underline{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{IV.353}$$

Die Eigenwerte von $\underline{L}^2$ sind gerade $\hbar^2 l(l+1)$ und die Eigenfunktionen die Kugelflächenfunktionen Y_l^m.

Ein Eigenwert von $\underline{L}^2$ zu einem festen l ist $(2l+1)$-fach entartet, denn m kann die Werte $-l, \ldots, +l$ annehmen. Es gibt also $2l+1$ durch m unterschiedene Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert.

Die Funktionen Y_l^m erweisen sich auch als Eigenfunktionen des Operators L_3 (z-Komponente von $\underline{L}$). Es gilt

$$L_3 = \frac{\hbar}{i} (x_1 \partial_{x_2} - x_2 \partial_{x_1}) = \frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \quad . \tag{IV.354}$$

Beweis:

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin\theta \cos\varphi \\ x_2 &= r \sin\theta \sin\varphi \\ x_3 &= r \cos\theta \\ \partial_\varphi &= \frac{\partial x_1}{\partial \varphi} \partial_{x_1} + \frac{\partial x_2}{\partial \varphi} \partial_{x_2} + \frac{\partial x_3}{\partial \varphi} \partial_{x_3} \\ \partial_\varphi &= -x_2 \partial_{x_1} + x_1 \partial_{x_2} + 0 \qquad q.e.d. \end{aligned}$$

Da bekanntlich $Y_l^m \propto e^{im\varphi}$, gilt

$$L_3 Y_l^m = \hbar m Y_l^m, \quad m = -l, \ldots, l \tag{IV.355}$$

Die Eigenwert-Gleichungen

$$\underline{L}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m \tag{IV.356}$$

$$L_3 Y_l^m = \hbar m Y_l^m \tag{IV.357}$$

bringen die sogenannte Richtungsquantisierung zum Ausdruck. Bei vorgegebenem l und damit festem Betrag des Drehimpulses, kann die L_3-Komponente nur die Werte 0, $\pm\hbar$, $\pm 2\hbar$, ... annehmen.

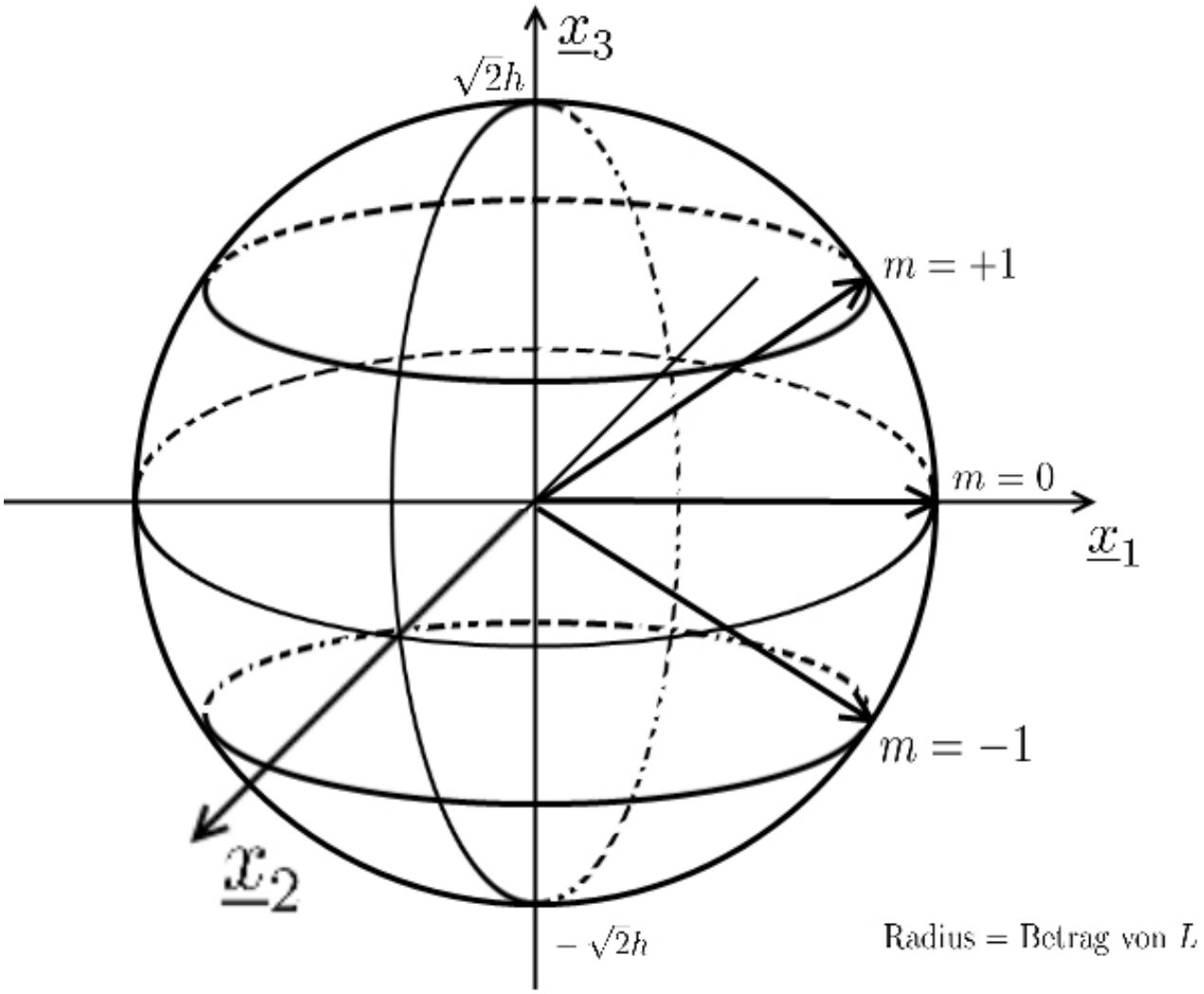


Abb: Veranschaulichung der Richtungsquantisierung für l=1

9.2 Kommutatoren des Bahndrehimpulses

Aus den Vertauschungsregeln für $\underline{x}$ und $\underline{p}$

$$[p_i, x_j] = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij} \tag{IV.358}$$

ermitteln wir auf einfache Weise die Vertauschungsregeln für den Bahndrehimpuls. Zunächst gilt

$$\underline{L} = \underline{x} \times \underline{p} = \begin{pmatrix} x_2p_3 - x_3p_2 \\ x_3p_1 - x_1p_3 \\ x_1p_2 - x_2p_1 \end{pmatrix} = \varepsilon_{klm} x_l p_m \underline{e}_k \quad , \tag{IV.359}$$

wobei ε_{klm} den total antisymmetrischen Tensor („Levi-Civita-Symbol“) bezeichnet. In klassischer Auffassung könnte auch geschrieben werden

$$\underline{L} = -\underline{p} \times \underline{x} \qquad , \tag{IV.360}$$

in der Quantenmechanik gilt dies aber nicht. In der Quantenmechanik bedeutet das Vektorprodukt nicht mehr ein Produkt von Faktoren, sondern die Hintereinanderausführung von Operatoren, wobei die Kombination der Komponenten analog zum Vektorprodukt erfolgt.

Die Kommutatoren zwischen je zwei Komponenten von $\underline{L}$ können wir darstellen in der Form

$$\underline{L} \times \underline{L} = \begin{pmatrix} L_2L_3 - L_3L_2 \\ L_3L_1 - L_1L_3 \\ L_1L_2 - L_2L_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [L_2, L_3] \\ [L_3, L_1] \\ [L_1, L_2] \end{pmatrix} = \varepsilon_{qrs} L_r L_s; \qquad q = 1, 2, 3 \tag{IV.361}$$

Setzen wir L_r und L_s ein, so folgt

$$\begin{aligned} (\underline{L} \times \underline{L})_q &= \varepsilon_{qrs}\varepsilon_{rlm} x_l p_m \varepsilon_{skn} x_k p_n \\ &= \varepsilon_{rlm} x_l p_m \varepsilon_{qrs}\varepsilon_{skn} x_k p_n \\ &= \varepsilon_{rlm} x_l p_m (\delta_{qk}\delta_{rn} - \delta_{qn}\delta_{rk}) x_k p_n \\ &= \varepsilon_{rlm} x_l p_m \underbrace{(x_q p_r - x_r p_q)}_{-\frac{\hbar}{i}\delta_{qr}} \\ &= -\frac{\hbar}{i}\varepsilon_{qlm} x_l p_m = -\frac{\hbar}{i} L_q \end{aligned} \tag{IV.362}$$

Somit ergibt sich

$$\underline{L} \times \underline{L} = -\frac{\hbar}{i}\underline{L} \tag{IV.363}$$

bzw.

$$[L_2, L_3] = -\frac{\hbar}{i} L_1 \quad , \tag{IV.364}$$

$$[L_3, L_1] = -\frac{\hbar}{i} L_2 \quad , \tag{IV.365}$$

$$[L_1, L_2] = -\frac{\hbar}{i} L_3 \quad . \tag{IV.366}$$

Diese Beziehungen enthalten das $\underline{L}^2$ mit allen drei Komponenten von $\underline{L}$ kommutiert, denn es gilt z.B.

$$\begin{aligned} [L_3, \underline{L}^2] &= [L_3, L_1^2] + [L_3, L_2^2] + \underbrace{[L_3, L_3^2]}_{=0} \\ &= L_3L_1^2 - L_1^2L_3 + L_3L_2^2 - L_2^2L_3 \\ &= L_3L_1^2 - L_1L_3L_1 + L_1L_3L_1 - L_1^2L_3 + L_3L_2^2 - L_2L_3L_2 + L_2L_3L_2 - L_2^2L_3 \\ &= [L_3, L_1]L_1 + L_1[L_3, L_1] + [L_3, L_2]L_2 + L_2[L_3, L_2] \\ &= -\frac{\hbar}{i}L_2L_1 - \frac{\hbar}{i}L_1L_2 + \frac{\hbar}{i}L_1L_2 + \frac{\hbar}{i}L_2L_1 \\ &= 0 \quad . \end{aligned} \tag{IV.367}$$

Analog gilt $[L_2, \underline{L}^2] = 0$ und $[L_1, \underline{L}^2] = 0$. (vgl. üA)

Kapitel V

Axiomatischer Aufbau der Quantenmechanik

1 Axiome

1. Der Zustand eines physikalischen Systems zu einem Zeitpunkt t_0 wird beschrieben durch den normierten Quantenzustand $|\Psi(t_0)\rangle$, wobei dieser Quantenzustand $|\Psi(t_0)\rangle$ Element eines Hilbertraumes HR ist.
2. Eine meßbare physikalische Größe A wird beschrieben durch einen selbstadjungierten Operator $\hat{A}$. A heißt Observable und $\hat{A}$ wirkt im Hilbertraum HR.
3. Die Messung von A kann nur einen Eigenwert von $\hat{A}$ ergeben.
4. a_n sei ein nichtentarteter Eigenwert des Operators $\hat{A}$ und $|n\rangle$ sei die zugehörige normierte Eigenfunktion. Das physikalische System befinde sich unmittelbar vor der Messung im Quantenzustand $|\Psi\rangle$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte $P(a_n)$ den Eigenwert a_n bei der Messung von A zu erhalten
$$P(a_n) = |\langle n|\Psi\rangle|^2 \quad . \tag{V.1}$$
5. Die Dynamik des Systems wird durch die Schrödinger-Gleichung
$$\hat{H}|\Psi(t)\rangle = i\hbar\, d_t|\Psi(t)\rangle \tag{V.2}$$
beschrieben.

Bemerkungen:

1. Die physikalische Größe A kann skalaren, vektoriellen oder tensoriellen Charakter haben. Das gleiche gilt für den zugehörigen Operator $\hat{A}$. Z. B. ist $\underline{\hat{B}}$ ein Vektoroperator.
2. Die Begriffe selbstadjungiert und hermitesch sind synonym.
3. Von jetzt an werden Operatoren durch ein Dach ˆ markiert.
4. $P(a_n)$ ist eine Wahrscheinlichkeit, wenn die a_n's diskret von n abhängen.
$P(a_n)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, wenn die a_n's kontinuierlich von n abhängen.

2 Dirac-Formalismus

2.1 Hilbertraum

Ein Hilbertraum ist ein ***linearer Vektorraum***. Die Elemente dieses Raumes werden ***ket-Vektoren*** genannt und mit
$$|\Psi\rangle, |a\rangle, |n\rangle, |ml\rangle, \ldots \tag{V.3}$$

bezeichnet. Linearität bedeutet insbesondere

$$c\,(|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) = c|\Psi_1\rangle + c|\Psi_2\rangle \tag{V.4}$$

$$(c_1 + c_2)|\Psi\rangle = c_1|\Psi\rangle + c_2|\Psi\rangle \quad , \tag{V.5}$$

wobei c, c_1, c_2 komplexe Zahlen sind.

Zum Hilbertraum gehört immer ein ***dualer Hilbertraum***, dessen Elemente ***bra-Vektoren*** genannt und die mit

$$\langle\Psi|, \langle a|, \langle n|, \langle ml|, \ldots$$

bezeichnet werden. Jedem ket $|\Psi\rangle$ ist in eindeutiger Weise ein bra $\langle\Psi|$ zugeordnet. Die Zuordnungsoperation heißt ***Konjugation*** und wird mit

$$(|\Psi\rangle)^+ = \langle\Psi| \tag{V.6}$$

bezeichnet. Es gilt

$$((|\Psi\rangle)^+)^+ = (\langle\Psi|)^+ = |\Psi\rangle \tag{V.7}$$

$$(c|\Psi\rangle)^+ = \langle\Psi| \cdot c^* \quad . \tag{V.8}$$

Zur Analogie werden oft Vektoren vorgeschlagen. So sei ein Bra ein Zeilen-, ein Ket ein Spaltenvektor. Wendet man die Vektoren aufeinander an, ergeben sich zwei mögliche Varianten. Im Hilbertraum ist ein ***Skalarprodukt*** definiert. Das Skalarprodukt ordnet jedem Paar von bra und ket, $\langle\Psi|$ und $|\chi\rangle$, eine komplexe Zahl c zu, geschrieben

$$c = \langle\Psi|\chi\rangle \tag{V.9}$$

und es gilt

$$c^* = \langle\Psi|\chi\rangle^* = \langle\chi|\Psi\rangle \quad , \tag{V.10}$$

$$\langle\Psi|\big(c_1|\chi_1\rangle + c_2|\chi_2\rangle\big) = c_1\langle\Psi|\chi_1\rangle + c_2\langle\Psi|\chi_2\rangle \tag{V.11}$$

sowie $\langle\Psi|\Psi\rangle \geq 0$. Falls $\langle\Psi|\Psi\rangle = 0$, ist $|\Psi\rangle = |\text{null}\rangle$, d. h. das Null-Element im Hilbertraum.

Im Hilbertraum ist eine ***Norm*** existent und diese ist über das Skalarprodukt definiert:

$$\||\Psi\rangle\| = \sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{V.12}$$

Statt $\||\Psi\rangle\|$ schreibt man auch $\|\Psi\|$, also $\||\Psi\rangle\| \equiv \|\Psi\|$. Ein Hilbertraum ist somit ein normierter Raum. Insbesondere gilt $\||\text{null}\rangle\| = 0$.

Das Skalarprodukt verknüpft einen Bra und einen Ket in der Reihenfolge Bra-Ket. Es besteht aber auch die Möglichkeit einer Verknüpfung in der Reihenfolge Ket-Bra. Diese Bildung ist analog zum ***Dyadischen Produkt***, das aus der linearen Algebra bekannt ist. In der linearen Algebra ist die äußere Form einer solchen Bildung eine Matrix und dementsprechend wirksam wie ein Operator. Das Dyadische Produkt der Vektoren $\underline{a}$ und $\underline{b}$ schreibt sich als

$$\underline{a} \circ \underline{b}$$

Die Anwendung auf einen Vektor $\underline{c}$ schreibt sich als

$$\underline{a} \circ \underline{b} \cdot \underline{c},$$

wobei zwangsläufig ein Skalarprodukt ergeben als Gesamtergebnis ein Vektor proportional zu $\underline{a}$ verbleibt. Im Hilbertraum ist eine Ket-Bra-Konstruktion ebenfalls operator-wertig. Dazu betrachten wir die Dyade

$$|\psi\rangle\langle\phi|$$

Dieser Operator wird auf einen Ket $|\pi\rangle$ angewendet:

$$|\psi\rangle\langle\phi|\pi\rangle$$

Diese Ket-Bra-Ket-Konstruktion ist wie folgt zu interpretieren: $\langle\phi|\pi\rangle$ stellt ein Skalarprodukt da und der verbleibende Gesamtausdruck ist ein mit dem Skalar multiplizierter Ket $|\psi\rangle$.

Ein Hilbertraum ist ein ***vollständiger Raum***. Jede Cauchyfolge hat ihren Grenzwert in diesem Raum. D. h. für eine Folge $|\Psi_n\rangle$, die im Cauchy-Sinne konvergiert, also $\forall\varepsilon > 0\ \exists N(\varepsilon)$, so dass $\|\Psi_m - \Psi_n\| < \varepsilon$ für $m, n > N$, und es existiert ein Grenzwert $|\Psi\rangle$, der wieder im Hilbertraum liegt.

Orthogonalität: $|\Psi\rangle$ und $|\chi\rangle$ heißen orthogonal, wenn

$$\langle\Psi|\chi\rangle = 0 \tag{V.13}$$

gilt, wobei $|\Psi\rangle \neq |\text{null}\rangle$ und $|\chi\rangle \neq |\text{null}\rangle$ gelten soll.

Fassen wir die genannten Eigenschaften des Hilbertraumes zusammen, kommen wir zu folgender Definition.

Ein vollständiger, normierter, linearer Vektorraum, in dem die Norm durch ein Skalarprodukt erzeugt wird, heißt Hilbertraum.

Bemerkungen:

1. Der duale Hilbertraum wird auch dualer Kovektorraum oder konjugierter Raum genannt. Dementsprechend sind bra-Vektoren die Kovektoren zu ket-Vektoren oder die konjugierten Vektoren.
2. Die Bezeichnungen bra und ket sind aus bracket abgeleitet.
3. Der bra-ket-Formalismus des Hilbertraumes ist besonders bei den Physikern in Gebrauch. In der Mathematik werden die Elemente des Hilbertraumes (Vektoren) einfach Ψ, χ, ξ, ... bezeichnet und das Skalarprodukt mit (Ψ, χ). Diese Notation kommt ohne den dualen Raum aus.

Beispiele für einen Hilbertraum

- $L_2(G)$
  $G \subset \mathbb{R}^n$, $|f\rangle = f(\underline{x})$, $\underline{x} \in G$

$$L_2(G) = \{f : f(\underline{x}) : G \to \mathbb{C}^1,\ f \text{ messbar},\ L\int_G |f|^2 dV < \infty\} \tag{V.14}$$

  Skalarprodukt: $\langle g|f\rangle = L\int_G g^*(\underline{x})f(\underline{x})dV$

- $L_2(-\infty, \infty)$
  $G = \mathbb{R}^1$, $|f\rangle = f(x)$

$$L_2(-\infty,\infty) = \{f : f(x) : \mathbb{R}^1 \to \mathbb{C}^1,\ f \text{ messbar},\ L\int_{-\infty}^{\infty} |f|^2 dx < \infty\} \tag{V.15}$$

  Skalarprodukt: $\langle g|f\rangle = L\int_{-\infty}^{\infty} g^*(x)f(x)dx$.

  Für die in der Physik auftretenden Funktionen kann häufig das ***Lebesgue-Integral*** durch das ***Riemann-Integral*** ersetzt werden.

- l_2

  $x_n \in \mathbb{C}$, $|\xi\rangle = \{x_n\}_{n=0}^{\infty}$

$$l_2 = \left\{ \{x_n\}_{n=0}^{\infty}, x_n \in \mathbb{C}^1, \sum_{n=0}^{\infty} |x_n|^2 < \infty \right\} \tag{V.16}$$

  Skalarprodukt: $\langle\eta|\xi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} y_n^* x_n$

2.2 Operatoren im Hilbertraum

Operator: Wenn jedem $|\Psi\rangle \in HR$ ein $|\chi\rangle \in HR$ zugeordnet ist, dann schreibt man die Zuordnungsvorschrift

$$|\chi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle \tag{V.17}$$

und nennt $\hat{A}$ Operator.

Im weiteren betrachten wir nur lineare Operatoren, für die

$$\hat{A}(c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle) = c_1\hat{A}|\Psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\Psi_2\rangle \tag{V.18}$$

gilt. Es gelten folgende Eigenschaften (mit $|\text{null}\rangle$ als neutrales Element der Addition):

- $\hat{A} = \hat{0}$ falls $\forall|\Psi\rangle \quad \hat{A}|\Psi\rangle = |\text{null}\rangle$
- $\hat{A} = \hat{B}$ falls $\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{B}|\Psi\rangle \quad \forall|\Psi\rangle \in HR$
- $\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$
- $(\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C} = \hat{A} + (\hat{B} + \hat{C})$
- $(\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}(\hat{B}\hat{C})$
- $\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}$
- $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq \hat{0}$ i. a.
- Wenn $|\chi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle$ und $\hat{B}|\chi\rangle = |\Psi\rangle \quad \forall|\chi\rangle, |\Psi\rangle$, dann ist $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$, $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = \hat{I}$

Ein Operator $\hat{A}$ kann gegebenenfalls auf eine Teilmenge des HR - den Definitionsbereich von $\hat{A}$ - eingeschränkt sein.

Formal kann $\hat{A}$, der angewendet auf $|\Psi\rangle$ gerade $|\chi\rangle$ erzeugt, als

$$\hat{A} = c|\chi\rangle\langle\Psi| \quad \text{mit} \quad c = \|\Psi\|^{-2} \tag{V.19}$$

geschrieben werden, denn

$$|\chi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle = c|\chi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle = |\chi\rangle \quad . \tag{V.20}$$

Adjungierter Operator:

$\hat{A}^+$ ist der adjungierte Operator zu $\hat{A}$, wenn gilt

$$\langle\Psi|\hat{A}^+|\chi\rangle = \langle\chi|\hat{A}|\Psi\rangle^* \quad . \tag{V.21}$$

Die Zuordnung, die $\hat{A}$ im Hilbertraum beschreibt, wird von $\hat{A}^+$ im dualen Hilbertraum beschrieben, denn mit

$$|\xi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle \tag{V.22}$$

folgt

$$\langle\Psi|\hat{A}^+|\chi\rangle = \langle\chi|\xi\rangle^* = \langle\xi|\chi\rangle \tag{V.23}$$

und somit

$$\langle\Psi|\hat{A}^+ = \langle\xi| \quad . \tag{V.24}$$

Die Konjugation eines Vektors ist damit konsistent, da

$$|\xi\rangle^+ = \Big(\hat{A}|\Psi\rangle\Big)^+ = \langle\xi| = \langle\Psi|\hat{A}^+ \quad , \tag{V.25}$$

also

$$\Big(\hat{A}|\Psi\rangle\Big)^+ = \langle\Psi|\hat{A}^+ \quad . \tag{V.26}$$

Es gelten die Eigenschaften

$$(\hat{A}^+)^+ = \hat{A} \tag{V.27}$$
$$(c\hat{A})^+ = c^*\hat{A}^+ \tag{V.28}$$
$$(\hat{A}+\hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+ \tag{V.29}$$
$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ \tag{V.30}$$

Bemerkung:

Die Konjugation von Vektoren wird mitunter auch als Adjungation bezeichnet. Wir trennen die Bezeichnungen hier und reservieren Adjungation für die Operatoren.

Selbstadjungierte Operatoren:

Wenn $\hat{A}^+ = \hat{A}$ gilt, heißt $\hat{A}$ selbstadjungiert oder hermitesch.

Dynamische Variable:

Eine dynamische Variable ist eine physikalische Größe L, die durch einen Operator $\hat{L}$ beschrieben wird. Für $\hat{L}$ existiert eine Bewegungsgleichung der Form

$$\hat{L}|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle \quad . \tag{V.31}$$

Observable:

Eine Observable ist eine dynamische Variable, die direkt beobachtbar ist, reelle Messwerte liefert und durch einen hermiteschen Operator beschrieben wird (vgl. Axiom Nr. 2). Später werden wir die Definition einer Observablen noch ergänzen. (Das Eigenvektorsystem einer Observablen ist vollständig.)

Unitäre Operatoren:

Ein Operator $\hat{U}$ heißt unitär, wenn bei Anwendung von $\hat{U}$ auf $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$, also

$$\hat{U}|\Psi_1\rangle = |\chi_1\rangle \tag{V.32}$$

$$\hat{U}|\Psi_2\rangle = |\chi_2\rangle \quad , \tag{V.33}$$

das Skalarprodukt erhalten bleibt:

$$\langle\chi_1|\chi_2\rangle = \langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \quad . \tag{V.34}$$

Für unitäre Operatoren gilt

$$\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1} \quad , \tag{V.35}$$

denn

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{U}^+ \hat{U} | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle \quad ; \tag{V.36}$$

also muß gelten

$$\hat{U}^+ \hat{U} = \hat{I} \tag{V.37}$$

und somit

$$\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1} \quad . \tag{V.38}$$

2.3 Eigenwerte und Eigenvektoren hermitescher Operatoren

Eine Zahl $a \in \mathbb{C}$ ist ein Eigenwert des Operators $\hat{A}$, wenn es einen ket $|e\rangle$ gibt, so daß

$$\hat{A}|e\rangle = a|e\rangle \tag{V.39}$$

gilt. $|e\rangle$ heißt Eigenvektor oder Eigenket. Mit $|e\rangle$ ist auch $\lambda \cdot |e\rangle$ Eigenvektor, da

$$\hat{A}|e'\rangle = \hat{A}(\lambda|e\rangle) = \lambda \hat{A}|e\rangle = \lambda a|e\rangle = a\lambda|e\rangle = a|e'\rangle \quad , \tag{V.40}$$

mit

$$|e'\rangle := \lambda|e\rangle \quad . \tag{V.41}$$

Ein selbstadjungierter Operator $\hat{A} = \hat{A}^+$ hat nur reelle Eigenwerte, denn aus

$$\hat{A}|e\rangle = a|e\rangle \tag{V.42}$$

folgt

$$a = \frac{\langle e|\hat{A}|e\rangle}{\langle e|e\rangle} = \frac{\langle e|\hat{A}^+|e\rangle}{\langle e|e\rangle} = \frac{\langle e|\hat{A}|e\rangle^*}{\langle e|e\rangle} = a^* \quad . \tag{V.43}$$

Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operators $\hat{A}$, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören, sind orthogonal. Denn aus

$$\begin{aligned} \hat{A}|e_1\rangle &= a_1|e_1\rangle \\ \hat{A}|e_2\rangle &= a_2|e_2\rangle, \quad a_1 \neq a_2 \end{aligned}$$

folgt

$$a_1\langle e_2|e_1\rangle = \langle e_2|\hat{A}|e_1\rangle = \langle e_2|\hat{A}^+|e_1\rangle = \langle e_1|\hat{A}|e_2\rangle^* = a_2^*\langle e_1|e_2\rangle^* = a_2\langle e_2|e_1\rangle \tag{V.44}$$

$$(a_1 - a_2)\langle e_2|e_1\rangle = 0 \tag{V.45}$$

$$\langle e_2|e_1\rangle = 0 \quad . \tag{V.46}$$

Entartung eines Eigenwertes:

Gibt es zu einem Eigenwert a N linear unabhängige Eigenvektoren, so heißt a N-fach entartet. Dann gilt

$$\hat{A}|e_i\rangle = a|e_i\rangle \quad i = 1, \ldots, N \quad . \tag{V.47}$$

Eine Linearkombination der Eigenvektoren $|e_i\rangle$ ist wieder Eigenvektor, denn für

$$|\tilde{e}\rangle = \sum_i \lambda_i |e_i\rangle \qquad , \quad \lambda_i \in \mathbb{C} \tag{V.48}$$

gilt

$$\hat{A}|\tilde{e}\rangle = \hat{A}\sum_i \lambda_i|e_i\rangle = \sum_i \lambda_i \hat{A}|e_i\rangle = \sum_i \lambda_i a|e_i\rangle = a\sum_i \lambda_i|e_i\rangle = a|\tilde{e}\rangle \quad . \tag{V.49}$$

Die $|e_i\rangle$ spannen den ***Eigenraum*** von a auf. Sie müssen nicht immer unmittelbar orthogonal sein; sie sind aber per definitionem linear unabhängig und können damit mit dem Schmidtschen Verfahren orthonormiert werden. Dann gilt

$$\langle e_i|e_{i'}\rangle = \delta_{ii'} \quad . \tag{V.50}$$

Für verschiedene a_n sind die Eigenvektoren sowieso orthonormal. Zusammenfassend gilt

$$\langle e_{ni}|e_{n'i'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{ii'} \quad . \tag{V.51}$$

Die Menge aller Eigenwerte eines Operators $\hat{A}$ heißt ***Spektrum*** von $\hat{A}$. Das Spektrum kann diskret sein, die Mächtigkeit eines Kontinuums annehmen oder beide Anteile enthalten.

Projektionsoperatoren:

$|a\rangle$ sei ein normierter Eigenvektor von $\hat{A}$ zum nichtentarteten Eigenwert a, also

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad \text{und} \quad \langle a|a\rangle = 1 \quad . \tag{V.52}$$

Der Operator

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a| \tag{V.53}$$

heißt Projektionsoperator auf den Unterraum HR_a des Hilbertraumes HR; HR_a wird von $|a\rangle$ aufgespannt. Anwendung von $\hat{P}_a$ auf einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ ergibt

$$\hat{P}_a|\Psi\rangle = |a\rangle\langle a|\Psi\rangle = c\cdot|a\rangle \quad . \tag{V.54}$$

$|\Psi\rangle$ wird auf $|a\rangle$ projiziert.

Projektionsoperatoren haben zwei charakteristische Eigenschaften.

1. $\hat{P}_a$ ist selbstadjungiert; $\hat{P}_a = \hat{P}_a^+$, da

$$\langle\psi|\hat{P}_a^+|\chi\rangle \overset{def}{=} \langle\chi|\hat{P}_a|\psi\rangle^* = (\langle\chi|a\rangle\langle a|\psi\rangle)^* = \langle\chi|a\rangle^*\langle a|\psi^* \tag{V.55}$$

$$\overset{def}{=} \langle a|\chi\rangle\psi|a\rangle = \langle\psi|a\rangle\langle a|\chi\rangle \tag{V.56}$$

$$\Rightarrow \quad \hat{P}_a^+ = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a \quad . \tag{V.57}$$

Merkhilfe:

$$\hat{P}_a^+ = |a\rangle\underbrace{\langle a|a\rangle}_{=1}\langle a| = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a \quad . \tag{V.58}$$

$$\hat{P}_a^+ = (|a\rangle\langle a|)^+ = (\langle a|)^+(|a\rangle)^+ = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a \quad . \tag{V.59}$$

2. $\hat{P}_a^2 = \hat{P}_a$, da

$$\hat{P}_a^2 = |a\rangle\underbrace{\langle a|a\rangle}_{=1}\langle a| = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a \quad . \tag{V.60}$$

Eigenwerte eines Projektionsoperators $\hat{P}$:

Sei p ein Eigenwert und $|p\rangle$ ein Eigenvektor von $\hat{P}$. Dann gilt

$$\hat{P}|p\rangle = p|p\rangle \quad . \tag{V.61}$$

Erneute Anwendung von $\hat{P}$ ergibt

$$\hat{P}^2|p\rangle = p\hat{P}|p\rangle = p^2|p\rangle \quad . \tag{V.62}$$

Die Differenz zur vorhergehenden Gleichung ergibt

$$(\hat{P}^2 - \hat{P})|p\rangle = |\text{null}\rangle = (p^2 - p)|p\rangle \quad . \tag{V.63}$$

Somit muß gelten

$$p^2 - p = p(p-1) = 0 \quad , \tag{V.64}$$

was die Eigenwerte

$$p_1 = 1, \qquad p_2 = 0 \tag{V.65}$$

ergibt.

Während der Projektionsoperator

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a| \tag{V.66}$$

eine Projektion in einen eindimensionalen Unterraum vornimmt, lassen sich auch Projektionsoperatoren konstruieren, die in mehrdimensionale Unterräume projizieren. Wir betrachten N orthonormierte kets $|e_1\rangle$, $|e_2\rangle$, ..., $|e_N\rangle$ mit

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij} \quad . \tag{V.67}$$

Die $|e_i\rangle$ spannen einen N-dimensionalen Unterraum auf. Dann ist

$$\hat{P}_N = \sum_{i=1}^{N} |e_i\rangle\langle e_i| \tag{V.68}$$

ein Projektionsoperator, der in den N-dimensionalen Unterraum projiziert.

Basis:

Ein Satz von Vektoren $|b_i\rangle$, $i = 1, 2, \ldots, n, \ldots$ heißt Basis des Hilbertraumes, wenn die $|b_i\rangle$ linear unabhängig sind und der Satz vollständig ist. D.h., jeder Vektor $|\Psi\rangle$ muß sich darstellen lassen in der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i|b_i\rangle \quad . \tag{V.69}$$

Ein Satz von Vektoren $|e_i\rangle$, $i = 1, 2, \ldots, n, \ldots$ heißt Orthonormalbasis, wenn die $|e_i\rangle$ eine Basis bilden und wenn gilt

$$\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij} \quad . \tag{V.70}$$

Mit Hilfe einer Orthonormalbasis läßt sich der Identische Operator $\hat{I}$ darstellen als

$$\hat{I} = \sum_i |e_i\rangle\langle e_i| \quad . \tag{V.71}$$

Es gilt

$$|\Psi\rangle = \hat{I}|\Psi\rangle = \sum_i |e_i\rangle\langle e_i|\Psi\rangle = \sum_i c_i|e_i\rangle \tag{V.72}$$

mit $c_i = \langle e_i|\Psi\rangle$; ein beliebiger Vektor $|\Psi\rangle$ wird nach der Basis $|e_i\rangle$ entwickelt.

Wenn der Satz $|e_i\rangle$ nicht vollständig ist, geht $\hat{I}$ über in einen Projektionsoperator auf den entsprechenden Unterraum.

Ergänzung zur Definition einer Observablen:

Das System der Eigenvektoren einer Observablen ist vollständig. Damit kann dieses System als Orthonormalbasis dargestellt werden.

Zur Verdeutlichung sei hier wiedereinmal die Analogie zur linearen Algebra im $\Re^3$ angeführt. Mit einer Orthonormalbasis $\{\underline{e_1}, \underline{e_2}, \underline{e_3}\}$ lässt sich ein beliebiger Vektor $\underline{x}$ darstellen als

$$\underline{x} = x_1\underline{e}_1 + x_2\underline{e}_2 + x_3\underline{e}_3$$

Für die Komponenten $\underline{x}_i$ gilt

$$x_i = \underline{x} \cdot \underline{e}_i$$

wobei die Vektoren auf der rechten Seite über das Skalarprodukt verknüpft sind. Einsetzen liefert

$$\underline{x} = \sum_{i=1}^{3} (\underline{x} \cdot \underline{e}_i)\underline{e}_i$$

Das lässt sich aber auch schreiben als

$$\underline{x} = \sum_{i=1}^{3} \underline{e}_i(\underline{e}_i \cdot \underline{x})$$

oder

$$\underline{x} = \sum_{i=1}^{3} \underline{e}_i \circ \underline{e}_i\underline{x}$$

womit die Äquivalenz zum Hilbertraum offensichtlich ist.

Basiswechsel:

Seien $|e_i\rangle$ und $|f_i\rangle$ zwei verschiedene Orthonormalbasen im Hilbertraum. Dann gilt

$$\hat{I} = \sum_i |e_i\rangle\langle e_i| = \sum_j |f_j\rangle\langle f_j|. \tag{V.73}$$

Ein Vektor $|\Psi\rangle$ kann nach beiden Orthonormalbasen entwickelt werden, also

$$|\Psi\rangle = \hat{I}|\Psi\rangle = \sum_i \langle e_i|\Psi\rangle|e_i\rangle = \sum_i \varepsilon_i|e_i\rangle \tag{V.74}$$

$$|\Psi\rangle = \hat{I}|\Psi\rangle = \sum_j \langle f_j|\Psi\rangle|f_j\rangle = \sum_j \varphi_j|f_j\rangle \quad . \tag{V.75}$$

Die Koeffizienten ε_i und φ_j können folgendermaßen ineinander umgerechnet werden:

$$\varepsilon_i = \langle e_i|\Psi\rangle = \langle e_i|\hat{I}|\Psi\rangle = \langle e_i| \sum_j |f_j\rangle\langle f_j|\Psi\rangle \tag{V.76}$$

$$\varepsilon_i = \sum_j \underbrace{\langle e_i|f_j\rangle}_{\equiv U_{ij}} \varphi_j = \sum_j U_{ij}\varphi_j \tag{V.77}$$

oder mit Einsteinscher Summenkonvention geschrieben

$$\varepsilon_i = U_{ij}\varphi_j \quad . \tag{V.78}$$

U_{ij} ist eine unitäre Matrix.

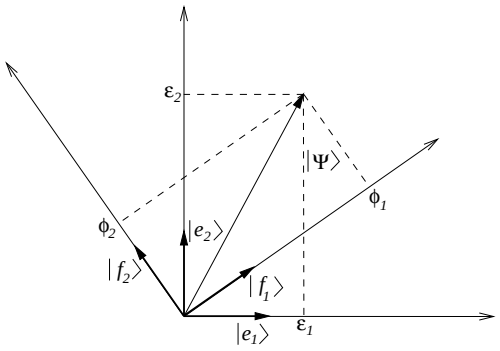
Beweis:

$$U_{ij} = \langle e_i|f_j\rangle \tag{V.79}$$

$$U^+_{jk} = U^{T*}_{jk} = U^*_{kj} = \langle e_k|f_j\rangle^* = \langle f_j|e_k\rangle \tag{V.80}$$

$$\curvearrowright \quad \sum_j U_{ij}U^+_{jk} = \sum_j \langle e_i|f_j\rangle\langle f_j|e_k\rangle = \langle e_i|\hat{I}|e_k\rangle = \delta_{ik} \tag{V.81}$$

Graphisch:



Die unitäre Matrix U entspricht einer Drehung.

$|\Psi\rangle$ sei 2d Vektor (2-Tupel)

$$\underline{\underline{U}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{V.82}$$

Kontinuierliches Spektrum:

Für kontinuierlich verteilte Eigenwerte und Eigenvektoren können vorangegangene Überlegungen nicht mehr unmittelbar gelten. Insbesondere wird die Orthonormalitätsrelation

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \tag{V.83}$$

problematisch, wenn n und n' nicht abzählbar sind, wie die folgenden Ausführungen zeigen. Es gibt zwei Methoden, um das kontinuierliche Spektrum zu erfassen.

1. **von Neumann-Methode**

   In der streng mathematischen Hilbertraum-Theorie gibt es zu den kontinuierlichen Eigenwerten keine Eigenvektoren. Man kommt ohne die Eigenvektoren mit der sogenannten Spektraldarstellung aus.

   Diesen Weg verfolgen wir nicht.

2. **Dirac-Methode**

   In dieser Beschreibung existieren Eigenvektoren $|\alpha\rangle$ zu den kontinuierlichen Eigenwerten α; es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad . \tag{V.84}$$

   Die Eigenvektoren sind auf Diracsche-δ-Funktionen zu orthonormieren:

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad . \tag{V.85}$$

   Die Vollständigkeitsrelation schreibt sich nun als

$$\hat{I} = \int d\alpha\, |\alpha\rangle\langle\alpha|. \tag{V.86}$$

Observable mit partiell diskretem und partiell kontinuierlichem Spektrum:

Hier gelten die vorangegangenen Überlegungen entsprechend; für die Teilspektren gilt

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle \quad \text{diskret} \tag{V.87}$$

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad \text{kontinuierlich} \tag{V.88}$$

mit den Orthonormalitätsrelationen

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \tag{V.89}$$

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta(\alpha - \alpha') \tag{V.90}$$

$$\langle\alpha|n\rangle = 0 \tag{V.91}$$

und der Vollständigkeitsrelation

$$\hat{I} = \sum_n |n\rangle\langle n| + \int d\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| \quad . \tag{V.92}$$

Um die Schreibweise zu vereinfachen, führt man mitunter eine übergreifende Symbolik ein:

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle. \tag{V.93}$$

a und $|a\rangle$ können sowohl diskret als auch kontinuierlich sein. Man schreibt

$$\langle a'|a''\rangle = \delta(a', a'') \equiv \begin{cases} \delta_{a'a''} & \text{diskret} \\ \delta(a' - a'') & \text{kontinuierlich} \end{cases} \tag{V.94}$$

$$\hat{I} = \sum\!\!\!\!\!\!\int_a |a\rangle\langle a| \equiv \sum_a |a\rangle\langle a| + \int da|a\rangle\langle a| \quad . \tag{V.95}$$

Nichtentartetes diskretes Spektrum:

Wir betrachten nun einen Operator $\hat{A}$, der nur ein nichtentartetes diskretes Spektrum besitzt. Die Eigenvektoren $|n\rangle$ bilden dann ein Orthonormalsystem, von dem wir voraussetzen, daß es vollständig sei, also eine Basis bildet. Dann gilt

$$\hat{I} = \sum_n |n\rangle\langle n|, \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad . \tag{V.96}$$

Gemäß dem Axiom Nr. 4 beträgt die Wahrscheinlichkeit $P(a_n)$ bei der Messung den Meßwert a_n zu erhalten

$$P(a_n) = |\langle n|\Psi\rangle|^2 \quad . \tag{V.97}$$

Der Erwartungswert von $\hat{A}$ ist aber

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n a_n P(a_n) \quad . \tag{V.98}$$

Folglich gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n a_n |\langle n|\Psi\rangle|^2 \\ &= \sum_n a_n \langle \Psi|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\ &= \sum_n \langle \Psi|a_n \hat{I}|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\ &= \sum_n \langle \Psi|\hat{A}|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\ &= \langle \Psi|\hat{A}\sum_n |n\rangle\langle n|\Psi\rangle \\ &= \langle \Psi|\hat{A}\hat{I}|\Psi\rangle \\ &= \langle \Psi|\hat{A}|\Psi\rangle \quad . \end{aligned} \tag{V.99}$$

Die Bildung des Erwartungswertes korrespondiert mit der in Kapitel 2 benutzten Definition

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_G \Psi^* \hat{A} \Psi dV \quad , \tag{V.100}$$

bei der das Skalarprodukt des $L_2(G)$ Anwendung fand. Der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ hängt somit nur vom Systemzustand $|\Psi\rangle$ vor der Messung ab.

2.4 Messung einer Observablen

Der Meßprozeß an einem quantenmechanischen System unterscheidet sich erheblich von einer Messung an einem klassischen System. Beim klassischen System kann man davon ausgehen, daß der Meßprozeß i. d. R. das System selbst nicht beeinflußt.

Beispiele klassischer Messungen:

- Wägung der Masse eines makroskopischen Körpers.
- Messung der Umlaufzeit der Planeten um die Sonne.
- Abstandsbestimmung zwischen zwei Spiegeln.

Ein quantenmechanisches System wird grundsätzlich durch den Meßvorgang beeinflußt. Die Messung ist ein Prozeß der Wechselwirkung mit dem System, und diese Wechselwirkung kann nicht vernachlässigt werden. Wenn sich das quantenmechanische System vor der Messung in einem beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ befunden hat, überführt der Meßprozeß das System in einen Eigenzustand $|n\rangle$. Ergebnis der Messung ist ein Eigenwert a_n des Operators $\hat{A}$ der meßbaren physikalischen Größe (Observablen) A (Axiom Nr. 3). Axiom Nr. 2 sichert, daß der Eigenwert und damit die Meßgröße eine reelle Zahl ist.

$\|\Psi\rangle$	$\longrightarrow$	$\|n\rangle$
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
vor der Messung	Messung der Observablen $\hat{A}$	nach der Messung: Eigenzustand von $\hat{A}$ Meßwert a_n

Der Zustand $|n\rangle$ nach der Messung ist nicht sichtbar, aber aus dem Meßwert a_n kann geschlossen werden, daß sich das System nach der Messung genau in diesem Zustand $|n\rangle$ befindet. Der Messprozess ist ein Eingriff in die dynamische Entwicklung des Quanten-Systems. Die innere Dynamik des Quanten-Systems beschrieben durch die SGL wird zur Messzeit gestoppt. Nach der Messung entwickelt sich das Quanten-Systems wieder vermöge der SGL mit dem neuen Anfangszustand, der als Ergebnis der Messung vorliegt.

Der Meßprozeß kann auch als Projektion von $|\Psi\rangle$ in einen durch den jeweiligen Eigenvektor $|n\rangle$ aufgespannten Unterraum verstanden werden. Der Projektionsoperator dafür ist

$$\hat{P}_n = |n\rangle\langle n| \quad . \tag{V.101}$$

Die Messung des Systems im Zustand $|\Psi\rangle$ realisiert

$$\hat{P}_n|\Psi\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi\rangle = c_n|n\rangle \quad . \tag{V.102}$$

c_n ist eine komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude mit

$$|c_n|^2 = P(a_n) \quad . \tag{V.103}$$

3 Kompatible Observablen

Zwei Observablen heißen kompatibel (verträglich), wenn ihre Operatoren $(\hat{A}, \hat{B})$ vertauschbar sind, also wenn gilt

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \quad . \tag{V.104}$$

Nicht vertauschbare Operatoren machen zwei Observablen inkompatibel (nicht verträglich).

Die (hermiteschen) Operatoren $\hat{A}$, $\hat{B}$ zweier kompatibler Observablen besitzen die gleichen Eigenvektoren, wie der folgende Beweis zeigt.

Beweis:

Es gilt $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, $\hat{A} = \hat{A}^+$, $\hat{B} = \hat{B}^+$.

$$\begin{aligned}
\hat{A}|a\rangle &= a|a\rangle \quad |a\rangle \text{ ist Eigenvektor zu } a && \text{(V.105)}\\
\hat{B}\hat{A}|a\rangle &= a\hat{B}|a\rangle && \text{(V.106)}\\
\hat{A}\hat{B}|a\rangle &= a\hat{B}|a\rangle \quad \hat{B}|a\rangle \text{ ist Eigenvektor zu } a && \text{(V.107)}
\end{aligned}$$

1. Fall: a ist nicht entartet
   $\curvearrowright \hat{B}|a\rangle$ ist bis auf Normierung gleich $|a\rangle$:

   $$\hat{B}|a\rangle = c|a\rangle \tag{V.108}$$

   $\curvearrowright |a\rangle$ ist auch Eigenvektor von $\hat{B}$.
2. Fall: a ist N-fach entartet

   $$\hat{A}|a_i\rangle = a|a_i\rangle \quad i = 1, \ldots, N \tag{V.109}$$

   $\{|a_i\rangle\}$ kann mit dem Schmidtschen Verfahren in ein Orthonormalsystem gebracht werden.

Jede Linearkombination der Eigenvektoren aus dem Eigenraum von a ist wieder ein Eigenvektor (vgl. 2.2). Insbesondere ist das Orthonormalsystem $\{|a_i\rangle\}$ eine Orthonormalbasis des Eigenraumes. Diese Orthonormalbasis ist aber nicht eindeutig. Die unitäre Transformation $\underline{\underline{U}}$ vermöge (Summenkonvention!)

$$|\alpha_j\rangle = U^+_{ji}|a_i\rangle \quad \text{mit} \quad U^+_{ji}U_{ik} = U^*_{ij}U_{ik} = \delta_{ik} \quad . \tag{V.110}$$

$$|a_i\rangle = U_{ik}|\alpha_k\rangle \tag{V.111}$$

erzeugt eine äquivalente Orthonormalbasis $\{|\alpha_i\rangle\}$ im Eigenraum zu a. Es gilt also auch

$$\hat{A}|\alpha_i\rangle = a|\alpha_i\rangle \quad . \tag{V.112}$$

Nun folgt aus

$$\hat{B}\hat{A}|a_i\rangle = a\hat{B}|a_i\rangle \tag{V.113}$$

$$\hat{A}\hat{B}|a_i\rangle = a\hat{B}|a_i\rangle \quad , \tag{V.114}$$

dass $\hat{B}|a_i\rangle$ irgendein Eigenvektor im Eigenraum ist. Er kann damit als Linearkombination der Orthonormalbasis $\{|a_i\rangle\}$ des Eigenraumes von a dargestellt werden:

$$\hat{B}|a_i\rangle = \beta_{in}|a_n\rangle \tag{V.115}$$

Der Satz der Entwicklungskoeffizienten β_{in} als Matrix aufgefasst ist hermitesch, da

$$\beta_{in} = \langle a_n|\hat{B}|a_i\rangle = \langle a_i|\hat{B}^+|a_n\rangle^* = \langle a_i|\hat{B}|a_n\rangle^* = \beta^*_{ni} = \beta^{T*}_{in} \quad . \tag{V.116}$$

Nun wird versucht, die Orthonormalbasis im Eigenraum so zu wählen, daß die rechte Seite diagonalisiert. Wir setzen nach (V.111)

$$\hat{B}U_{ik}|\alpha_k\rangle = \beta_{in}U_{nl}|\alpha_l\rangle \tag{V.117}$$

$$U_{ik}\hat{B}|\alpha_k\rangle = \beta_{in}U_{nl}|\alpha_l\rangle \qquad |\,U^+_{ji} \tag{V.118}$$

$$\hat{B}|\alpha_j\rangle = U^+_{ji}\beta_{in}U_{nl}|\alpha_l\rangle \tag{V.119}$$

Die unitäre Transformation $\underline{\underline{U}}$ kann, wegen der Hermitezität von β_{in}, immer so gewählt werden, daß die rechte Seite diagonalisiert, also

$$U^+_{ji}\beta_{in}U_{nl} = \gamma_{jl} \quad \text{(Diagonalmatrix)} \tag{V.120}$$

$$= \gamma_{(j)}\delta_{jl} \quad (\text{„}(j)\text{“ verhindert Summenkonvention}) \tag{V.121}$$

gilt. Die Klammer am Index j soll hier die Anwendung der Summenkonvention verhindern. Dann folgt weiter

$$\hat{B}|\alpha_j\rangle = \gamma_j|\alpha_j\rangle \tag{V.122}$$

und somit ist $|\alpha_j\rangle$ Eigenvektor von $\hat{A}$ und $\hat{B}$.

Kapitel VI

Darstellungen

Im Dirac-Formalismus treten völlig abstrakte Zustände $|\Psi\rangle$ auf, in denen sich das quantenmechanische System befindet. Diese Zustände $|\Psi\rangle$ sind Elemente eines abstrakten Hilbertraumes und mit einer Meßvorschrift im $\mathbb{R}^3$ zunächst nicht verbunden. Ganz ähnlich fehlt bisher auch ein Zusammenhang zwischen $|\Psi\rangle$ und der Wellenfunktion $\Psi(\underline{x}, t)$, die in Kapitel III erfolgreich berechnet und interpretiert wurde. Die Verwendung einer „Darstellung“ stellt diese Verbindung gerade her.

1 Begriff der Darstellung

Wir betrachten eine Orthonormalbasis $\{|a\rangle\}$, die z. B. aus den Eigenvektoren des hermiteschen Operators $\hat{A}$ gebildet wird. Die Orthonormalbasis kann aber auch auf andere Art erzeugt worden sein. Dann gilt

$$\langle a'|a\rangle = \delta(a', a) \tag{VI.1}$$

$$\hat{I} = \sum\!\!\!\!\!\!\int |a\rangle\langle a| \tag{VI.2}$$

1.1 Darstellung eines Zustandes

Ein quantenmechanischer Zustand $|\Psi\rangle$ kann mit Hilfe der gewählten Orthonormalbasis in der Form

$$|\Psi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int |a\rangle\langle a|\Psi\rangle \quad . \tag{VI.3}$$

dargestellt werden.

Wir schreiben

$$\Psi(a) \equiv \langle a|\Psi\rangle \tag{VI.4}$$

und somit

$$|\Psi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int \Psi(a)|a\rangle \quad . \tag{VI.5}$$

Wenn a diskreter Index ist, schreiben wir auch

$$\Psi_a \equiv \langle a|\Psi\rangle \quad . \tag{VI.6}$$

$|\Psi\rangle$ ist mittels der Basis $\{|a\rangle\}$ dargestellt. Die Entwicklungskoeffizienten $\Psi(a)$ sind komplexe Koeffizienten bzw. Funktionen und damit bereits weit weniger abstrakt als die Hilbertraumelemente $|\Psi\rangle$.

Später werden wir sehen, daß die Entwicklungskoeffizienten $\Psi(a)$ gerade in die bekannten Wellenfunktionen $\Psi(\underline{x})$ übergehen, wenn als Orthonormalbasis die Eigenfunktionen des Ortsoperators $\underline{\hat{x}}$ gewählt werden. Diese Darstellung heißt ***Ortsdarstellung***. Diese Basis des Ortsoperators $\underline{\hat{x}}$ ist kontinuierlich.

1.2 Darstellung eines Operators

Unter der Darstellung eines Operators $\hat{B}$ in der gewählten Orthonormalbasis versteht man die Gesamtheit der Elemente

$$B_{a'a''} = \langle a'|\hat{B}|a''\rangle \quad . \tag{VI.7}$$

Ist die Orthonormalbasis diskret, stellen die i.a. komplexen Koeffizienten $B_{a'a''}$ eine Matrix dar. Die ursprünglich ***Heisenbergsche Matrizenmechanik*** beruht auf einer bestimmten derartigen Darstellung mittels einer diskreten Orthonormalbasis.

1.3 Spektraldarstellung eines Operators

Wird als Orthonormalbasis gerade die Eigenbasis $\{|b\rangle\}$ des Operators $\hat{B}$ gewählt, gelangt man zur ***Spektraldarstellung***. Dann gilt

$$B_{b'b''} = \langle b'|\hat{B}|b''\rangle = b''\langle b'|b''\rangle \tag{VI.8}$$

$$B_{b'b''} = b''\,\delta(b', b'') \quad ; \tag{VI.9}$$

nur die Diagonalelemente sind besetzt.

Der Operator selbst kann geschrieben werden als

$$\hat{B} = \sum\!\!\!\!\!\!\int_b b\,|b\rangle\langle b| \quad , \tag{VI.10}$$

wobei b die Eigenwerte sind.

1.4 Darstellung eines Erwartungswertes

Wenn sich das quantenmechanische System im Zustand $|\Psi\rangle$ befindet, ist der Erwartungswert einer Observablen $\hat{B}$

$$\langle\hat{B}\rangle = \langle\Psi|\hat{B}|\Psi\rangle \quad . \tag{VI.11}$$

Zur Darstellung des Zustandes und des Operators benutzen wir eine beliebige Orthonormalbasis $\{|a\rangle\}$. Dann gilt

$$\langle\hat{B}\rangle = \langle\Psi|\sum\!\!\!\!\!\!\int_{a'}|a'\rangle\langle a'|\hat{B}|\sum\!\!\!\!\!\!\int_{a''}|a''\rangle\langle a''|\Psi\rangle \tag{VI.12}$$

$$\langle\hat{B}\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a'}\sum\!\!\!\!\!\!\int_{a''}\langle\Psi|a'\rangle\langle a'|\hat{B}|a''\rangle\langle a''|\Psi\rangle \tag{VI.13}$$

$$\langle\hat{B}\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_{a'}\sum\!\!\!\!\!\!\int_{a''}\Psi^*(a')B_{a'a''}\Psi(a'') \quad . \tag{VI.14}$$

In der Ortsdarstellung werden wir das bekannte Resultat

$$\langle\hat{B}\rangle = \int \Psi^*(\underline{x})B(\underline{x})\Psi(\underline{x})dV \tag{VI.15}$$

erhalten.

2 Darstellungswechsel

Wir betrachten einen Operator $\hat{C}$ und zwei verschiedene Orthonormalbasen $\{|l\rangle\}$ und $\{|\lambda\rangle\}$; die lateinische bzw. griechische Basis. Beide Orthonormalbasen können zur Darstellung von $\hat{C}$ benutzt werden. Dann gilt

$$\tilde{C}_{lk} = \langle l|\hat{C}|k\rangle \tag{VI.16}$$

sowie

$$\tilde{\tilde{C}}_{\lambda\kappa} = \langle\lambda|\hat{C}|\kappa\rangle \quad . \tag{VI.17}$$

Beide Darstellungen können ineinander überführt werden. Dazu stellen wir die Zustände $|\lambda\rangle$ der griechischen Orthonormalbasis mittels der Zustände $|l\rangle$ der lateinischen Orthonormalbasis dar. Wegen

$$\hat{I} = \sum\!\!\!\!\!\!\int |l\rangle\langle l| = \sum\!\!\!\!\!\!\int |k\rangle\langle k| \tag{VI.18}$$

folgt

$$\tilde{\tilde{C}}_{\lambda\kappa} = \langle\lambda|\hat{C}|\kappa\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_l \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle\lambda|l\rangle\langle l|\hat{C}|k\rangle\langle k|\kappa\rangle \tag{VI.19}$$

$$= \sum\!\!\!\!\!\!\int_l \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle\lambda|l\rangle\tilde{C}_{lk}\langle k|\kappa\rangle \tag{VI.20}$$

Die Koeffizienten $\langle\lambda|l\rangle$ und $\langle k|\kappa\rangle$ erweisen sich als die Elemente einer unitären Transformationsmatrix. Wir bezeichnen (vgl. dazu auch (V.77))

$$U^+_{\lambda l} \equiv \langle\lambda|l\rangle \tag{VI.21}$$

$$U_{k\kappa} \equiv \langle k|\kappa\rangle \quad . \tag{VI.22}$$

Die Konsistenz dieser Bezeichnung folgt direkt aus

$$U^+_{\lambda l} = \langle\lambda|l\rangle = \langle l|\lambda\rangle^* = U^*_{l\lambda} = U^{T*}_{\lambda l} \quad . \tag{VI.23}$$

Dann können wir schreiben

$$\tilde{\tilde{C}}_{\lambda\kappa} = \sum\!\!\!\!\!\!\int_l \sum\!\!\!\!\!\!\int_k U^+_{\lambda l}\tilde{C}_{lk}U_{k\kappa} \tag{VI.24}$$

bzw. kompakt

$$\underline{\underline{\tilde{\tilde{C}}}} = \underline{\underline{U}}^+\underline{\underline{\tilde{C}}}\,\underline{\underline{U}} \quad . \tag{VI.25}$$

Die oben behauptete Unitarität von $\underline{\underline{U}}$ folgt aus

$$\delta(\lambda,\kappa) = \langle\lambda|\kappa\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_l \langle\lambda|l\rangle\langle l|\kappa\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int_l U^+_{\lambda l}U_{l\kappa} \tag{VI.26}$$

was im diskreten Fall auch

$$\underline{\underline{\delta}} = \underline{\underline{U}}^+\underline{\underline{U}} \tag{VI.27}$$

bzw.

$$\underline{\underline{U}}^+ = \underline{\underline{U}}^{-1} \tag{VI.28}$$

geschrieben werden kann.

Somit gehen $\underline{\underline{\tilde{\tilde{C}}}}$ und $\underline{\underline{\tilde{C}}}$ durch eine unitäre Transformation auseinander hervor.

3 Ortsdarstellung und Impulsdarstellung

Ortsoperator $\underline{\hat{x}}$ und ***Impulsoperator*** $\underline{\hat{p}}$ eines quantenmechanischen Systems spielen eine hervorgehobene Rolle. Dies begründet auch die Bedeutung der Darstellung, die gerade die jeweiligen Eigenfunktionen-Systeme benutzen.

Wir entwickeln hier die Grundgedanken für ein eindimensionales Einteilchensystem mit den skalaren Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{p}$. Verallgemeinerungen auf mehr Dimensionen und mehrere Teilchen sind leicht möglich.

3.1 Eigenfunktionensystem des Ortsoperators

Der Ortszustand des Systems wird durch $|x\rangle$ beschrieben, wenn sich das Teilchen am Ort x befindet; x ist dann gerade der Eigenwert. Es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad . \tag{VI.29}$$

Das System der Eigenfunktionen $\{|x\rangle\}$ muß vollständig sein, d. h. die Gesamtheit aller Projektionswahrscheinlichkeiten muß das sichere Ergebnis ergeben, da das Teilchen ja irgendwo auf der x-Koordinate zu finden sein muß. Folglich gilt

$$\hat{I} = \int dx|x\rangle\langle x| \quad . \tag{VI.30}$$

Da die Eigenzustände kontinuierlich verteilt sind (ohne Beweis), normieren wir auf die δ-Funktionen:

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x) \quad . \tag{VI.31}$$

Das System der Eigenfunktionen des Ortsoperators bildet somit eine Orthonormalbasis. Ein beliebiger Zustand $|\Psi\rangle$ kann nach dieser Basis entwickelt werden:

$$|\Psi\rangle = \int dx|x\rangle\langle x|\Psi\rangle \quad . \tag{VI.32}$$

Das Skalarprodukt schreiben wir als

$$\langle x|\Psi\rangle = \Psi(x) \quad . \tag{VI.33}$$

Projizieren wir $|\Psi\rangle$ nach $|x'\rangle$ so folgt

$$\langle x'|\Psi\rangle = \int dx\langle x'|x\rangle\langle x|\Psi\rangle \tag{VI.34}$$

oder

$$\Psi(x') = \int dx\langle x'|x\rangle\Psi(x) \quad . \tag{VI.35}$$

Diese Gleichung rechtfertigt die obige Normierung zu

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x' - x) \quad . \tag{VI.36}$$

Diese Notation bringt uns zurück zur wellenmechanischen Formulierung des Kapitels IV. So gilt

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = \int dx\langle\Psi_1|x\rangle\langle x|\Psi_2\rangle = \int dx\Psi_1^*(x)\Psi_2(x) \quad . \tag{VI.37}$$

Die linke Seite stellt das Skalarprodukt in abstrakter Formulierung dar; die rechte Seite ist das entsprechende Skalarprodukt im $L_2(G)$ - im Hilbertraum der quadratisch integrierbaren Funktionen.

Die Ortsdarstellung des Ortsoperators $\hat{x}$ ergibt

$$\langle x'|\hat{x}|x\rangle = x\langle x'|x\rangle = x\delta(x'-x) \quad ; \tag{VI.38}$$

es handelt sich um eine verallgemeinerte Diagonalmatrix. Es liegt gerade die Spektraldarstellung des Ortsoperators $\hat{x}$ vor. Für Potenzen gilt analog

$$\langle x'|\hat{x}^n|x\rangle = x^n\delta(x'-x) \quad , \tag{VI.39}$$

so daß man auch auf Funktionen $\hat{A} = A(\hat{x})$ verallgemeinern kann:

$$\langle x'|A(\hat{x})|x\rangle = A(x)\delta(x'-x) \quad . \tag{VI.40}$$

In diesem Fall gilt für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \int dx' \int dx \langle\Psi|x'\rangle\langle x'|\hat{A}|x\rangle\langle x|\Psi\rangle \\ &= \int dx' \int dx \Psi^*(x')A(x)\delta(x'-x)\Psi(x) \\ &= \int dx \Psi^*(x)A(x)\Psi(x) \quad . \end{aligned} \tag{VI.41}$$

Das Matrix-Element von $\hat{A} = A(\hat{x})$ mit zwei beliebigen Elementen $|g\rangle$ und $|f\rangle$ des Hilbertraumes berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \langle g|A(\hat{x})|f\rangle \\ \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dx' \int dx \, \langle g|x'\rangle\langle x'|A(\hat{x})|x\rangle\langle x|f\rangle \end{aligned} \tag{VI.42}$$

Mit(VI.33) und (VI.40) folgt

$$\begin{aligned} \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dx' \int dx \, g^*(x')A(x)\delta(x'-x)f(x) \\ \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dx \, g^*(x)A(x)f(x) \quad . \end{aligned} \tag{VI.43}$$

3.2 Eigenfunktionensystem des Impulsoperators

Der Impulszustand des Systems wird durch $|p\rangle$ beschrieben, wenn das Teilchen den Impuls p einnimmt; p ist dann der Eigenwert. Es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad . \tag{VI.44}$$

Die weitere Schlußweise ist analog zur Ortsdarstellung. Es gelten Vollständigkeits- und Normierungsrelation

$$\hat{I} = \int dp|p\rangle\langle p| \quad , \tag{VI.45}$$

$$\langle p'|p\rangle = \delta(p'-p) \quad . \tag{VI.46}$$

Ein beliebiger Zustand $|\Psi\rangle$ kann mit Hilfe dieser Orthonormalbasis dargestellt werden zu

$$|\Psi\rangle = \int dp|p\rangle\langle p|\Psi\rangle \quad , \tag{VI.47}$$

wobei wir jetzt

$$\langle p|\Psi\rangle = \Psi(p) \tag{VI.48}$$

schreiben. $\Psi(p)$ stellt eine andere Funktion dar als $\Psi(x)$; wir verwenden trotzdem das gleiche Symbol und markieren den Unterschied durch das Argument

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = \int dp\langle\Psi_1|p\rangle\langle p|\Psi_2\rangle = \int dp\Psi_1^*(p)\Psi_2(p) \quad . \tag{VI.49}$$

Die Impulsdarstellung des Impulsoperators führt auf die Spektraldarstellung

$$\langle p'|\hat{p}|p\rangle = p\langle p'|p\rangle = p\delta(p'-p) \quad . \tag{VI.50}$$

Analog zum Vorgehen in der Ortsdarstellung erhalten wir

$$\langle p'|\hat{p}^n|p\rangle = p^n\delta(p'-p) \quad , \tag{VI.51}$$

$$\langle p'|A(\hat{p})|p\rangle = A(p)\delta(p'-p) \quad . \tag{VI.52}$$

Um auch den Ortsoperator in Impulsdarstellung und den Impulsoperator in Ortsdarstellung konkret angeben zu können, ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen beiden Orthonormalbasen notwendig.

Der Erwartungswert von $\hat{A}$ ergibt sich nun zu

$$\begin{aligned} <\hat{A}> &= \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle \\ &= \int dp' \int dp\, \langle\Psi|p'\rangle\langle p'|A(\hat{p})|p\rangle\langle p|\Psi\rangle \\ &= \int dp' \int dp\, \Psi^*(p')A(p)\delta(p'-p)\Psi(p) \\ &= \int dp\, \Psi^*(p)A(p)\Psi(p) \quad . \end{aligned} \tag{VI.53}$$

Das Matrixelement von $\hat{A} = A(\hat{p})$ mit zwei beliebigen Elementen $|g\rangle$ und $|f\rangle$ des Hilbertraumes berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \langle g|A(\hat{p})|f\rangle \\ \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dp' \int dp\, \langle g|p'\rangle\langle p'|A(\hat{p})|p\rangle\langle p|f\rangle \end{aligned} \tag{VI.54}$$

Mit (VI.48) und (VI.52) folgt

$$\begin{aligned} \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dp' \int dp\, g^*(p')A(x)\delta(p'-p)f(p) \\ \langle g|\hat{A}|f\rangle &= \int dp\, g^*(p)A(p)f(p) \quad . \end{aligned} \tag{VI.55}$$

3.3 Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsdarstellung

Die Ortszustände $|x\rangle$ werden nach den Impulszuständen $|p\rangle$ entwickelt:

$$|x\rangle = \int dp|p\rangle\langle p|x\rangle \quad . \tag{VI.56}$$

Skalarproduktbildung ergibt

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x'-x) = \int dp \langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle \quad . \tag{VI.57}$$

Wir vergleichen diese Beziehung mit der bekannten Integraldarstellung der δ-Funktion in der Form

$$\delta(x'-x) = \frac{1}{2\pi}\int dk\, e^{ik(x'-x)} \quad . \tag{VI.58}$$

Ausnutzung der ***de Broglie-Relation*** $p = \hbar k$ liefert

$$\delta(x'-x) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\, e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} \quad . \tag{VI.59}$$

Durch Vergleich liest man ab

$$\langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} = \frac{1}{2\pi\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}px'}e^{-\frac{i}{\hbar}px} \tag{VI.60}$$

bzw.

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad . \tag{VI.61}$$

$\langle x|p\rangle$ entspricht gerade der (linear kontinuierlichen) unitären Transformationsmatrix $U_{l\lambda}$ mit $l = x$ und $\lambda = p$ oder $\underline{\underline{U}} = \{U_{xp}\} = \left\{1/\sqrt{2\pi\hbar}\, e^{i/\hbar\, xp}\right\}$. Somit gilt

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp|p\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}px} \tag{VI.62}$$

sowie

$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dx|x\rangle e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad . \tag{VI.63}$$

Die Darstellungen der Zustände gehen durch eine Fouriertransformation auseinander hervor.

Für einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ folgt damit

$$\langle x|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp\langle p|\Psi\rangle e^{\frac{i}{\hbar}px} \tag{VI.64}$$

bzw.

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp\Psi(p) e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad . \tag{VI.65}$$

Die Umkehrung lautet

$$\Psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dx\Psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}px} \quad . \tag{VI.66}$$

Mittels dieser Relation läßt sich der Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsdarstellung eines Operators $\hat{A}$ herstellen.

Ortsdarstellung von $\hat{A}$: $\langle x'|\hat{A}|x\rangle$

Impulsdarstellung von $\hat{A}$: $\langle p'|\hat{A}|p\rangle$.

$\hat{A}$ kann sowohl von $\hat{x}$ als auch $\hat{p}$ abhängen. Doppeltes Einfügen der Vollständigkeitsrelation

$$\hat{I} = \int dp|p\rangle\langle p| \tag{VI.67}$$

ergibt

$$\begin{aligned}
\langle x'|\hat{A}|x\rangle &= \int dp' \int dp \langle x'|p'\rangle\langle p'|\hat{A}|p\rangle\langle p|x\rangle \\
&= \int dp' \int dp \frac{e^{\frac{i}{\hbar}p'x'}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\langle p'|\hat{A}|p\rangle\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}px}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp' \int dp \langle p'|\hat{A}|p\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)}
\end{aligned} \tag{VI.68}$$

bzw. die Umkehrrelation

$$\langle p'|\hat{A}|p\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx' \int dx \langle x'|\hat{A}|x\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)} \quad . \tag{VI.69}$$

Diese Zusammenhänge wenden wir an, um die Ortsdarstellung des Impulsoperators und die Impulsdarstellung des Ortsoperators zu berechnen.

Ortsdarstellung des Impulsoperators:

$$\begin{aligned}
\langle x'|\hat{p}|x\rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp' \int dp \langle p'|\hat{p}|p\rangle e^{\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp' \int dp p\delta(p'-p) e^{\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp\, p\, e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\int dp\, e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)} \\
&= -i\hbar\partial_{x'}\delta(x'-x) \quad .
\end{aligned} \tag{VI.70}$$

Dies ist keine Diagonalmatrix. Das Ergebnis ist zu verallgemeinern für Potenzen und Funktionen von $\hat{p}$:

$$\langle x'|\hat{p}^n|x\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)^n \delta(x'-x) \tag{VI.71}$$

$$\langle x'|A(\hat{p})|x\rangle = A\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)\delta(x'-x) \quad . \tag{VI.72}$$

Impulsdarstellung des Ortsoperators:

$$\begin{aligned}
\langle p'|\hat{x}|p\rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx' \int dx \langle x'|\hat{x}|x\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(p'x'-px)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx' \int dx\, x\, \delta(x'-x) e^{\frac{i}{\hbar}(px-p'x')} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\, x\, e^{-\frac{i}{\hbar}x(p'-p)} \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\left(-\frac{\hbar}{i}\partial_{p'}\right)\int dx\, e^{-\frac{i}{\hbar}x(p'-p)} \\
&= i\hbar\partial_{p'}\delta(p'-p) \quad .
\end{aligned} \tag{VI.73}$$

Ausdehnung auf Potenzen und Funktionen von $\hat{x}$ liefert

$$\langle p'|\hat{x}^n|p\rangle = (i\hbar\partial_{p'})^n\delta(p'-p) \tag{VI.74}$$

$$\langle p'|A\left(\hat{x}\right)|p\rangle = A(i\hbar\partial_{p'})\delta(p'-p) \quad . \tag{VI.75}$$

Die Kombination der Darstellung von Zuständen $|\Psi\rangle$ und Operatoren $\hat{A}$ ergibt schließlich für

$-\hat{A} = \hat{A}(\hat{x})$

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{A}|\Psi\rangle &= \int dx\langle x'|\hat{A}|x\rangle\langle x|\Psi\rangle \\ &= \int dx\hat{A}(x)\delta(x'-x)\Psi(x) \\ &= A(x')\Psi(x')\end{aligned} \tag{VI.76}$$

$$\begin{aligned}\langle p'|\hat{A}|\Psi\rangle &= \int dp\langle p'|\hat{A}|p\rangle\langle p|\Psi\rangle \\ &= \int dp\{\hat{A}(i\hbar\partial_{p'})\delta(p'-p)\}\Psi(p) \\ &= A(i\hbar\partial_{p'})\Psi(p')\end{aligned} \tag{VI.77}$$

$-\hat{A} = \hat{A}(\hat{p})$

$$\begin{aligned}\langle p'|\hat{A}|\Psi\rangle &= \int dp\langle p'|\hat{A}|p\rangle\langle p|\Psi\rangle \\ &= \int dpA(p)\delta(p'-p)\Psi(p) \\ &= A(p')\Psi(p')\end{aligned} \tag{VI.78}$$

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{A}|\Psi\rangle &= \int dx\langle x'|\hat{A}|x\rangle\langle x|\Psi\rangle \\ &= \int dxA\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)\delta(x'-x)\Psi(x) \\ &= A\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)\Psi(x')\end{aligned} \tag{VI.79}$$

Das Matrix-Element von $A(\hat{p})$ in Ortsdarstellung bzw. von $A(\hat{x})$ in Impulsdarstellung, jeweils gebildet mit beliebigen Elementen $|g\rangle$ und $|f\rangle$ des Hilbertraumes, berechnet sich zum einen zu

$$\begin{aligned}\langle g|A(\hat{p})|f\rangle &= \int dx' \int dx\, \langle g|x'\rangle\langle x'|A(\hat{p})|x\rangle\langle x|f\rangle \\ &= \int dx' \int dx\, g^*(x')A\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)\delta(x'-x)f(x) \\ &= \int dx\, g^*(x)A\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)f(x)\end{aligned} \tag{VI.80}$$

und zum anderen zu

$$\begin{aligned}\langle g|A(\hat{p})|f\rangle &= \int dp' \int dp\, \langle g|p'\rangle\langle p'|A(\hat{p}|p\rangle\langle p|f\rangle \\ &= \int dp' \int dp\, g^*(p')A\left(i\hbar\,\partial_{p'}\right)\delta(p'-p)f(p) \\ &= \int dp\; g^*(p)A\left(i\hbar\,\partial_{p'}\right)f(p) \quad .\end{aligned} \tag{VI.81}$$

Für den Spezialfall

$$A(\hat{p}) = \hat{p} \tag{VI.82}$$

folgt insbesondere

$$\langle g|\hat{p}|f\rangle = \int dx\, g^*(x)\frac{\hbar}{i}\partial_x f(x) \quad , \tag{VI.83}$$

was uns in den vorherigen Kapiteln, die vollständig in Ortsdarstellung verfasst sind, veranlasst hat, in (IV.29) den Impulsoperator als $\frac{\hbar}{i}\partial_x$ einzuführen. Analog folgt der Ortsoperator $\hat{x}$ in Impulsdarstellung wegen

$$\langle g|\hat{x}|f\rangle = \int dp\, g^*(p) i\hbar\, \partial_p f(p) \tag{VI.84}$$

zu $i\hbar\,\partial_p$.

3.4 Orts- und Impulsdarstellung der Schrödinger-Gleichung

Die zeitfreie Schrödinger-Gleichung in abstrakter Form

$$\hat{H}|\varphi\rangle = U|\varphi\rangle, \qquad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{x}) \tag{VI.85}$$

ist in eine konkrete Darstellung zu überführen.

Ortsdarstellung:

Projektion auf $|x'\rangle$ und Einfügen der Vollständigkeitsrelation ergibt

$$\int dx \langle x'|\hat{H}|x\rangle\langle x|\varphi\rangle = U\langle x'|\varphi\rangle \tag{VI.86}$$

$$\int dx \langle x'|\hat{H}|x\rangle\varphi(x) = U\varphi(x') \tag{VI.87}$$

$$\langle x'|\hat{H}|x\rangle = \frac{1}{2m}\langle x'|\hat{p}^2|x\rangle + \langle x'|\hat{V}(\hat{x})|x\rangle \tag{VI.88}$$

$$= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)^2 \delta(x'-x) + \hat{V}(x)\,\delta(x'-x) \tag{VI.89}$$

$$\int dx \left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)^2 \delta(x'-x) + \hat{V}(x)\,\delta(x'-x)\right\}\varphi(x) = U\varphi(x') \tag{VI.90}$$

$$\left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_{x'}\right)^2 + \hat{V}(x')\right\}\varphi(x') = U\varphi(x') \tag{VI.91}$$

Impulsdarstellung:

Projektion auf $|p'\rangle$ und Einfügen der Vollständigkeitsrelation ergibt

$$\int dp \langle p'|\hat{H}|p\rangle\langle p|\varphi\rangle = U\langle p'|\varphi\rangle \tag{VI.92}$$

$$\int dp \langle p'|\hat{H}|p\rangle\varphi(p) = U\varphi(p') \tag{VI.93}$$

$$\langle p'|\hat{H}|p\rangle = \frac{1}{2m}\langle p'|\hat{p}^2|p\rangle + \langle p'|\hat{V}(\hat{x})|p\rangle \tag{VI.94}$$

$$= \frac{p^2}{2m}\,\delta(p'-p) + \hat{V}(i\hbar\partial_{p'})\,\delta(p'-p) \tag{VI.95}$$

$$\int dp \left\{ \frac{p^2}{2m}\,\delta(p'-p) + \hat{V}(i\hbar\partial_{p'})\,\delta(p'-p)\right\}\varphi(p) = U\varphi(p') \tag{VI.96}$$

$$\left\{ \frac{p'^2}{2m} + \hat{V}(i\hbar\partial_{p'})\right\}\varphi(p') = U\varphi(p') \tag{VI.97}$$

3.5 Translationsoperator

Wir führen hier einen Operator ein – den Translationsoperator $\hat{D}(\xi)$ – mit dessen Hilfe das gesamte System der Eigenvektoren des Ortsoperators $\hat{x}$, also die Orthonormalbasis $\{|x\rangle\}$, aus einem Eigenvektor $|x=0\rangle \equiv |0\rangle$ aufgebaut werden kann. $\hat{D}(\xi)$ bewirkt folgendes:

$$\hat{D}(\xi)|x\rangle = |x+\xi\rangle \tag{VI.98}$$

Dann gilt

$$\hat{D}(\xi_1)\hat{D}(\xi_2) = \hat{D}(\xi_1+\xi_2) \quad . \tag{VI.99}$$

Die Lösung dieser Funktionalgleichung lautet

$$\hat{D}(\xi) = e^{-\frac{i}{\hbar}\xi\hat{p}} \quad , \tag{VI.100}$$

wobei $\hat{p}$ der Impulsoperator ist. Ein beliebiger Eigenvektor $|x\rangle$ ergibt sich damit aus

$$|x\rangle = \hat{D}(x)|0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}x\hat{p}}|0\rangle \quad . \tag{VI.101}$$

{Weiteres siehe ÜA}

4 Besetzungszahldarstellung

4.1 Erzeugungsoperator, Vernichtungsoperator, Besetzungszahloperator

Wir führen zunächst einen Operator $\hat{a}$ als Linearkombination von $\hat{x}$ und $\hat{p}$ ein:

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \quad . \tag{VI.102}$$

$\hat{a}$ ist nicht hermitesch, denn es gilt

$$\hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} \quad . \tag{VI.103}$$

$\hat{a}^+$ heißt ***Erzeugungsoperator***, $\hat{a}$ heißt ***Vernichtungsoperator***. Das Produkt $\hat{a}^+\hat{a}$ heißt ***Besetzungszahloperator*** $\hat{N}$. $\hat{N}$ ist hermitesch. Es gilt

$$\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a} = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right)\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right) \tag{VI.104}$$

$$\hat{N} = \frac{m\omega}{2\hbar}\hat{x}^2 + \frac{1}{2m\hbar\omega}\hat{p}^2 + i\frac{1}{2\hbar}(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) \quad . \tag{VI.105}$$

Der letzte Term wird durch die Kommutatorrelation

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar\hat{I} \tag{VI.106}$$

ersetzt. Als Basis für die Darstellung soll jetzt das System der Eigenvektoren von $\hat{N}$ benutzt werden. Da $\hat{N}$ hermitesch ist, sind die Eigenvektoren orthogonal; im nächsten Abschnitt werden wir sehen, daß $\hat{N}$ mit einer Observablen kompatibel und damit das Eigenvektorsystem vollständig ist.

4.2 Orthonormalbasis des Besetzungszahloperators

Zur Bestimmung der Orthonormalbasis aus den Eigenvektoren von $\hat{N}$ betrachten wir jetzt das Eigenwertproblem

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad . \tag{VI.107}$$

n sind die Eigenwerte, $|n\rangle$ die normierten Eigenfunktionen. Es werden nun diverse Eigenschaften der n und $|n\rangle$ abgeleitet.

Aus

$$n = n^* = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = \|\hat{a}|n\rangle\|^2 \tag{VI.108}$$

folgt

$$n \geq 0 \tag{VI.109}$$

da

$$\|\hat{a}|n\rangle\|^2 \geq 0 \quad . \tag{VI.110}$$

Aus dem Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}]$ läßt sich der Kommutator $[\hat{a}, \hat{a}^+]$ berechnen zu

$$\begin{aligned}
[\hat{a}, \hat{a}^+] &= \hat{a}\hat{a}^+ - \hat{a}^+\hat{a} \\
&= \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right)\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right) \\
&\quad - \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right)\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p}\right) \\
&= \frac{i}{2\hbar}(-\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x}) = \frac{i}{2\hbar}2\frac{\hbar}{i}\hat{I} \\
&= \hat{I} \quad .
\end{aligned} \tag{VI.111}$$

Damit ergibt sich

$$\hat{N}\hat{a} = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a} = (\hat{a}\hat{a}^+ - \hat{I})\hat{a} = \hat{a}\hat{a}^+\hat{a} - \hat{a} = \hat{a}(\hat{a}^+\hat{a} - \hat{I}) = \hat{a}(\hat{N} - \hat{I}) \tag{VI.112}$$

bzw.

$$\hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = -\hat{a} = [\hat{N}, \hat{a}] \quad . \tag{VI.113}$$

Analog folgt

$$\hat{N}\hat{a}^+ = \hat{a}^+\hat{a}\hat{a}^+ = \hat{a}^+(\hat{a}^+\hat{a} + \hat{I}) = \hat{a}^+(\hat{N} + \hat{I}) \tag{VI.114}$$

bzw.

$$[\hat{N}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \quad . \tag{VI.115}$$

Anwendung auf $|n\rangle$ ergibt

$$\hat{N}\hat{a}|n\rangle = \hat{a}(\hat{N} - \hat{I})|n\rangle = \hat{a}(n-1)\hat{I}|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle \quad , \tag{VI.116}$$

d. h. $\hat{a}|n\rangle$ ist Eigenvektor zum Eigenwert $n-1$. Eigenvektor zum Eigenwert $(n-1)$ ist aber auch $|n-1\rangle$. Also sind beide proportional

$$\hat{a}|n\rangle = c \cdot |n-1\rangle \quad . \tag{VI.117}$$

$|n\rangle$ und $|n-1\rangle$ seien normiert, dann folgt

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle &= \langle n-1|c^*c|n-1\rangle = |c|^2\langle n-1|n-1\rangle = |c|^2 && \text{(VI.118)} \\ &= \|\hat{a}|n\rangle\|^2 = n \quad . && \text{(VI.119)} \end{aligned}$$

Folglich gilt

$$|c| = \sqrt{n} \quad . \tag{VI.120}$$

Von einem möglichen Phasenfaktor sehen wir ab und setzen

$$c = \sqrt{n} \tag{VI.121}$$

und somit

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad . \tag{VI.122}$$

Wiederholte Anwendung von $\hat{a}$ ergibt

$$\begin{aligned} \hat{a}^2|n\rangle &= \sqrt{n}\hat{a}|n-1\rangle = \sqrt{n(n-1)}|n-2\rangle \\ &\vdots \\ \hat{a}^p|n\rangle &= \sqrt{n(n-1)\cdots(n-p+1)}|n-p\rangle \quad . \end{aligned} \tag{VI.123}$$

Für $p = n$ folgt

$$\hat{a}^n|n\rangle = \sqrt{n!}|0\rangle \quad . \tag{VI.124}$$

$|0\rangle$ ist hier aber nicht der Nullvektor, sondern der normierte Eigenvektor zum Index $n = 0$. Es gilt hier also

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad . \tag{VI.125}$$

Er beschreibt einen physikalischen Systemzustand - ***das Quantenvakuum***. Die weitere Anwendung von $\hat{a}$ auf $|0\rangle$ führt dann tatsächlich zum Nullvektor, den wir mit $|null\rangle$ kennzeichnen wollen und dessen Norm verschwindet

$$\langle null|null\rangle = \|null\|^2 = 0 \quad . \tag{VI.126}$$

Das dies so sein muß, folgt aus

$$\|\hat{a}|n\rangle\|^2 = n \tag{VI.127}$$

für $n = 0$, also

$$\|\hat{a}|0\rangle\|^2 = 0 \quad ; \tag{VI.128}$$

der Vektor, dessen Norm verschwindet, ist aber der Nullvektor, also

$$\hat{a}|0\rangle = |null\rangle \quad . \tag{VI.129}$$

Wir folgern, daß der Zustand $|0\rangle$ zum Eigenwert $n = 0$ der normierbare und damit physikalische Zustand ist. Da die Eigenwerte aber um 1er-Schritte voneinander entfernt sind, gilt für die Eigenwerte von $\hat{N}$

$$n = 0, 1, 2, \ldots \tag{VI.130}$$

Analog ergibt die Anwendung von $\hat{N}\hat{a}^+$ auf $|n\rangle$

$$\hat{N}\hat{a}^+|n\rangle = \hat{a}^+(\hat{N} + \hat{I})|n\rangle = \hat{a}^+(n+1)\hat{I}|n\rangle = (n+1)\hat{a}^+|n\rangle \quad . \tag{VI.131}$$

Wegen

$$\hat{N}|n+1\rangle = (n+1)|n+1\rangle \tag{VI.132}$$

folgt

$$\hat{a}^+|n\rangle = d \cdot |n+1\rangle \quad . \tag{VI.133}$$

$|n\rangle$ und $|n+1\rangle$ sind wiederum normiert, was auf

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle &= |d|^2\langle n+1|n+1\rangle = |d|^2 && \text{(VI.134)} \\ &= \langle n|(\hat{a}^+\hat{a} + \hat{I})|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle + 1 = n+1 \quad , && \text{(VI.135)} \end{aligned}$$

also

$$|d| = \sqrt{n+1} \tag{VI.136}$$

führt, und bei Außerachtlassen einer Phase

$$d = \sqrt{n+1} \tag{VI.137}$$

ergibt. So erhält man

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad . \tag{VI.138}$$

Wiederholte Anwendung von $\hat{a}^+$ produziert

$$\begin{aligned} \hat{a}^{+2}|n\rangle &= \sqrt{(n+1)(n+2)}|n+2\rangle \\ &\vdots \\ \hat{a}^{+p}|n\rangle &= \sqrt{(n+1)\cdots(n+p)}|n+p\rangle \quad . \end{aligned} \tag{VI.139}$$

Für $n = 0$ ergibt sich insbesondere

$$\hat{a}^{+p}|0\rangle = \sqrt{p!}|p\rangle \tag{VI.140}$$

bzw. umbenannt $p \to n$

$$\hat{a}^{+n}|0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle \quad . \tag{VI.141}$$

Der n-te Eigenzustand läßt sich somit aus dem Grundzustand $n = 0$ (niedrigster Zustand) durch wiederholte Anwendung des Erzeugungsoperators $\hat{a}^+$ generieren:

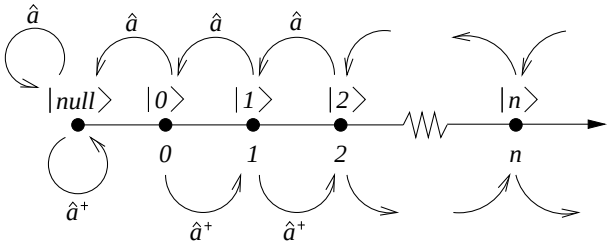
$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^{+n}|0\rangle \quad . \tag{VI.142}$$

Aus der Konstruktion der Eigenvektoren $|n\rangle$ ist klar, das ihre Gesamtheit ein Orthonormalsystem bildet. Zum Test prüft man leicht, daß

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \tag{VI.143}$$

gilt (ÜA, Beweis mit vollständiger Induktion). Offen bleibt z. Zt. noch die Vollständigkeit.

Die Eigenwerte n und Eigenzustände $|n\rangle$ des Besetzungszahloperators $\hat{N}$ können wir wie folgt symbolisieren.



Bemerkungen:

1. Die Eigenwerte des Besetzungszahloperators $\hat{N}$ sind nicht entartet.

   Beweis:
   $\hat{N}$ ist mit dem Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I})$ vertauschbar (vgl. VI.5). Damit haben $\hat{N}$ und $\hat{H}$ das gleiche Eigenfunktionensystem.
   Die Eigenwerte von $\hat{H}$ sind bekanntlich nicht entartet. Die Eigenwerte von $\hat{N}$ stimmen mit den Eigenwerten von $\hat{H}$ bis auf eine multiplikative und eine additive Konstante überein. Damit sind die Eigenwerte von $\hat{N}$ ebenfalls nicht entartet.

   Es ist auch ein Beweis ohne die Verwendung von $\hat{H}$ möglich. Vgl. dazu Nolting, Quantenmechanik.

2. Es gibt keine nichtganzzahligen Eigenwerte $n + a$ $(0 < a < 1)$ des Besetzungzahloperators $\hat{N}$. Zum Beweis vgl. Nolting, Quantenmechanik.

5 Wiederbesuch des harmonischen Oszillators

Den in Abschnitt IV.8.2 behandelten eindimensionalen harmonischen Oszillator wollen wir noch einmal im Lichte verschiedener Darstellungen betrachten.

Die abstrakte Formulierung des Problems lautet in zeitfreier SGL

$$\hat{H}|\varphi\rangle = U|\varphi\rangle \tag{VI.144}$$

mit

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 \quad . \tag{VI.145}$$

5.1 Ortsdarstellung

Die Projektion auf die Eigenvektoren $|x\rangle$ des Ortsoperators $\hat{x}$ ergibt

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{H}|\varphi\rangle &= \int dx' \langle x|\hat{H}|x'\rangle \underbrace{\langle x'|\varphi\rangle}_{\varphi(x')} = U \underbrace{\langle x|\varphi\rangle}_{\varphi(x)} \\ &= \int dx' \langle x|\hat{H}|x'\rangle \varphi(x') = U\varphi(x) \quad . \end{aligned} \tag{VI.146}$$

Wir benutzen

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{H}|x'\rangle &= \langle x|\left\{\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2\right\}|x'\rangle \\ &= \frac{1}{2m}\underbrace{\langle x|\hat{p}^2|x'\rangle}_{\left(\frac{\hbar}{i}\partial_x\right)^2\delta(x-x')}+\frac{m\omega^2}{2}\underbrace{\langle x|\hat{x}^2|x'\rangle}_{x'^2\delta(x-x')} \qquad \text{(VI.147)} \\ &= \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_x\right)^2\delta(x-x')+\frac{m\omega^2}{2}x'^2\delta(x-x') \equiv \hat{H}_{xx'}\end{aligned}$$

und erhalten

$$\langle x|\hat{H}|\varphi\rangle = \int dx'\hat{H}_{xx'}\varphi(x') \qquad \text{(VI.148)}$$

$$= \int dx'\left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_x\right)^2\delta(x-x')+\frac{m\omega^2}{2}x'^2\delta(x-x')\right\}\varphi(x') \qquad \text{(VI.149)}$$

woraus die bekannte Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators der Wellenmechanik zu

$$\left(-\frac{1}{2m}\hbar^2\partial_x^2+\frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\varphi(x)=U\varphi(x) \qquad \text{(VI.150)}$$

folgt.

5.2 Impulsdarstellung

Die Projektion auf die Eigenvektoren $|p\rangle$ des Impulsoperators $\hat{p}$ ergibt

$$\begin{aligned}\langle p|\hat{H}|\varphi\rangle &= \int dp'\langle p|\hat{H}|p'\rangle\underbrace{\langle p'|\varphi\rangle}_{\varphi(p')}=U\underbrace{\langle p|\varphi\rangle}_{\varphi(p)} \\ &= \int dp'\langle p|\hat{H}|p'\rangle\varphi(p')=U\varphi(p) \quad . \qquad \text{(VI.151)}\end{aligned}$$

Hier benutzen wir

$$\begin{aligned}\langle p|\hat{H}|p'\rangle &= \langle p|\left\{\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2\right\}|p'\rangle \\ &= \frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')+\frac{m\omega^2}{2}\left(i\hbar\partial_p\right)^2\delta(p-p') \equiv \hat{H}_{pp'} \qquad \text{(VI.152)}\end{aligned}$$

und erhalten

$$\langle p|\hat{H}|\varphi\rangle = \int dp'\hat{H}_{pp'}\varphi(p') \qquad \text{(VI.153)}$$

$$= \int dp'\left\{\frac{p'^2}{2m}\delta(p-p')+\frac{m\omega^2}{2}\left(i\hbar\partial_p\right)^2\delta(p-p')\right\}\varphi(p') \qquad \text{(VI.154)}$$

woraus die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators in Impulsdarstellung zu

$$\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{m\omega^2}{2}\hbar^2\partial_p^2\right)\varphi(p)=U\varphi(p) \qquad \text{(VI.155)}$$

folgt. Der explizite Nachweis der Äquivalenz von Orts- und Impulsdarstellung ist an diesem Beispiel besonders einfach, da der Hamiltonoperator in $\hat{p}$ und $\hat{x}$ bis auf einen Skalenfaktor symmetrisch ist.

5.3 Besetzungszahldarstellung

Ausgehend von der abstrakten Darstellung

$$\hat{H}|\varphi\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2\right)|\varphi\rangle = U|\varphi\rangle \tag{VI.156}$$

schreiben wir $\hat{H}$ um und stellen $\hat{H}$ mittels $\hat{a}$ und $\hat{a}^+$ bzw. $\hat{N}$ dar.

Aus Abschnitt VI.4.1 übernehmen wir (VI.105)

$$\hat{N} = \frac{m\omega}{2\hbar}\hat{x}^2 + \frac{1}{2m\hbar\omega}\hat{p}^2 + \underbrace{i\frac{1}{2\hbar}(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})}_{-\frac{1}{2}\hat{I}} \tag{VI.157}$$

und finden

$$\hat{N} = \frac{1}{\hbar\omega}\hat{H} - \frac{1}{2}\hat{I} \tag{VI.158}$$

bzw.

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{I}) \quad . \tag{VI.159}$$

ω erweist sich hier als Oszillatorfrequenz. Als Basis für die Darstellung soll jetzt das System der Eigenvektoren von $\hat{N}$ benutzt werden. Da $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$, ist das Eigenvektorensystem von $\hat{N}$ auch vollständig.

Die abstrakte Eigenwertgleichung wird nun nach $|n'\rangle$ projiziert. Es folgt

$$\langle n'|\hat{H}|\varphi\rangle = \sum_n \langle n'|\hat{H}|n\rangle\langle n|\varphi\rangle = U\langle n'|\varphi\rangle \tag{VI.160}$$

bzw.

$$\sum_n \hat{H}_{n'n}\varphi_n = U\varphi_{n'} \tag{VI.161}$$

mit

$$\hat{H}_{n'n} = \langle n'|\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})\delta_{n'n} \quad . \tag{VI.162}$$

Kompakt können wir schreiben

$$\underline{\underline{\hat{H}}}\,\underline{\varphi} = U\underline{\varphi} \quad , \tag{VI.163}$$

wobei die Matrix

$$\underline{\underline{\hat{H}}} = \hbar\omega \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \tag{VI.164}$$

und der Spaltenvektor

$$\underline{\varphi} = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{VI.165}$$

eingeführt werden. Verschiedene Eigenwerte und Eigenvektoren markieren wir mit dem Index j in der Form U_j und $\underline{\varphi}^j$. Zu lösen ist somit das algebraische Problem

$$\left(\underline{\underline{\hat{H}}} - U_j\underline{\underline{\hat{I}}}\right)\underline{\varphi}^j = 0 \quad . \tag{VI.166}$$

Die Eigenwerte ergeben sich aus

$$\det\left(\underline{\underline{\hat{H}}} - U_j \underline{\underline{\hat{I}}}\right) = 0 \quad , \tag{VI.167}$$

$$\left(\hat{H}_{00} - U_j\right)\left(\hat{H}_{11} - U_j\right)\cdots = 0 \tag{VI.168}$$

zu

$$U_j = \hat{H}_{jj} = \hbar\omega\left(j + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{VI.169}$$

Die Eigenvektoren in normierter Form lauten dann

$$\underline{\varphi}^j = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad , \tag{VI.170}$$

wobei die 1 an der j-ten Position steht; Die Zählung beginnt mit der nullten Position. Konkret heißt das

$$\underline{\varphi}^0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad \underline{\varphi}^1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad \text{usw.} \tag{VI.171}$$

6 Transformation der Besetzungszahldarstellung in die Ortsdarstellung

Der in Abschnitt VI.2 beschriebene allgemeine Darstellungswechsel wird hier konkret durchgeführt, konkret in zweifacher Hinsicht: Zum einen wird speziell die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators betrachtet, und zum anderen werden die beiden genannten speziellen Darstellungen ineinander überführt.

Wir starten mit der abstrakten zeitfreien Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\varphi\rangle = U|\varphi\rangle \tag{VI.172}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{I}) \tag{VI.173}$$

und erzeugen zunächst die Besetzungszahldarstellung durch Projektion auf einen beliebigen Vektor $|n\rangle$ aus der Orthonormalbasis des Besetzungszahloperators, woraus

$$\langle n|\hat{H}|\varphi\rangle = U\langle n|\varphi\rangle \tag{VI.174}$$

$$\sum_{n'}\langle n|\hat{H}|n'\rangle\langle n'|\varphi\rangle = U\langle n|\varphi\rangle \tag{VI.175}$$

$$\sum_{n'}\hat{H}_{nn'}\varphi_{n'} = U\varphi_n \tag{VI.176}$$

folgt. Wir markieren noch die verschiedenen Eigenwerte und Eigenvektoren in der vereinbarten Weise mit einem oberen Vektor-Index:

$$\sum_{n'}\hat{H}_{nn'}\varphi^j_{n'} = U_j\varphi^j_n \tag{VI.177}$$

Die Ortsdarstellung ergab sich analog durch Projektion der abstrakten Formulierung auf einen beliebigen Vektor $|x\rangle$ aus der Orthonormalbasis des Ortsoperators, woraus

$$\langle x|\hat{H}|\varphi\rangle = U\langle x|\varphi\rangle \tag{VI.178}$$

$$\int dx'\langle x|\hat{H}|x'\rangle\langle x'|\varphi\rangle = U\langle x|\varphi\rangle \tag{VI.179}$$

$$\int dx'\hat{H}(x,x')\varphi(x') = U\varphi(x) \tag{VI.180}$$

folgte. Verschiedene Eigenwerte und zugehörige Eigenvektoren markieren wir in gleicher Weise wie bei der Besetzungszahldarstellung:

$$\int dx'\hat{H}(x,x')\varphi^j(x') = U_j\varphi^j(x) \quad . \tag{VI.181}$$

Entsprechend Abschnitt VI.2 entwickeln wir jetzt die Eigenvektoren $\varphi^j(x)$ in Ortsdarstellung mit Hilfe der Eigenvektoren $\underline{\varphi}_n^j$ in Besetzungszahldarstellung, also

$$\varphi^j(x) = \langle x|\varphi^j\rangle = \sum_n \langle x|n\rangle\langle n|\varphi^j\rangle = \sum_n \langle x|n\rangle\varphi_n^j \quad . \tag{VI.182}$$

Die φ_n^j werden als bekannt angenommen, die $\varphi^j(x)$ sind zu berechnen. Die gesuchten Koeffizienten $\langle x|n\rangle$ entsprechen gerade den Elementen $U_{l\lambda} = \langle l|\lambda\rangle$ der unitären Transformation aus Abschnitt VI.2 Im jetzigen Fall ist der erste Index kontinuierlich ($l \to x$) und der zweite diskret ($\lambda \to n$).

Zur Bestimmung der $\langle x|n\rangle$ gehen wir sukzessiv vor und schreiben die ersten Eigenvektoren explizit auf.

$$\varphi^0(x) = \sum_n \langle x|n\rangle\varphi_n^0 = \langle x|0\rangle \tag{VI.183}$$

$$\varphi^1(x) = \sum_n \langle x|n\rangle\varphi_n^1 = \langle x|1\rangle \tag{VI.184}$$

$$\vdots$$

$$\varphi^j(x) = \sum_n \langle x|n\rangle\varphi_n^j = \langle x|j\rangle \tag{VI.185}$$

Wegen der speziellen Gestalt der Eigenvektoren φ_n^j in Besetzungszahldarstellung sind die Transformationskoeffizienten $\langle x|j\rangle$ bereits unmittelbar die Eigenvektoren $\varphi^j(x)$ in Ortsdarstellung.

Wir beginnen mit der Bestimmung von $\langle x|0\rangle$ und betrachten dazu das Element $\langle x|\hat{a}|0\rangle$. Wegen

$$\hat{a}|0\rangle = |null\rangle \tag{VI.186}$$

gilt

$$\langle x|\hat{a}|0\rangle = 0 \quad . \tag{VI.187}$$

Mit

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{1}{\sqrt{2mh\omega}}\hat{p} \tag{VI.188}$$

liefert dies

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\langle x|\hat{x}|0\rangle + \frac{i}{\sqrt{2mh\omega}}\langle x|\hat{p}|0\rangle = 0 \quad . \tag{VI.189}$$

Einfügen von

$$\hat{I} = \int dx'|x'\rangle\langle x'| \tag{VI.190}$$

ergibt weiter

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\int dx'\langle x|\hat{x}|x'\rangle\langle x'|0\rangle + \frac{i}{\sqrt{2mh\omega}}\int dx'\langle x|\hat{p}|x'\rangle\langle x'|0\rangle = 0 \quad . \tag{VI.191}$$

Aus Abschnitt VI.3.1 bzw. VI.3.3 übernehmen wir die Glg. (VI.38) und (VI.70)

$$\langle x|\hat{x}|x'\rangle = x'\delta(x-x') \tag{VI.192}$$

$$\langle x|\hat{p}|x'\rangle = \frac{\hbar}{i}\partial_x\delta(x-x') \tag{VI.193}$$

und erhalten mit

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\int dx'x'\delta(x-x')\langle x'|0\rangle + \frac{\hbar}{\sqrt{2mh\omega}}\int dx'\partial_x\delta(x-x')\langle x'|0\rangle = 0 \tag{VI.194}$$

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x\langle x|0\rangle + \frac{\hbar}{\sqrt{2mh\omega}}\partial_x\langle x|0\rangle = 0 \tag{VI.195}$$

eine äußerst einfache Differentialgleichung für $\langle x|0\rangle$. Wie in Abschnitt IV.8.2 substituieren wir

$$\xi = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}}x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \qquad (k = m\omega^2) \tag{VI.196}$$

und erhalten

$$(\xi + \partial_\xi)\langle x|0\rangle = 0 \quad , \tag{VI.197}$$

$$\frac{d\langle x|0\rangle}{\langle x|0\rangle} = -\xi d\xi \tag{VI.198}$$

mit der Lösung

$$\ln\langle x|0\rangle = -\frac{\xi^2}{2} + c \tag{VI.199}$$

$$\langle x|0\rangle = B_0\cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad . \tag{VI.200}$$

Die Integrationskonstante legen wir dadurch fest, daß $\varphi^0(x)$ normiert sein muß, also

$$\int dx|\varphi^0(x)|^2 = B_0^2\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\int d\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}2} = 1 \quad , \tag{VI.201}$$

$$B_0^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad , \tag{VI.202}$$

$$\langle x|0\rangle = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{1}{\sqrt[4]{\pi}}e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad . \tag{VI.203}$$

Die Berechnung der weiteren Eigenvektoren $\varphi^1(x)$, $\varphi^2(x)$, ... erfolgt mit Hilfe des Erzeugungsoperators $\hat{a}^+$. Wegen

$$|1\rangle = \hat{a}^+|0\rangle \tag{VI.204}$$

$$\vdots$$

$$|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{j!}}\hat{a}^{+j}|0\rangle \tag{VI.205}$$

folgt

$$\langle x|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{j!}}\langle x|\hat{a}^{+j}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{j!}}\int dx'\langle x|\hat{a}^{+j}|x'\rangle\langle x'|0\rangle \quad . \tag{VI.206}$$

Nun gilt aber

$$\langle x|\hat{a}^+|x'\rangle = \left\{\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x' - \frac{\hbar}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\partial_x\right\}\delta(x-x') \tag{VI.207}$$

$$\langle x|\hat{a}^{+j}|x'\rangle = \left\{\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x' - \frac{\hbar}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\partial_x\right\}^j\delta(x-x') \tag{VI.208}$$

woraus

$$\langle x|1\rangle = \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - \frac{\hbar}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\partial_x\right)\langle x|0\rangle \tag{VI.209}$$

$$\langle x|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \partial_\xi\right)\langle x|0\rangle \tag{VI.210}$$

bzw.

$$\langle x|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{j!}}\frac{1}{\sqrt{2^j}}\left(\xi-\partial_\xi\right)^j\langle x|0\rangle \tag{VI.211}$$

folgt. Wir können damit die Eigenfunktionen $\varphi^j(x)$ in Ortsdarstellung angeben zu

$$\varphi^j(x) = \langle x|j\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^j j!\sqrt{\pi}}}\left(\xi-\partial_\xi\right)^j e^{-\frac{\xi^2}{2}}\sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad . \tag{VI.212}$$

Bis auf den Faktor $\sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}}$ heißen diese Funktionen ***Hermitesche Funktionen***. Mathematisch äquivalent ist die Schreibweise

$$\varphi^j(x) = \langle x|j\rangle = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{(-1)^j}{\sqrt{2^j j!\sqrt{\pi}}}e^{\frac{\xi^2}{2}}\partial_\xi^j e^{-\xi^2} \tag{VI.213}$$

$$= \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\hbar}}\frac{(-1)^j}{\sqrt{2^j j!\sqrt{\pi}}}e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_j(\xi) \quad , \tag{VI.214}$$

wobei $H_j(\xi)$ die in Abschnitt IV.8.2 angegebenen ***Hermiteschen Polynome*** sind.

Die Lösung wurde jetzt auf einem völlig anderem Weg gefunden: Die recht einfache Lösung in Besetzungszahldarstellung wurde durch eine unitäre Transformation in Ortsdarstellung gebracht. Die Hermitesche Funktionen wurden reproduziert, ohne die Sommerfeldsche Polynommethode zu bemühen.

Die Interpretation der Eigenvektoren in Orts- und Besetzungsdarstellung weichen natürlich voneinander ab; die φ's sind Wahrscheinlichkeitsamplituden in ihren jeweiligen Räumen. Somit ist ihre Interpretation wie folgt vorzunehmen:

- $|\langle x|\varphi^j\rangle|^2 dx = |\varphi^j(x)|^2 dx$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen der Energie U_j im Intervall $[x, x+dx]$ anzutreffen.

- $|\langle n|\varphi^j\rangle|^2 = |\varphi_n^j|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen der Energie U_j im Besetzungszustand $|n\rangle$ vorzufinden, d. h. im Zustand n angeregter Energiequanten. Diese Wahrscheinlichkeit ist 1, wenn $n = j$ Quanten angeregt sind, oder sie ist 0, wenn $n \neq j$ Quanten angeregt sind.

7 Ergänzung: Umkehrtransformation

Transformation der Ortsdarstellung in die Besetzungszahldarstellung

Hier sind die Eigenfunktionen in Ortsdarstellung $\varphi^j(x)$ gegeben und zu berechnen sind die Eigenfunktionen in Besetzungszahldarstellung φ^j_n. Es ist zu bilden

$$\varphi^j_n = \langle n|\varphi^j\rangle = \int dx \langle n|x\rangle\langle x|\varphi^j\rangle \tag{VI.215}$$

$$\varphi^j_n = \int dx \langle n|x\rangle\varphi^j(x) \quad , \tag{VI.216}$$

und die Koeffizienten $\langle n|x\rangle$ sind zu berechnen. Berücksichtigt man zum einen, daß

$$\varphi^j_n = \delta_{jn} \tag{VI.217}$$

gilt und zum anderen, daß die Hermiteschen Funktionen ein Orthonormalsystem bilden, also daß

$$\int dx \varphi^{j'}(x)\varphi^j(x) = \delta_{j'j} \tag{VI.218}$$

gilt, so folgt

$$\langle n|x\rangle = \varphi^n(x) = \langle x|n\rangle \quad . \tag{VI.219}$$

Kapitel VII

Zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Systemen

Bisher haben wir nur stationäre Quantenzustände untersucht, die durch die zeitfreie Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\varphi\rangle = U|\varphi\rangle \tag{VII.1}$$

beschrieben werden. Jetzt sollen auch zeitlich veränderliche Quantensysteme untersucht werden, die durch die allgemeine Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar d_t|\psi\rangle \tag{VII.2}$$

erfaßt werden.

Die zeitliche Entwicklung wird durch zwei verschiedene Methoden beschrieben, die von zwei unterschiedlichen Vorstellungen ausgehen. Die erste Vorstellung - das sogenannte ***Schrödinger-Bild*** - geht davon aus, daß sich die Zustandsvektoren im Hilbertraum zeitlich verändern können, also $|\Psi(t)\rangle$. Die zweite Vorstellung - das sogenannte ***Heisenberg-Bild*** - geht davon aus, daß die Zustandsvektoren zeitlich unveränderlich sind und die Dynamik des Systems durch die Operatoren getragen wird. Ein drittes Bild - das sogenannte ***Dirac-Bild*** - kombiniert die beiden vorherigen Bilder.

1 Schrödinger-Bild

Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems wird durch die Angabe des Zustandsvektors zu jedem Zeitpunkt t beschrieben. Es gilt

$$|\Psi\rangle = |\Psi(t)\rangle \quad . \tag{VII.3}$$

Sei das System bei t_1 durch $|\Psi(t_1)\rangle$ und bei t_2 durch $|\Psi(t_2)\rangle$ charakterisiert, so nehmen wir an, es existiere ein Operator $\hat{U}(t_2, t_1)$, der die beiden Vektoren ineinander überführt:

$$|\Psi(t_2)\rangle = \hat{U}(t_2, t_1)|\Psi(t_1)\rangle \tag{VII.4}$$

$\hat{U}$ heißt ***Zeitentwicklungsoperator***. Für $\hat{U}$ muß offensichtlich gelten:

- $\hat{U}(t, t) = \hat{I}$
- $\hat{U}(t_3, t_1) = \hat{U}(t_3, t_2)\hat{U}(t_2, t_1)$
- $\hat{U}$ ist unitär; $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$

Die Unitarität ist zu fordern, damit ein normierter Zustand $|\Psi(t_1)\rangle$ während der Zeitentwicklung auch normiert bleibt:

$$\begin{aligned} \|\Psi(t_2)\|^2 &= \langle\Psi(t_2)|\Psi(t_2)\rangle = \langle\Psi(t_1)|\hat{U}^+(t_2, t_1)\hat{U}(t_2, t_1)|\Psi(t_1)\rangle \\ &= \langle\Psi(t_1)|\Psi(t_1)\rangle = \|\Psi(t_1)\|^2 \quad . \end{aligned} \tag{VII.5}$$

Für infinitesimale Zeitänderungen $t_2 = t_1 + dt = t + dt$ gilt

$$\begin{aligned} |\Psi(t+dt)\rangle &= |\Psi(t)\rangle + dt\, d_t|\Psi(t)\rangle + \ldots \\ &= \hat{U}(t+dt,t)|\Psi(t)\rangle = \{\hat{U}(t,t) + dt\hat{k} + \ldots\}|\Psi(t)\rangle \\ &= |\Psi(t)\rangle + dt\,\hat{k}|\Psi(t)\rangle + \ldots \end{aligned} \tag{VII.6}$$

mit

$$\hat{k} = d_{t'}\hat{U}(t',t)|_{t'=t} \quad . \tag{VII.7}$$

Koeffizientenvergleich liefert

$$d_t|\Psi(t)\rangle = \hat{k}|\Psi(t)\rangle \quad . \tag{VII.8}$$

Wegen der Unitarität von $\hat{U}$ gilt

$$\begin{aligned} \hat{I} &= \hat{U}(t+dt,t)\hat{U}^+(t+dt,t) \\ &= (\hat{I} + dt\,\hat{k} + \ldots)(\hat{I} + dt\,\hat{k}^+ + \ldots) \\ &= \hat{I} + dt\,(\hat{k}^+ + \hat{k}) + \ldots \quad , \end{aligned} \tag{VII.9}$$

woraus

$$\hat{k}^+ = -\hat{k} \tag{VII.10}$$

folgt; $\hat{k}$ ist ein antihermitescher Operator. Vergleich mit der Schrödinger-Gleichung liefert

$$\hat{k} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H} \quad . \tag{VII.11}$$

Statt der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung kann man auch eine Bewegungsgleichung für $\hat{U}$ betrachten. Einsetzen von

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle \tag{VII.12}$$

liefert

$$\hat{H}\hat{U}(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle = i\hbar d_t\hat{U}(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle \tag{VII.13}$$

bzw. die Operatorgleichung

$$\hat{H}\hat{U}(t,t_0) = i\hbar d_t\hat{U}(t,t_0) \tag{VII.14}$$

mit der Anfangsbedingung

$$\hat{U}(t_0,t_0) = \hat{I} \quad . \tag{VII.15}$$

Dieses Anfangswertproblem kann mit Hilfe der sukzessiven Approximation gelöst werden. Zunächst wird die Differentialgleichung in eine Integralgleichung überführt:

$$\hat{U}(t,t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \hat{H}(t_1)\hat{U}(t_1,t_0) \quad . \tag{VII.16}$$

Wiederholtes Einsetzen liefert

$$\hat{U}(t,t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \hat{H}(t_1) - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \hat{H}(t_1)\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2)\hat{U}(t_2,t_0)\right\} \tag{VII.17}$$

und schließlich

$$\begin{aligned}\hat{U}(t,t_0) &= \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^3 \dots \\ &= \hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2)\dots\hat{H}(t_n) \quad . \end{aligned} \tag{VII.18}$$

Offensichtlich gilt für die Zeitargumente

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \geq t_0 \quad . \tag{VII.19}$$

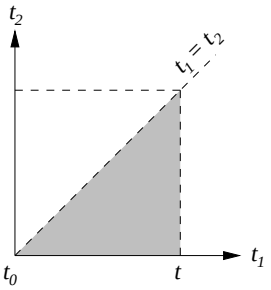
Das Produkt der Hamilton-Operatoren muß gerade entsprechend dieser Zeitordnung ausgeführt werden. Um dies sicherzustellen, führt man den ***Dysonschen Zeitordnungsoperator*** $\hat{T}_D$ ein über

$$\hat{T}_D\left(\hat{A}(t')\hat{B}(t'')\right) = \begin{cases} \hat{A}(t')\hat{B}(t'') & t' > t'' \\ \hat{B}(t'')\hat{A}(t') & t'' > t' \end{cases} \quad . \tag{VII.20}$$

Außerdem wollen wir alle oberen Zeitintegrationsgrenzen bis t ausdehnen, müssen den n-ten Summanden dann aber um $\frac{1}{n!}$ korrigieren. Für $n = 2$ gilt z. B.

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) \quad . \tag{VII.21}$$

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2(\dots) = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2(\dots)$$



Allerdings ist in dieser Gleichung die Zeitordnung von $\hat{H}(t_1)$ und $\hat{H}(t_2)$ z. T. verletzt. Wir schauen uns die rechte Seite genauer an. Wir spalten die Integration auf in

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) = \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) + \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_1}^{t} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) \quad . \tag{VII.22}$$

Im rechten Term ist die Zeitordnung verletzt, da dort $t_2 \geq t_1$ gilt. Also muß es für die gesamte rechte Seite heißen

$$\int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) + \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_1}^{t} dt_2 \hat{H}(t_2)\hat{H}(t_1) \quad . \tag{VII.23}$$

Unter Anwendung von $\hat{T}_D$ lassen sich beide Teile wieder zusammenfassen zu

$$\hat{T}_D \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t} dt_2 \hat{H}(t_1)\hat{H}(t_2) \quad . \tag{VII.24}$$

Dann folgt weiter

$$\begin{aligned}\hat{U}(t_1,t_0) &= \hat{I}+\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t}dt_2\ldots dt_n\hat{T}_D\left\{\hat{H}(t_1)\ldots\hat{H}(t_n)\right\}\\ &= \hat{T}_D\left\{\hat{I}+\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n\frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t}dt'\,\hat{H}(t')\right\} \quad . \end{aligned} \tag{VII.25}$$

Die Aufsummation liefert formal

$$\hat{U}(t,t_0)=\hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}dt'\hat{H}(t')} \quad . \tag{VII.26}$$

Die Konvergernz der Reihe ist damit natürlich nicht automatisch gesichert, sondern ist im konkreten Fall gesondert zu betrachten. Wenn $\hat{H}$ nicht explizit von der Zeit abhängt, kann die Integration ausgeführt werden, und es ergibt sich

$$\hat{U}(t,t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}} \quad . \tag{VII.27}$$

2 Heisenberg-Bild

Das Heisenberg-Bild betrachtet die Zustandsvektoren als zeitlich unveränderlich. Es gilt

$$|\Psi\rangle=|\Psi(t_0)\rangle \quad , \tag{VII.28}$$

wobei t_0 die Anfangszeit ist. Die Dynamik des Systems wird hier durch die Operatoren getragen. Grundidee ist, daß der im Schrödinger-Bild vom Zustandsvektor abgespaltene Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t,t_o)$ jetzt den Operatoren „zugeschlagen“ wird.

Um beim Übergang vom Schrödinger-Bild zum Heisenberg-Bild Klarheit in der Notation zu haben, wollen wir sowohl die Zustände und ggf. auch die Operatoren mit einem Index S bzw. H versehen. Folgender Zusammenhang wird eingeführt.

$$|\Psi_S(t)\rangle=\hat{U}(t,t_0)|\Psi_S(t_0)\rangle=\hat{U}(t,t_0)|\Psi_H\rangle \quad , \tag{VII.29}$$

$$\hat{A}_S=\hat{U}(t,t_0)\hat{A}_H\hat{U}^+(t,t_0) \tag{VII.30}$$

für beliebige Operatoren $\hat{A}$ und Zustände $|\Psi\rangle$. Wegen der Unitarität von $\hat{U}$ gilt dann

$$|\Psi_H\rangle=\hat{U}^+(t,t_0)|\Psi_S\rangle \quad , \tag{VII.31}$$

$$\hat{A}_H=\hat{U}^+(t,t_0)\hat{A}_S\hat{U}(t,t_0) \quad . \tag{VII.32}$$

Für $\hat{A}_H$ findet man durch Zeitdifferentiation folgende Bewegungsgleichung:

$$d_t\hat{A}_H = d_t(\hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U}) \tag{VII.33}$$

$$d_t\hat{A}_H = d_t\hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U}+\hat{U}^+\hat{A}_S d_t\hat{U}+\hat{U}^+\partial_t\hat{A}_S\hat{U} \quad . \tag{VII.34}$$

Da im Schrödinger-Bild die Dynamik des Systems durch die Zustände $|\Psi_S(t)\rangle$ getragen wird, kann eine Zeitabhängigkeit des Operators $\hat{A}_S$ nur eine explizite äußere Zeitabhängigkeit darstellen; um dies zu markieren, haben wir ∂_t statt d_t benutzt. Aus dem Schrödinger-Bild übernehmen wir

$$d_t\hat{U} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S\hat{U} \tag{VII.35}$$

$$d_t\hat{U}^+ = \frac{i}{\hbar}\hat{U}^+\hat{H}_S \tag{VII.36}$$

und erhalten

$$d_t\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}(\hat{U}^+\hat{H}_S\hat{A}_S\hat{U} - \hat{U}^+\hat{A}_S\hat{H}_S\hat{U}) + \hat{U}^+\partial_t\hat{A}_S\hat{U} \tag{VII.37}$$

$$d_t\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}(\hat{U}^+\hat{H}_S\hat{U}\hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U} - \hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U}\hat{U}^+\hat{H}_S\hat{U}) + \hat{U}^+\partial_t\hat{A}_S\hat{U} \tag{VII.38}$$

$$d_t\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}_H\hat{A}_H - \hat{A}_H\hat{H}_H) + \partial'_t\hat{A}_H \tag{VII.39}$$

$$d_t\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_H, \hat{A}_H] + \partial'_t\hat{A}_H \quad . \tag{VII.40}$$

Wir vereinbaren, daß ∂'_t nur auf eine explizite Zeitabhängigkeit von $\hat{A}_S$ wirkt. Für konservative Systeme wurde im vorhergehenden Abschnitt wegen

$$\partial_t\hat{H}_S = 0 \tag{VII.41}$$

$$\hat{U} = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S} \tag{VII.42}$$

gefunden. Dann folgt

$$\hat{H}_H = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S}\hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S} = \hat{H}_S \quad . \tag{VII.43}$$

Somit gilt aber auch

$$d_t\hat{H}_H = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_H, \hat{H}_H] = 0 \quad . \tag{VII.44}$$

Die Gesamtenergie ist eine Konstante der Bewegung.

Die Erwartungswerte sind im Heisenberg-Bild natürlich gleich denen im Schrödinger-Bild, da

$$\langle\hat{A}_S\rangle = \langle\Psi_S(t)|\hat{A}_S|\Psi_S(t)\rangle \tag{VII.45}$$

$$= \langle\Psi_H|\hat{U}^+\hat{A}_S\hat{U}|\Psi_H\rangle \tag{VII.46}$$

$$= \langle\Psi_H|\hat{A}_H|\Psi_H\rangle \tag{VII.47}$$

$$= \langle\hat{A}_H\rangle \quad . \tag{VII.48}$$

3 Dirac-Bild

Das ***Dirac-Bild*** wird auch ***Wechselwirkungs-Bild*** genannt und stellt eine zweckmäßige Kombination aus Schrödinger- und Heisenberg-Bild dar.

Ausgangspunkt ist das Schrödinger-Bild, in dem gilt

$$d_t|\Psi_S(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S|\Psi_S(t)\rangle \tag{VII.49}$$

$$|\Psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi_S(t_0)\rangle \quad , \tag{VII.50}$$

woraus unmittelbar

$$d_t\hat{U} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S\hat{U} \tag{VII.51}$$

folgte. Der Hamilton-Operator wird nun in der Form

$$\hat{H}_S = \hat{H}_S^0 + \hat{H}_S^W \tag{VII.52}$$

und der Zeitentwicklungsoperator in der Form

$$\hat{U}(t,t_0) = \hat{U}^0(t,t_0)\hat{U}^W(t,t_0) \tag{VII.53}$$

angesetzt. Ziel des Ansatzes ist es, die Zeitentwicklung in $\hat{U}^0$ nur durch $\hat{H}_S^0$ herbeizuführen und die in $\hat{U}^W$ durch $\hat{H}_S^W$. Als Anfangsbedingung ist festgelegt

$$\hat{U}^0(t_0,t_0) = \hat{U}^W(t_0,t_0) = \hat{I} \quad . \tag{VII.54}$$

Mit dem Ansatz für $\hat{U}$ können wir jetzt schreiben

$$|\Psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\Psi_S(t_0)\rangle = \hat{U}^0(t,t_0)\hat{U}^W(t,t_0)|\Psi_S(t_0)\rangle \quad . \tag{VII.55}$$

Für den rechten Ausläufer führen wir den neuen Zustandsvektor

$$|\Psi_D(t)\rangle = \hat{U}^W(t,t_0)|\Psi_S(t_0)\rangle \tag{VII.56}$$

ein. $|\Psi_D\rangle$ ist gerade charakteristisch für das Dirac-Bild. Wie man sieht, gilt

$$|\Psi_D(t_0)\rangle = |\Psi_S(t_0)\rangle \quad . \tag{VII.57}$$

Nun sind die Operatoren $\hat{U}^0$ und $\hat{U}^W$ zu ermitteln. Es wird definiert, daß $\hat{U}^0$ der Gleichung

$$d_t\hat{U}^0 = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S^0\hat{U}^0 \tag{VII.58}$$

gehorchen soll. Die Gleichung ist i. a. durch sukzessive Approximation zu lösen. Besonders einfach ist die Lösung für $\partial_t\hat{H}_S^0 = 0$, wo gilt

$$\hat{U}^0(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S^0} \quad . \tag{VII.59}$$

Z. B. ist das ein Zweckmäßigkeitsargument, wie $\hat{H}_S^0$ von $\hat{H}_S$ abgetrennt werden kann. Es vebleibt die Bestimmungsgleichung für $\hat{U}^W$ abzuleiten. Aus

$$d_t\hat{U} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S\hat{U} \tag{VII.60}$$

folgt

$$d_t\hat{U}^0\hat{U}^W + \hat{U}^0 d_t\hat{U}^W = -\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}_S^0 + \hat{H}_S^W\right)\hat{U}^0\hat{U}^W \tag{VII.61}$$

$$\hat{U}^0 d_t\hat{U}^W = -\underbrace{\left(d_t\hat{U}^0 + \frac{i}{\hbar}\hat{H}_S^0\hat{U}^0\right)}_{=0}\hat{U}^W - \frac{i}{\hbar}\hat{H}_S^W\hat{U}^0\hat{U}^W \tag{VII.62}$$

$$d_t\hat{U}^W = -\frac{i}{\hbar}\hat{U}^{0+}\hat{H}_S^W\hat{U}^0\hat{U}^W \quad . \tag{VII.63}$$

Mit der Definition

$$\hat{H}_D^W = \hat{U}^{0+}\hat{H}_S^W\hat{U}^0, \qquad \hat{H}_D^0 = \hat{U}^{0+}\hat{H}_S^0\hat{U}^0 \tag{VII.64}$$

folgt

$$d_t\hat{U}^W = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_D^W\hat{U}^W \tag{VII.65}$$

bzw.

$$d_t|\Psi_D(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}_D^W|\Psi_D(t)\rangle \quad . \tag{VII.66}$$

Damit ist das Ziel erreicht: Die Dynamik von $\hat{U}^0$ wird durch $\hat{H}_S^0$ bestimmt und die von $\hat{U}^W$ durch $\hat{H}_D^W$.

Bemerkungen:

- $\hat{H}_D^W$ ist i. d. R. explizit zeitabhängig, selbst wenn $\hat{H}_S^W$ nicht explizit zeitabhängig ist.
- Die Gleichung für $\hat{U}^W$ ist deshalb durch sukzessive Approximation zu lösen.
- Wenn $\hat{H}_S^W$ nicht explizit zeitabhängig ist, kann die Lösung für $\hat{U}^W$ durch sukzessive Approximation umgangen werden. Im Schrödinger-Bild ist $\hat{U}(t,t_0)$ unmittelbar angebbar und im Dirac-Bild ist $\hat{U}^0(t,t_0)$ unmittelbar angebbar. Es folgt somit

$$\hat{U}^W(t,t_0) = \hat{U}^{0+}(t,t_0)\hat{U}(t,t_0) \tag{VII.67}$$

als geschlossen angebbare Lösung.

Für einen allgemeinen Operator $\hat{A}$, der im Schrödinger-Bild höchstens eine explizite Zeitabhängigkeit aufweisen darf, definieren wir jetzt völlig analog zum Heisenberg-Bild

$$\hat{A}_D = \hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{U}^0 \quad . \tag{VII.68}$$

Als dynamische Gleichung für $\hat{A}_D$ folgt dann

$$d_t\hat{A}_D = d_t\hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{U}^0 + \hat{U}^{0+}\hat{A}_S d_t\hat{U}^0 + \hat{U}^{0+}\partial_t\hat{A}_S\hat{U}^0 \tag{VII.69}$$

$$d_t\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}\hat{U}^{0+}\hat{H}_S^0\hat{A}_S\hat{U}^0 - \frac{i}{\hbar}\hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{H}_S^0\hat{U}^0 + \hat{U}^{0+}\partial_t\hat{A}_S\hat{U}^0 \tag{VII.70}$$

$$d_t\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}\hat{U}^{0+}\hat{H}_S^0\hat{U}^0\hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{U}^0 - \frac{i}{\hbar}\hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{U}^0\hat{U}^{0+}\hat{H}_S^0\hat{U}^0 + \hat{U}^{0+}\partial_t\hat{A}_S\hat{U}^0 \tag{VII.71}$$

$$d_t\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_D^0, \hat{A}_D] + \partial_t'\hat{A}_D \quad . \tag{VII.72}$$

Die Zeitentwicklung im Dirac-Bild wird somit durch zwei Anteile getragen:

- $\hat{H}_S^0$ bzw $\hat{H}_D^0$ bewirkt die Zeitentwicklung der Operatoren.
- $\hat{H}_S^W$ bzw $\hat{H}_D^W$ bewirkt die Zeitentwicklung der Zustandsvektoren.

Zusammenfassung der Bilder

Schrödinger	***Heisenberg***	***Dirac***
$\|\Psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)\|\Psi(t_0)\rangle$	$\|\Psi_H\rangle = \|\Psi(t_0)\rangle$	$\|\Psi_D(t)\rangle = \hat{U}^W(t,t_0)\|\Psi(t_0)\rangle$
$\hat{H}_S = \hat{H}_S^0 + \hat{H}_S^W$	$\hat{H}_H = \hat{U}^+ \hat{H}_S \hat{U}$	$\hat{H}_D^0 = \hat{U}^{0+}\hat{H}_S^0\hat{U}^0$, $\hat{H}_D^W = \hat{U}^{0+}\hat{H}_S^W\hat{U}^0$
$\hat{A}_S$	$\hat{A}_H = \hat{U}^+ \hat{A}_S \hat{U}$	$\hat{A}_D = \hat{U}^{0+}\hat{A}_S\hat{U}^0$
$d_t\hat{A}_S = \partial_t\hat{A}_S$	$d_t\hat{A}_H = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_H, \hat{A}_H] + \partial_t'\hat{A}_H$	$d_t\hat{A}_D = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_D^0, \hat{A}_D] + \partial_t'\hat{A}_D$
$\hat{U}(t,t_0) = \hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}_S dt'}$		$\hat{U}^0(t,t_0) = \hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}_S^0 dt'}$ $\hat{U}^W(t,t_0) = \hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \hat{H}_D^W dt'}$

Spezialisierung auf konservative Systeme:

Schrödinger	***Heisenberg***	***Dirac***
$\partial_t\hat{H}_S = 0$	$\hat{H}_H = \hat{H}_S$	$\hat{H}_D^0 = \hat{H}_S^0$, $\hat{H}_D^W \neq \hat{H}_S^W$
$\hat{U} = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S}$		$\hat{U}^0 = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S^0}$ $\hat{U}^W = \hat{U}^{0+}\hat{U} = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S^0} e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_S}$

Kapitel VIII

Störungstheorie

Die Kenntnis der Eigenwerte U_j des Hamilton-Operators $\hat{H}$ ist von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis quantenmechanischer Systeme und für die Interpretation von Messungen an diesen Systemen. Strenge analytische Lösungen des Eigenwert-Problems sind aber nur für einfache Hamilton-Operatoren, die meist idealisierte Modellsysteme beschreiben, möglich. Bei realen quantenmechanischen Systemen sind strenge Lösungen in der Regel nicht zu finden. Zu brauchbaren Lösungen führt dann ggf. folgendes Verfahren: Der Hamilton-Operator $\hat{H}$ des realen Systems wird aufgespalten in einen Anteil $\hat{H}_0$ und einen Anteil $\hat{H}_1$, genannt Störung. Für $\hat{H}_0$ sei das Eigenwertproblem gelöst und $\hat{H}_1$ störe dieses Eigenwertproblem nur schwach. Dann ist es möglich, mit Näherungsverfahren das reale Problem $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ zu lösen. Es gibt zahlreiche Näherungsverfahren; die Auswahl ist vom konkreten Problem abhängig zu machen.

1 Stationäre Störungstheorie

Hier betrachten wir einen zeitunabhängigen Hamilton-Operator

$$\partial_t \hat{H} = 0 \quad . \tag{VIII.1}$$

Insbesondere gelte

$$\partial_t \hat{H}_1 = 0 \quad . \tag{VIII.2}$$

1.1 Rayleigh-Schrödinger-Methode

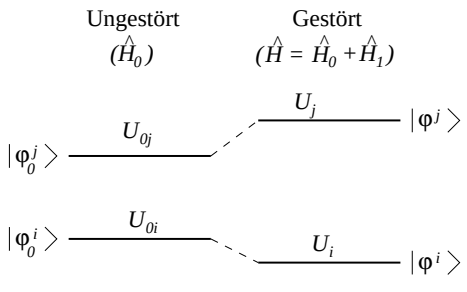
Wir schreiben den Hamilton Operator in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad , \tag{VIII.3}$$

wobei der Parameter λ aus Zweckmäßigkeitsgründen eingefügt wurde. Wir gehen davon aus, daß das ungestörte Problem (nullte Ordnung) gelöst ist, also

$$\hat{H}_0 |\varphi_0^j\rangle = U_{0j} |\varphi_0^j\rangle \tag{VIII.4}$$

gilt. j zählt die Eigenwerte und Eigenfunktionen. Die $|\varphi_0^j\rangle$ bilden eine Orthonormalbasis. Die Störung $\lambda \hat{H}_1$ sei hinreichend klein, so daß sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen des gestörten Problems nur wenig verändern.



Für die gestörten Eigenwerte und Eigenfunktionen wird nun eine Reihenentwicklung nach Potenzen von λ vorgenommen. Dabei ist zu unterscheiden, ob das Problem nullter Ordnung Entartung aufweist oder nicht.

1. Nichtentartete Energie-Eigenwerte nullter Ordnung

Es wird angesetzt

$$U_j = U_{0j} + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n U_{nj} \tag{VIII.5}$$

$$|\varphi^j\rangle = |\varphi_0^j\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n |\varphi_n^j\rangle \tag{VIII.6}$$

und $\langle\varphi_n^j|\varphi_0^j\rangle = 0$ für $n = 1, 2, \ldots$ gefordert. $|\varphi^j\rangle$ ist i. a. nicht normiert. Das Energie-Eigenwert-Problem stellt sich dann dar in der Form

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\varphi_n^j\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m U_{mj} \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\varphi_n^j\rangle \quad . \tag{VIII.7}$$

Nun wird ein Koeffizientenvergleich bzgl. gleicher λ-Potenzen durchgeführt. Es folgt

$$\begin{aligned}
\lambda^0 &: \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_0^j\rangle = |null\rangle \\
\lambda^1 &: \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_1^j\rangle = -\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle + U_{1j}|\varphi_0^j\rangle \\
\lambda^2 &: \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_2^j\rangle = -\hat{H}_1|\varphi_1^j\rangle + U_{1j}|\varphi_1^j\rangle + U_{2j}|\varphi_0^j\rangle \\
&\vdots \\
\lambda^n &: \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_n^j\rangle = -\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle + \sum_{m=1}^{n} U_{mj}|\varphi_{n-m}^j\rangle
\end{aligned} \tag{VIII.8}$$

Jede Gleichung wird jetzt mit $\langle\varphi_0^j|$ multipliziert. Alle linken Seiten der Gleichung verschwinden, da

$$\langle\varphi_0^j| \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_n^j\rangle = \langle null|\varphi_n^j\rangle = 0 \tag{VIII.9}$$

gilt. Es verbleibt

$$\begin{aligned}
\lambda^1 &: 0 = -\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle + U_{1j} \\
\lambda^2 &: 0 = -\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_1^j\rangle + U_{2j} \\
&\vdots \\
\lambda^n &: 0 = -\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle + U_{nj} \\
bzw. & \\
& U_{nj} = \langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle \quad .
\end{aligned} \tag{VIII.10}$$

Unmittelbar ausrechnen läßt sich aus dieser Beziehung aber nur U_{1j} zu

$$U_{1j} = \langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle \quad , \tag{VIII.11}$$

da $|\varphi_0^j\rangle$ bekannt ist. Für $n > 1$ werden die noch nicht bekannten $|\varphi_{n-1}^j\rangle$ benötigt. Formal läßt sich sogar U_j angeben. So folgt

$$\begin{aligned}
U_j &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n U_{nj} = U_{0j} + \langle\varphi_0^j|\hat{H}_1 \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n |\varphi_{n-1}^j\rangle \\
U_j &= U_{0j} + \langle\varphi_0^j|\lambda\hat{H}_1 \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m |\varphi_m^j\rangle = U_{0j} + \langle\varphi_0^j|\lambda\hat{H}_1|\varphi^j\rangle \\
U_j &= \langle\varphi_0^j|\hat{H}_0|\varphi^j\rangle + \langle\varphi_0^j|\lambda\hat{H}_1|\varphi^j\rangle = \langle\varphi_0^j|\hat{H}|\varphi^j\rangle \quad .
\end{aligned} \tag{VIII.12}$$

Benutzt wurde

$$\langle\varphi_0^j|\varphi_0^j\rangle = \langle\varphi_0^j|\varphi^j\rangle = 1 \quad . \tag{VIII.13}$$

Die Beziehung (VIII.12) ist aber nur die Reproduktion des ursprünglichen gestörten Eigenwertproblems. Zum Ausrechnen von U_j wird das noch unbekannte $|\varphi^j\rangle$ benötigt.

Wir wenden uns jetzt der Berechnung der Eigenfunktionen $|\varphi^j\rangle$ bzw. deren Anteilen $|\varphi_n^j\rangle$ zu. Wir kehren noch einmal zu den aus dem Koeffizientenvergleich gewonnenen Gleichungen (VIII.8) zurück und multiplizieren jetzt mit dem bra $\langle\varphi_0^i|$ aber nicht mit $\langle\varphi_0^j|$. Somit folgt

$$\begin{aligned}\langle\varphi_0^i|\left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_n^j\rangle &= -\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle + \sum_{m=1}^{n} U_{mj}\langle\varphi_0^i|\varphi_{n-m}^j\rangle \\ &= (U_{0i} - U_{0j})\,\langle\varphi_0^i|\varphi_n^j\rangle \end{aligned} \tag{VIII.14}$$

und weiter

$$\langle\varphi_0^i|\varphi_n^j\rangle = \frac{\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}} - \sum_{m=1}^{n} U_{mj}\frac{\langle\varphi_0^i|\varphi_{n-m}^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}} \quad . \tag{VIII.15}$$

Multiplikation dieser Beziehung mit $|\varphi_0^i\rangle$, Summation über i und Beachtung von

$$|\varphi_n^j\rangle = \sum_i |\varphi_0^i\rangle\langle\varphi_0^i|\varphi_n^j\rangle = \sum_{i\neq j} |\varphi_0^i\rangle\langle\varphi_0^i|\varphi_n^j\rangle \tag{VIII.16}$$

liefert

$$|\varphi_n^j\rangle = \sum_{i\neq j}\left\{\frac{\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_{n-1}^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}} - \sum_{m=1}^{n} U_{mj}\frac{\langle\varphi_0^i|\varphi_{n-m}^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}}\right\}|\varphi_0^i\rangle \quad . \tag{VIII.17}$$

Da auf der rechten Seite nur Terme bis maximal der Ordnung $|\varphi_{n-1}^j\rangle$ auftreten, können die $|\varphi_n^j\rangle$ rekursiv berechnet werden.

Exemplarisch anwenden wollen wir diese Rekursion für die Berechnung der Korrektur 2. Ordnung des Energie-Eigenwertes. Wir übernehmen zunächst aus (VIII.10)

$$U_{2j} = \langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_1^j\rangle \tag{VIII.18}$$

und weiter aus (VIII.17)

$$|\varphi_1^j\rangle = \sum_{i\neq j}\left\{\frac{\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}} - 0\right\}|\varphi_0^i\rangle \tag{VIII.19}$$

und erhalten

$$U_{2j} = \sum_{i\neq j}\frac{\left|\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^i\rangle\right|^2}{U_{0j} - U_{0i}} \quad . \tag{VIII.20}$$

Abschließend zu diesem Abschnitt soll die Normierung der gestörten Zustände untersucht werden. Bereits beim Ansetzen der Potenzreihe für den gestörten Zustand

$$|\varphi^j\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n|\varphi_n^j\rangle \tag{VIII.21}$$

stellten wir fest, daß $|\varphi^j\rangle$ nicht normiert ist. Die Zustände nullter Ordnung wurden als normiert vorausgesetzt, also

$$\|\varphi_0^j\| = 1 \qquad \forall\ j \quad , \tag{VIII.22}$$

und außerdem sollte

$$\langle\varphi_n^j|\varphi_0^j\rangle = 0 \qquad \forall\ n > 0 \tag{VIII.23}$$

gelten. Wir betrachten jetzt Störungen bis zur zweiten Ordnung in den Zuständen. Dann gilt

$$|\varphi^j\rangle = |\varphi_0^j\rangle + \lambda|\varphi_1^j\rangle + \lambda^2|\varphi_2^j\rangle \quad . \tag{VIII.24}$$

Die Norm ebenfalls bis λ^2 betrachtet folgt zu

$$\begin{aligned} \|\varphi^j\|^2 = \langle\varphi^j|\varphi^j\rangle &= \langle\varphi_0^j|\varphi_0^j\rangle + \lambda\langle\varphi_0^j|\varphi_1^j\rangle \\ &+ \lambda\langle\varphi_1^j|\varphi_0^j\rangle + \lambda^2\langle\varphi_1^j|\varphi_1^j\rangle \\ &+ \lambda^2\langle\varphi_0^j|\varphi_2^j\rangle + \lambda^2\langle\varphi_2^j|\varphi_0^j\rangle \end{aligned} \tag{VIII.25}$$

bzw.

$$\|\varphi^j\|^2 = 1 + \lambda^2\|\varphi_1^j\|^2 \quad . \tag{VIII.26}$$

Offensichtlich ist $\|\varphi^j\|^2 \neq 1$ und eine ***Renormierung*** ist erforderlich. Wir führen die Renormierungskonstante Z ein durch

$$Z = \|\varphi^j\|^{-2} = \frac{1}{\langle\varphi^j|\varphi^j\rangle} \quad . \tag{VIII.27}$$

Den renormierten Eigenzustand nennen wir $|\overline{\varphi}^j\rangle$ und es gilt

$$|\overline{\varphi}^j\rangle = \sqrt{Z}|\varphi^j\rangle \qquad , \qquad \|\overline{\varphi}^j\| = 1 \quad . \tag{VIII.28}$$

Die Renormierungskonstante soll nun bis zur 2. Ordnung in λ genauer ausgewertet werden. Zunächst gilt wegen

$$|\varphi_1^j\rangle = \sum_{i\neq j} \frac{\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}}|\varphi_0^i\rangle \tag{VIII.29}$$

die Gleichung

$$\begin{aligned} \langle\varphi_1^j|\varphi_1^j\rangle &= \sum_{i\neq j}\sum_{i'\neq j} \frac{\langle\varphi_0^{i'}|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle^*}{U_{0j} - U_{0i'}} \frac{\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle}{U_{0j} - U_{0i}} \langle\varphi_0^{i'}|\varphi_0^i\rangle \\ &= \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle|^2}{(U_{0j} - U_{0i})^2} \end{aligned} \tag{VIII.30}$$

bzw.

$$\langle\varphi^j|\varphi^j\rangle = 1 + \lambda^2 \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle|^2}{(U_{0j} - U_{0i})^2} = \frac{1}{Z} \quad . \tag{VIII.31}$$

Für angenommene kleine λ kann approximiert werden

$$Z = \frac{1}{1 + \lambda^2 \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^i|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle|^2}{(U_{0j} - U_{0i})^2}} \approx 1 - \lambda^2 \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle|^2}{(U_{0j} - U_{0i})^2} \quad . \tag{VIII.32}$$

Die rechte Seite kann aber auch ausgedrückt werden in der Form $\partial U_j/\partial U_{0j}$, da

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_j}{\partial U_{0j}} &= \frac{\partial}{\partial U_{0j}} \left\{ U_{0j} + \lambda\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^j\rangle + \lambda^2 \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^i\rangle|^2}{U_{0j} - U_{0i}} \right\} \\ &= 1 - \lambda^2 \sum_{i\neq j} \frac{|\langle\varphi_0^j|\hat{H}_1|\varphi_0^i\rangle|^2}{(U_{0j} - U_{0i})^2} \quad . \end{aligned} \tag{VIII.33}$$

Folglich gilt für die Renormierungskonstante

$$Z = \frac{\partial U_j}{\partial U_{0j}} \quad . \tag{VIII.34}$$

Ohne Beweis geben wir an, daß dieses Ergebnis sogar für beliebige Ordnungen der Störungsentwicklung gilt.

2. Entartete Energie-Eigenwerte in nullter Ordnung

   Wir untersuchen nun den Fall der R-fachen Entartung des Eigenwertes U_{0j}. Die gestörten Eigenwerte U_j brauchen dabei keinerlei Entartung zu zeigen. Aber zunächst gilt

$$\hat{H}_0|\varphi_0^{jr}\rangle = U_{0j}|\varphi_0^{jr}\rangle \qquad ,r = 1,\ldots,R \tag{VIII.35}$$

   mit

$$\langle\varphi_0^{j'r'}|\varphi_0^{jr}\rangle = \delta_{jj'}\delta_{rr'} \quad . \tag{VIII.36}$$

   Die $\left\{|\varphi_0^{jr}\rangle,\ r = 1,\ldots,R\right\}$ spannen den Eigenraum von U_{0j} auf. Nun wissen wir allerdings aus Abschnitt V.2.3, daß eine Basis im Eigenraum nicht eindeutig bestimmt ist. Wenn $\left\{|\varphi_0^{jr}\rangle,\ r = 1,\ldots,R\right\}$ eine Orthonormalbasis im Eigenraum zu U_{0j} darstellt, ist jede aus einer unitären Transformation hervorgehende Basis $\left\{|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle,\ r = 1,\ldots,R\right\}$ ebenfalls wieder eine Orthonormalbasis des Eigenraumes und es gilt

$$|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle = \sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle \quad , \tag{VIII.37}$$

   wobei die $c^{jr'r}$ die Koeffizienten der unitären Transformationsmatrix darstellen. Welche $|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle$ die geeignetsten sind, werden wir anschließend ermitteln. Weiterhin ist zu bemerken, daß es im Entartungsfall nicht mehr so leicht möglich ist, geschlossene Formeln für eine beliebige Ordnung anzugeben. Wir betrachten deshalb zunächst nur die 1. Ordnung. Wenn in 1. Ordnung die Entartung aufgehoben ist, geht es weiter wie im nichtentarteten Fall. Die Überlegungen legen folgenden Ansatz nahe

$$\begin{aligned} U_{jr} &= U_{0j} + \lambda U_{1jr} + \cdots && \text{(VIII.38)}\\ |\varphi^{jr}\rangle &= |\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle + \lambda|\varphi_1^{jr}\rangle + \cdots \\ &= \sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle + \lambda|\varphi_1^{jr}\rangle + \cdots && \text{(VIII.39)} \end{aligned}$$

   Mit diesen Reihen gehen wir in das allgemeine Eigenwertproblem

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1\right)|\varphi^{jr}\rangle = U_{jr}|\varphi^{jr}\rangle \tag{VIII.40}$$

   ein und erhalten aus dem Koeffizientenvergleich bis zur 1. Ordnung

$$\lambda^0: \qquad \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)\sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle = |null\rangle \tag{VIII.41}$$

$$\lambda^1: \qquad \left(\hat{H}_0 - U_{0j}\hat{I}\right)|\varphi_1^{jr}\rangle = -\hat{H}_1\sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle + U_{1jr}\sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle \tag{VIII.42}$$

   Multiplikation mit $\langle\varphi_0^{jr''}|$ bringt die linken Seiten zum Verschwinden. Insbesondere für die 1. Ordnung erhalten wir jetzt

$$\lambda^1: \quad \sum_{r'=1}^{R}\left\{\langle\varphi_0^{jr''}|\hat{H}_1|\varphi_0^{jr'}\rangle - U_{1jr}\delta_{r''r'}\right\}c^{jr'r} = 0 \quad . \tag{VIII.43}$$

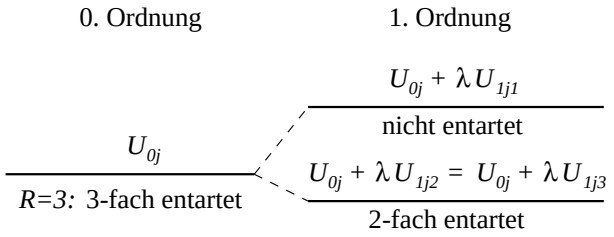
   Es handelt sich um ein lineares Gleichungssystem für die $c^{jr'r}$. Die Lösbarkeitsbedingung (Säkulargleichung) liefert die U_{1jr}. Mit den $c^{jr'r}$ ist dann auch die bevorzugte Orthonormalbasis $\left\{|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle\right\}$

des Eigenraumes bekannt, die $\hat{H}_1$ diagonalisiert. Die Freiheit der Wahl einer Orthonormalbasis im Eigenraum ist also offensichtlich genutzt worden, um die Darstellung von $\hat{H}_1$ in die Spektraldarstellung zu transformieren. Die ***Säkulargleichung***

$$\det\left\{\langle\varphi_0^{jr''}|\hat{H}_1|\varphi_0^{jr'}\rangle - U_{1jr}\delta_{r''r'}\right\} = 0 \tag{VIII.44}$$

liefert R Lösungen für die Energiekorrekturen erster Ordnung U_{1jr}. Tatsächlich verschiedene U_{1jr} heben damit die entsprechende Entartung von U_{0j} auf.

Beispiel:



Es folgen die Energie-Eigenwerte bis zur 1. Ordnung

$$U_{jr} = U_{0j} + \lambda U_{1jr} \quad . \tag{VIII.45}$$

Für jeden Wert U_{1jr} lassen sich aus dem oben angegebenen linearen Gleichungssystem die unitären Transformationskoeffizienten $c^{jrr'}$ berechnen. Damit ist auch die im Eigenraum von U_{0j} transformierte Orthonormalbasis

$$|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle = \sum_{r'=1}^{R} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle \tag{VIII.46}$$

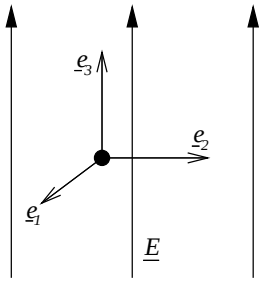
bekannt. Ist die Entartung in 1. Ordnung vollständig aufgehoben, ist weiter vorzugehen, wie im nichtentarteten Fall. Sind gewisse bis zur 1. Ordnung korrigierte Energieniveaus weiterhin entartet, ist für diese das Verfahren zu wiederholen.

Bemerkungen:

1. Die Rayleigh-Schrödinger-Methode wird nur selten über die 2. Ordnung hinaus angewendet, da die Formeln zunehmend unhandlicher werden. Praktisch ist die Methode nur für wirklich kleine Störungen $\lambda\hat{H}_1$ geeignet.
2. Grundsätzlich muß $\lambda\hat{H}_1$ nicht klein sein. Hauptsache, die Reihenentwicklungen konvergieren.
3. Es gibt andere Methoden, die der Rayleigh-Schrödinger-Methode ähnlich sind und jeweils ihre eigenen Vorzüge haben. Beispiele sind die Wigner-Brillouin-Methode, die Resolventen-Methode u. a.

Anwendungsbeispiel: Linearer Stark-Effekt

- H-Atom im äußeren elektrischen Feld



$\underline{E} = E_0 \underline{e}_3$

Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes verschieben sich die Energieeigenwerte des H-Atoms.

- Aufstellen von $\lambda \hat{H}_1$

  Betrachtet wird das Ruhesystem des Protons. Die Kraft des äußeren elektrischen Feldes auf das Elektron ist dann

$$\underline{K} = q\underline{E} = -e\underline{E} = -eE_0\underline{e}_3 \qquad (e > 0) \quad . \tag{VIII.47}$$

  Über

$$\underline{K} = -\partial_{\underline{x}} \left(\lambda \hat{H}_1 \right) \tag{VIII.48}$$

  folgt

$$\lambda \hat{H}_1 = eE_0 x_3 \quad . \tag{VIII.49}$$

  Wir setzen nun

$$\lambda = eE_0 \qquad , \qquad \hat{H}_1 = \hat{x}_3 \quad . \tag{VIII.50}$$

- Grundzustand ($j = 1$)

  – 0. Ordnung: $U_{01} = -\frac{\mu c^2}{2} \frac{\alpha^2}{1^2}$, nicht entartet (ohne Spin)

$$l = 0 \qquad , \qquad m = 0$$

  – 1. Ordnung: $U_{11} = \langle \varphi_0^1 | \hat{H}_1 | \varphi_0^1 \rangle$

    Übergang zur Ortsdarstellung

$$\langle \varphi_0^1 | \hat{H}_1 | \varphi_0^1 \rangle = \int dV' \int dV \langle \varphi_0^1 | \underline{x}' \rangle \langle \underline{x}' | \hat{H}_1 | \underline{x} \rangle \langle \underline{x} | \varphi_0^1 \rangle \tag{VIII.51}$$

$$\begin{aligned} \langle \underline{x}' | \hat{H}_1 | \underline{x} \rangle &= x_3 \langle \underline{x}' | \underline{x} \rangle = x_3 \delta(\underline{x}' - \underline{x}) \\ &= x_3 \delta(x_1' - x_1) \delta(x_2' - x_2) \delta(x_3' - x_3) \end{aligned} \tag{VIII.52}$$

$$\langle \varphi_0^1 | \hat{H}_1 | \varphi_0^1 \rangle = \int dV \varphi_0^{1*}(\underline{x}) x_3 \varphi_0^1(\underline{x}) \tag{VIII.53}$$

    Erinnerung: $\varphi^{jlm}(\underline{x}) = R_{jl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ (vgl. Abschnitt IV.8.3)

$$\begin{aligned} j &: \text{Hauptquantenzahl} \\ l &: \text{Drehimpulsquantenzahl} \\ m &: \text{magnetische Quantenzahl} \end{aligned}$$

$$\varphi_0^1(\underline{x}) \equiv \varphi^{100}(\underline{x}) = R_{10}(r) Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \frac{-2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{VIII.54}$$

$$U_{11} = \frac{4}{a_0^3} \frac{1}{4\pi} \int e^{-\frac{2r}{a_0}} r \cos\vartheta r^2 \sin\vartheta \, dr d\vartheta d\varphi = 0 \tag{VIII.55}$$

wegen

$$\int_0^\pi \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = 0 \tag{VIII.56}$$

- Erster angeregter Zustand ($j = 2$)
  - 0. Ordnung: $U_{02} = \frac{1}{4}U_{01}$, 4-fach entartet (ohne Spin)
    Zählung:

$$\begin{aligned} r = 1 &\;\widehat{=}\; \{l = 0,\ m = 0\} \quad ; \\ r = 2 &\;\widehat{=}\; \{l = 1,\ m = 0\} \quad ; \\ r = 3 &\;\widehat{=}\; \{l = 1,\ m = +1\} \quad ; \\ r = 4 &\;\widehat{=}\; \{l = 1,\ m = -1\} \end{aligned}$$

  - 1. Ordnung: $\det\left\{\langle\varphi_0^{2r''}|\hat{H}_1|\varphi_0^{2r'}\rangle - U_{12r}\delta_{r''r'}\right\} = 0$
    Abkürzung: $\sigma_{r''r'} = \langle\varphi_0^{2r''}|\hat{H}_1|\varphi_0^{2r'}\rangle$

Erinnerung:

$$\varphi_0^{21}(\underline{x}) \equiv \varphi^{200}(\underline{x}) = R_{20}(r)Y_0^0(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2a_0}^3}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{VIII.57}$$

$$\varphi_0^{22}(\underline{x}) \equiv \varphi^{210}(\underline{x}) = R_{21}(r)Y_1^0(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{2a_0}^3}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta \tag{VIII.58}$$

$$\varphi_0^{23}(\underline{x}) \equiv \varphi^{211}(\underline{x}) = R_{21}(r)Y_1^1(\vartheta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{2a_0}^3}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\right)\sin\vartheta e^{i\varphi} \tag{VIII.59}$$

$$\varphi_0^{24}(\underline{x}) \equiv \varphi^{21-1}(\underline{x}) = R_{21}(r)Y_1^{-1}(\vartheta,\varphi) = \left(\varphi_0^{23}\right)^* \tag{VIII.60}$$

Die Mehrzahl der σ's verschwindet:

$$\sigma_{11} = \langle\varphi_0^{21}|\hat{H}_1|\varphi_0^{21}\rangle \propto \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cos\vartheta = 0 \tag{VIII.61}$$

$$\sigma_{22} = \langle\varphi_0^{22}|\hat{H}_1|\varphi_0^{22}\rangle \propto \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cos^3\vartheta = 0 \tag{VIII.62}$$

$$\sigma_{33} = \langle\varphi_0^{23}|\hat{H}_1|\varphi_0^{23}\rangle \propto \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \sin^2\vartheta\cos\vartheta = 0 \tag{VIII.63}$$

$$\sigma_{44} = \langle\varphi_0^{24}|\hat{H}_1|\varphi_0^{24}\rangle = 0 \tag{VIII.64}$$

$$\sigma_{13} = \langle\varphi_0^{21}|\hat{H}_1|\varphi_0^{23}\rangle \propto \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{i\varphi} = 0 \tag{VIII.65}$$

$$\sigma_{14} = \langle\varphi_0^{21}|\hat{H}_1|\varphi_0^{24}\rangle \propto \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-i\varphi} = 0 \tag{VIII.66}$$

$$\sigma_{23} = \langle\varphi_0^{22}|\hat{H}_1|\varphi_0^{23}\rangle \quad \propto \quad \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{+i\varphi} = 0 \tag{VIII.67}$$

$$\sigma_{24} = \langle\varphi_0^{22}|\hat{H}_1|\varphi_0^{24}\rangle \quad \propto \quad \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-i\varphi} = 0 \tag{VIII.68}$$

$$\sigma_{34} = \langle\varphi_0^{23}|\hat{H}_1|\varphi_0^{24}\rangle \quad \propto \quad \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-2i\varphi} = 0 \tag{VIII.69}$$

Wegen der Hermitizität von $\hat{H}_1$ folgt

$$\sigma_{31} = \sigma_{41} = \sigma_{32} = \sigma_{42} = \sigma_{43} = 0 \quad . \tag{VIII.70}$$

Nicht verschwindend ist nur das Element σ_{12} bzw. σ_{21}:

$$\begin{aligned}
\sigma_{12} = \langle\varphi_0^{21}|\hat{H}_1|\varphi_0^{22}\rangle &= \frac{1}{a_0^3}\frac{1}{8}\frac{1}{4\pi}\int\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{a_0}}r\cos^2\vartheta\, r^2\, dr\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \\
&= a_0\frac{1}{8}\frac{2\pi}{4\pi}\underbrace{\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\left(\frac{r}{a_0}\right)^4 e^{-\frac{r}{a_0}}d\frac{r}{a_0}}_{II}\underbrace{\int_0^{\pi}\cos^2\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta}_{I}
\end{aligned}$$

$$I: \quad \int_0^{\pi}\cos^2\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta = -\int\cos^2\vartheta\, d(\cos\vartheta) = -\left.\frac{\cos^3\vartheta}{3}\right|_0^{\pi} = -\frac{1}{3}(-1-1) = \frac{2}{3}$$

$$II: \quad \int_0^{\infty} r^n e^{-\beta r}\, dr = (-1)^n\frac{d^n}{d\beta^n}\int_0^{\infty}e^{-\beta r}\, dr = (-1)^n\frac{d^n}{d\beta^n}\frac{1}{\beta} = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

$$\sigma_{12} = \langle\varphi_0^{21}|\hat{H}_1|\varphi_0^{22}\rangle = a_0\frac{1}{16}\frac{2}{3}(2\cdot 4! - 5!) = a_0\frac{48-120}{24} = -3a_0 \tag{VIII.71}$$

$$\sigma_{21} = \sigma_{12}^* = -3a_0 \tag{VIII.72}$$

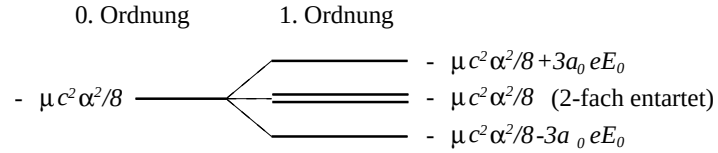
Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} -U_{12r} & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & -U_{12r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -U_{12r} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -U_{12r} \end{vmatrix} = \left(U_{12r}^2 - 9a_0^2\right)U_{12r}^2 = 0 \tag{VIII.73}$$

Folglich:

$$U_{121} = -3a_0 \quad , \quad U_{122} = 3a_0 \quad , \quad U_{123} = 0 \quad , \quad U_{124} = 0 \tag{VIII.74}$$

Die Entartung wird teilweise aufgehoben:



Korrespondierende Eigenfunktionen $|\tilde{\varphi}_0^{jr}\rangle = \sum_{r'} c^{jr'r}|\varphi_0^{jr'}\rangle$:

$$\sum_{r'=1}^{4}\left(\sigma_{r''r'} - U_{1jr}\delta_{r''r'}\right)c^{jr'r} = 0 \qquad (j=2) \tag{VIII.75}$$

$r = 1$:

$$U_{121} = -3a_0 \qquad \begin{pmatrix} 3a_0 & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & 3a_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3a_0 \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} c^{211} \\ c^{221} \\ c^{231} \\ c^{241} \end{pmatrix}}_{\equiv \underline{c}_1} = 0 \tag{VIII.76}$$

$$\curvearrowright \qquad \underline{c}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{VIII.77}$$

$$\curvearrowright \qquad |\tilde{\varphi}_0^{21}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\varphi_0^{21}\rangle + |\varphi_0^{22}\rangle \right\} \tag{VIII.78}$$

$r = 2$:

$$U_{122} = +3a_0 \qquad \begin{pmatrix} -3a_0 & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & -3a_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3a_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3a_0 \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} c^{212} \\ c^{222} \\ c^{232} \\ c^{242} \end{pmatrix}}_{\equiv \underline{c}_2} = 0 \tag{VIII.79}$$

$$\curvearrowright \qquad \underline{c}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{VIII.80}$$

$$\curvearrowright \qquad |\tilde{\varphi}_0^{22}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |\varphi_0^{21}\rangle - |\varphi_0^{22}\rangle \right\} \tag{VIII.81}$$

$r = 3$:

$$U_{123} = 0 \qquad \begin{pmatrix} 0 & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} c^{213} \\ c^{223} \\ c^{233} \\ c^{243} \end{pmatrix}}_{\equiv \underline{c}_3} = 0 \tag{VIII.82}$$

$$\curvearrowright \qquad \underline{c}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{VIII.83}$$

$$\curvearrowright \qquad |\tilde{\varphi}_0^{23}\rangle = |\varphi_0^{23}\rangle \tag{VIII.84}$$

$r = 4$ analog:

$$\underline{c}_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{VIII.85}$$

$$\curvearrowright \qquad |\tilde{\varphi}_0^{24}\rangle = |\varphi_0^{24}\rangle \tag{VIII.86}$$

Rückübersetzung in die ursprünglichen φ^{jlm}:

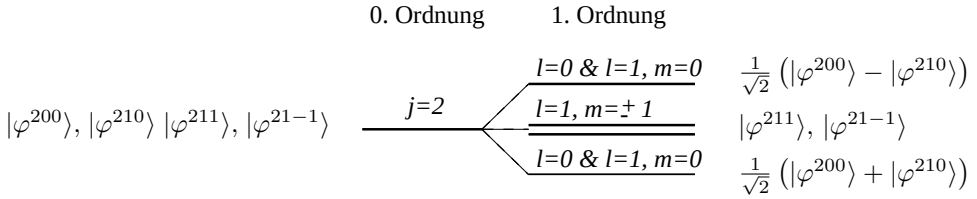
$$|\tilde{\varphi}_0^{21}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi^{200}\rangle + |\varphi^{210}\rangle\right\} \quad \text{(VIII.87)}$$

$$|\tilde{\varphi}_0^{22}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi^{200}\rangle - |\varphi^{210}\rangle\right\} \quad \text{(VIII.88)}$$

$$|\tilde{\varphi}_0^{23}\rangle = |\varphi^{211}\rangle \quad \text{(VIII.89)}$$

$$|\tilde{\varphi}_0^{24}\rangle = |\varphi^{21-1}\rangle \quad \text{(VIII.90)}$$

Energieniveaus mit den entsprechenden Zuständen:



1.2 Variationsverfahren

Wenn vom Hamiltonoperator $\hat{H}$ des quantenmechanischen Systems kein „Störanteil“ $\hat{H}_1$ in einfacher Weise abgespalten werden kann, eignet sich ein Variationsverfahren i. a. besser zur näherungsweisen Lösung des Energieeigenwertproblems.

Zunächst betrachten wir den Grundzustand des Systems mit der Energie U_{min}.

Satz:

Für einen beliebigen normierten Vektor $|\chi\rangle$ des Hilbertraumes gilt

$$\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle \geq U_{min} \quad . \quad \text{(VIII.91)}$$

Beweis:

$|\varphi^j\rangle$ seien die Eigenvektoren von $\hat{H}$. Es gilt

$$\hat{H}|\varphi^j\rangle = U_j|\varphi^j\rangle \quad . \quad \text{(VIII.92)}$$

Die Gesammtheit der $\left\{|\varphi^j\rangle\right\}$ bildet eine Orthonormalbasis. Die Spektraldarstellung von $\hat{H}$ lautet dann

$$\hat{H} = \sum\!\!\!\!\!\!\int U_j|\varphi^j\rangle\langle\varphi^j| \quad . \quad \text{(VIII.93)}$$

Die Darstellung von $|\chi\rangle$ lautet

$$|\chi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int |\varphi^j\rangle\langle\varphi^j|\chi\rangle \quad . \quad \text{(VIII.94)}$$

Es folgt

$$1 = \langle\chi|\chi\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\int |\langle\chi|\varphi^j\rangle|^2 \quad \text{(VIII.95)}$$

weiter gilt

$$\hat{H}|\chi\rangle = \sum_j \langle\varphi^j|\chi\rangle \hat{H}|\varphi^j\rangle \tag{VIII.96}$$

$$= \sum_j \langle\varphi^j|\chi\rangle U_j|\varphi^j\rangle \tag{VIII.97}$$

$$\langle\chi|\hat{H}|\chi\rangle = \sum_j \sum_{j'} \langle\chi|\varphi^{j'}\rangle\langle\varphi^j|\chi\rangle U_j \underbrace{\langle\varphi^{j'}|\varphi^j\rangle}_{=\delta(j,j')} \tag{VIII.98}$$

$$= \sum_j |\langle\chi|\varphi^j\rangle|^2 U_j \tag{VIII.99}$$

$$\geq \sum_j |\langle\chi|\varphi^j\rangle|^2 U_{min} = U_{min} \qquad q.e.d. \tag{VIII.100}$$

Auf diesen Satz wird ein Variationsverfahren aufgebaut. Der Zustandsvektor des Grundzustandes wird geschätzt, wobei in der Schätzung freie Parameter α_i enthalten sind, also

$$|\chi, \alpha_1, \ldots, \alpha_i, \ldots\rangle \quad . \tag{VIII.101}$$

Diese freien Parameter werden so bestimmt, daß

$$\langle\chi, \alpha_i|\hat{H}|\chi, \alpha_i\rangle = \text{minimal} \tag{VIII.102}$$

wird. Notwendige Bedingung dafür ist, daß

$$\partial_{\alpha_k}\langle\chi, \alpha_i|\hat{H}|\chi, \alpha_i\rangle = 0 \quad . \tag{VIII.103}$$

Das so gewonnene $|\chi\rangle$ ist dann näherungsweise der Grundzustand

$$|\chi\rangle \approx |\varphi^{\text{Grundzustand}}\rangle \quad . \tag{VIII.104}$$

Ein spezielles Verfahren ist das ***Ritzsche Variationsverfahren***. Hier wird der lineare Ansatz

$$|\chi, \alpha_i\rangle = \sum_{k=1}^{q} \alpha_k |\Psi_k\rangle \tag{VIII.105}$$

mit vorgegebenen $|\Psi_k\rangle$ gemacht. Die notwendige Bedingung für ein Minimum führt auf ein lineares Gleichungssystem für die α_k, da $\langle\chi, \alpha_i|\hat{H}|\chi, \alpha_i\rangle$ eine Bilinearform darstellt.

Anwendung:

Berechnung der Energie des Grundzustandes des H-Atoms

$$\hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\hat{r}} \tag{VIII.106}$$

Übergang zur Ortsdarstellung:

$$F(\alpha_i) \equiv \langle\chi, \alpha_i|\hat{H}|\chi, \alpha_i\rangle = \int dV \int dV' \, \langle\chi, \alpha_i|\underline{x}\rangle\langle\underline{x}\hat{H}\underline{x}'\rangle\langle\underline{x}'|\chi, \alpha_i\rangle \tag{VIII.107}$$

$$= \int dV \, \chi^*(\underline{x}, \alpha_i)\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_{\underline{x}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right)\chi(\underline{x}, \alpha_i) \tag{VIII.108}$$

mit

$$\partial^2_{\underline{x}} = \frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r + \frac{1}{r^2}\Lambda \tag{VIII.109}$$

Annahme: Der Grundzustand ist radialsymmetrisch

$$\curvearrowright \chi(\underline{x}, \alpha_i) = R(r, \alpha_i) Y \tag{VIII.110}$$

mit

$$\int Y^* Y \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \qquad , \qquad \Lambda Y = 0 \quad . \tag{VIII.111}$$

Es verbleibt

$$F(\alpha_i) = \int r \, dr \, R^*(r, \alpha_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\partial_r r^2 \partial_r - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \right) R(r, \alpha_i) \tag{VIII.112}$$

1. Ansatz

$$R = c \cdot e^{-\alpha r} \tag{VIII.113}$$

Berechnung der Normierungskonstanten aus

$$1 = \int_0^\infty R^2 r^2 \, dr = c^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r} = c^2 \frac{2}{(2\alpha)^3} \tag{VIII.114}$$

$$\begin{aligned}
\curvearrowright \quad R &= 2\sqrt{\alpha^3} e^{-\alpha r} && \text{(VIII.115)} \\
\partial_r r^2 \partial_r R &= -\alpha \partial_r r^2 R = -2\alpha r R + \alpha^2 r^2 R && \text{(VIII.116)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F(\alpha) &= 4\alpha^3 \int r^2 \, dr \, e^{-\alpha r} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}(-2\alpha r + \alpha^2 r^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r} && \text{(VIII.117)} \\
&= 8\alpha^4 \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^\infty r e^{-2\alpha r} \, dr \\
&\quad -4\alpha^5 \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r} \, dr && \text{(VIII.118)} \\
&\quad -4\alpha^3 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty r e^{-2\alpha r} \, dr \\
F(\alpha) &= 8\alpha^4 \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{4\alpha^2} - 4\alpha^5 \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{2!}{8\alpha^3} - 4\alpha^3 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4\alpha^2} && \text{(VIII.119)} \\
&= \frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha && \text{(VIII.120)} \\
\partial_\alpha F(\alpha) &= \frac{\hbar^2}{\mu}\alpha - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 0 && \text{(VIII.121)} \\
\alpha &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu}{\hbar^2} = \frac{1}{a_0} && \text{(VIII.122)} \\
\curvearrowright \quad U_{min} &= F(\frac{1}{a_0}) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu}{\hbar^2} \right)^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} && \text{(VIII.123)} \\
&= -\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 && \text{(VIII.124)}
\end{aligned}$$

Der Vergleich mit

$$U_j = -\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{j^2} \tag{VIII.125}$$

liefert exakte Übereinstimmung für $j = 1$.

2. Ansatz (zum Vergleich):

$$R = c \cdot e^{-\alpha^2 r^2} \tag{VIII.126}$$

Bereitstellung einiger Integrale:

$$\int_0^\infty e^{-\beta r^2}\, dr = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^\infty e^{-\beta r^2} d(\sqrt{\beta} r) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\beta^{-1/2} \tag{VIII.127}$$

$$\int_0^\infty r^2 e^{-\beta r^2}\, dr = -\frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^\infty e^{-\beta r^2}\, dr = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{1}{2}\beta^{-3/2} \tag{VIII.128}$$

$$\int_0^\infty r^4 e^{-\beta r^2}\, dr = -\frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^\infty r^2 e^{-\beta r^2}\, dr = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}\beta^{-5/2} \tag{VIII.129}$$

$$\int_0^\infty r\, e^{-\beta r^2}\, dr = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^\infty \sqrt{\beta} r e^{-\beta r^2} d(\sqrt{\beta} r) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_0^\infty r e^{-r^2} dr \tag{VIII.130}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty r e^{-r^2} dr \tag{VIII.131}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{1}{2\pi}\left\{\int_\infty^\infty e^{-x^2} dx\right\}^2 = \frac{1}{\beta}\frac{1}{2\pi}\pi = \frac{1}{2\beta} \tag{VIII.132}$$

Berechnung der Normierungskonstanten aus

$$1 = \int_0^\infty R^2 r^2\, dr = c^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha^2 r^2} = c^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{2}^3 \alpha^3} \tag{VIII.133}$$

$$1 = c^2 \frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^3} \tag{VIII.134}$$

$$R = \sqrt{\frac{8\sqrt{2}\alpha^3}{\sqrt{\pi}}} e^{-\alpha^2 r^2} \tag{VIII.135}$$

$$\partial_r R = -2\alpha^2 r R \tag{VIII.136}$$

$$\partial_r r^2 \partial_r R = -2\alpha^2 \partial_r r^3 R = -6\alpha^2 r^2 R - 2\alpha^2 r^3(-2\alpha^2 r R) \tag{VIII.137}$$

$$= -6\alpha^2 r^2 R + 4\alpha^4 r^4 R = (-6\alpha^2 r^2 + 4\alpha^4 r^4) R \tag{VIII.138}$$

$$F(\alpha) = \frac{8\sqrt{2}\alpha^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty r^2\, dr\, e^{-\alpha^2 r^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}(-6\alpha^2 + 4\alpha^4 r^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} \right) e^{-\alpha^2 r^2} \tag{VIII.139}$$

$$= \frac{48\sqrt{2}\alpha^5}{\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha^2 r^2} dr$$

$$-\frac{32\sqrt{2}\alpha^7}{\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha^2 r^2} dr \tag{VIII.140}$$

$$-\frac{8\sqrt{2}\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int_0^\infty r\, e^{-2\alpha^2 r^2} dr$$

$$= \frac{48\sqrt{2}\alpha^5}{\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\pi}{2}\frac{1}{2}(2\alpha^2)^{-3/2} - \frac{32\sqrt{2}\alpha^7}{\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\pi}{2}\frac{3}{4}(2\alpha^2)^{-5/2} \tag{VIII.141}$$

$$-\frac{8\sqrt{2}\alpha^3}{\sqrt{\pi}}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2\,2\alpha^2}$$

$$= \frac{48}{8}\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha^2 - \frac{96}{32}\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha^2 - \frac{8\sqrt{2}}{4}\frac{1}{\pi}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha \tag{VIII.142}$$

$$= 3\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha^2 - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\alpha \tag{VIII.143}$$

$$\partial_\alpha F(\alpha) = 6\frac{\hbar^2}{2\mu}\alpha - \frac{\sqrt{2}}{\pi}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 0 \tag{VIII.144}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu}{\hbar^2}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} = \frac{1}{a_0}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \tag{VIII.145}$$

$$U_{min} = F\left(\frac{1}{a_0}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}\right) \tag{VIII.146}$$

$$= 3\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{\mu^2}{\hbar^4}\frac{4\cdot 2}{9\pi} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{\mu}{\hbar^2}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \tag{VIII.147}$$

$$= \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{\mu}{\hbar^2}\left(\frac{4}{3\pi} - \frac{8}{3\pi}\right) \tag{VIII.148}$$

$$U_{min} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{\mu}{\hbar^2}\frac{4}{3\pi} \tag{VIII.149}$$

Beim exakten Minimalwert der Energie ist $4/3\pi$ durch $1/2$ zu ersetzen; der approximierte Wert unterscheidet sich nur recht wenig davon.

Das Variationsprinzip kann auch auf die Berechnung angeregter Zustände angewendet werden. Es ist dann sicherzustellen, daß der Ansatz für den angeregten Zustand auf dem Grundzustand senkrecht steht. Sei $|\chi_1\rangle$ der oben ermittelte normierte Grundzustand. $|\chi_2\rangle$ sei zunächst ein von $|\chi_1\rangle$ linear unabhängiger Ansatz für den angeregten Zustand, der jedoch i. a. nicht orthogonal zu $|\chi_1\rangle$ ist. Durch Anwendung des Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahrens kommt man jedoch leicht zu einem Orthogonalen $|\chi'_2\rangle$. Es ergibt sich

$$|\chi'_2\rangle = |\chi_2\rangle - \langle\chi_1|\chi_2\rangle|\chi_1\rangle \quad . \tag{VIII.150}$$

Wie man leicht sieht gilt

$$\langle \chi_1 | \chi'_2 \rangle = 0 \quad . \tag{VIII.151}$$

Nun ist $|\chi_2\rangle$ bzw. $|\chi'_2\rangle$ so zu bestimmen, daß

$$\langle \chi'_2 | \hat{H} | \chi'_2 \rangle = \text{minimal} \tag{VIII.152}$$

wird.

Das Verfahren läßt sich beliebig fortsetzen. Sei $|\chi_3\rangle$ zunächst ein von $|\chi_1\rangle$, $|\chi'_2\rangle$ linear unabhängiger Vektor. Nun sichert

$$|\chi'_3\rangle = |\chi_3\rangle - \langle \chi'_2 | \chi_3 \rangle |\chi'_2\rangle - \langle \chi_1 | \chi_3 \rangle |\chi_1\rangle \quad , \tag{VIII.153}$$

daß $|\chi'_3\rangle$ sowohl orthogonal zu $|\chi_1\rangle$ als auch zu $|\chi'_2\rangle$ ist. Jetzt ist

$$\langle \chi'_3 | \hat{H} | \chi'_3 \rangle = \text{minimal} \tag{VIII.154}$$

zu erreichen usw.

2 Zeitabhängige Störungstheorie

2.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Wir betrachten nun quantenmechanische Systeme, die durch einen Hamiltonoperator von der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \tag{VIII.155}$$

beschrieben werden, wobei

$$\partial_t \hat{H}_0 = 0 \qquad , \qquad \partial_t \hat{H}_1 \neq 0 \tag{VIII.156}$$

gelte. Das ungestörte Problem sei gelöst, d. h. das Eigenwertproblem

$$\hat{H}_0 |\varphi_0^j\rangle = U_{0j} |\varphi_0^j\rangle \tag{VIII.157}$$

liefert die Eigenwerte U_{0j} und Eigenvektoren $|\varphi_0^j\rangle$, die als bekannt angenommen werden können.

Die zeitabhängige Störung $\hat{H}_1(t)$ kann etwa durch ein zeitlich veränderliches elektromagnetisches Feld hervorgerufen werden. Wir gehen davon aus, daß die Störung $\hat{H}_1(t)$ erst zur Zeit t_0 eingeschaltet wird; vorher wirke nur $\hat{H}_0$. Nach einer gewissen Zeit wird die Störung wieder abgeschaltet. Es ergibt sich nun folgendes Problem: Wenn bei $t \leq t_0$ das quantenmechanische System in einem Zustand $|\varphi_0^i\rangle$ vorliegt, dann verändert $\hat{H}_1(t)$ diesen Zustand; es kommt zur Zeitentwicklung des Systems. Nach Abschalten der Störung befindet sich das System i. a. in einem anderen Zustand. In diesem Abschnitt soll die Frage beantwortet werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit das System vom Zustand $|\varphi_0^i\rangle$ in einen Zustand $|\varphi_0^f\rangle$ übergeht, wenn zunächst eine Störung wirkt und dann eine Messung erfolgt.

$$\begin{array}{ccc} \hat{H}_0 & \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) & \hat{H}_0 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ |\varphi_0^i\rangle & \longrightarrow & |\varphi_0^f\rangle \\ & P_{if} = ? & \end{array}$$

Für die Behandlung dieses Problems ist das Dirac- oder Wechselwirkungsbild besonders geeignet (vgl. Abschnitt VII.3). Wir identifizieren die Operatoren und Zustände wie folgt:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_D^0 &= \hat{H}_S^0 \equiv \hat{H}_0 && \text{(VIII.158)}\\
\hat{H}_S^W &= \hat{H}_1 && \text{(VIII.159)}\\
\hat{H}_D^W &= \hat{U}^{0+}\hat{H}_S^W\hat{U}^0 = \hat{U}^{0+}\hat{H}_1\hat{U}^0 && \text{(VIII.160)}\\
\hat{U}^0 &= e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} && \text{(VIII.161)}\\
\hat{U}^W &= \hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H_D^W dt'} && \text{(VIII.162)}\\
|\Psi_D(t)\rangle &= \hat{U}^W(t,t_0)|\varphi_0^i\rangle && \text{(VIII.163)}
\end{aligned}$$

Nach Axiom Nr. 4 ist die Wahrscheinlichkeit zur Zeit t bei einer Messung den Zustand $|\varphi_0^f\rangle$ zu erhalten

$$P_{if} = |\langle\varphi_0^f|\Psi_D(t)\rangle|^2 \quad . \tag{VIII.164}$$

Daraus ergibt sich

$$P_{if} = |\langle\varphi_0^f|\hat{U}^W|\varphi_0^i\rangle|^2 \quad . \tag{VIII.165}$$

Die Aufgabe besteht offensichtlich in der Berechnung der Matrix-Elemente $\langle\varphi_0^f|\hat{U}^W|\varphi_0^i\rangle$. Zunächst erhalten wir

$$\langle\varphi_0^f|\hat{U}^W|\varphi_0^i\rangle = \langle\varphi_0^f|\hat{T}_D e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}_D^W dt'}|\varphi_0^i\rangle \quad . \tag{VIII.166}$$

Nun wird gefordert, daß die Störung $\hat{H}_1$ gegenüber $\hat{H}_0$ hinreichend schwach ist, so daß $\hat{U}^W$ bzw. die e-Funktion in eine Reihe entwickelt und nach endlich vielen Gliedern abgebrochen werden kann. Tatsächlich betrachten wir nur das erste Glied und beschränken uns somit ähnlich wie im Abschnitt VIII.1 auf Störungen 1. Ordnung. So sei die Approximation

$$\hat{U}^W(t,t_0) = \hat{I} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\hat{H}_D^W dt' \tag{VIII.167}$$

möglich mit der Konsequenz

$$\langle\varphi_0^f|\hat{U}^W|\varphi_0^i\rangle = -\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\langle\varphi_0^f|\hat{H}_D^W|\varphi_0^i\rangle dt' \quad . \tag{VIII.168}$$

Wir setzen $i \neq f$ voraus, damit der identische Operator keinen Beitrag leistet. Das Matrix-Element des Integranden ergibt sich nun zu

$$\begin{aligned}
\langle\varphi_0^f|\hat{H}_D^W|\varphi_0^i\rangle &= \langle\varphi_0^f|\hat{U}^{0+}\hat{H}_1\hat{U}^0|\varphi_0^i\rangle && \text{(VIII.169)}\\
&= \langle\varphi_0^f|e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0}\hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0}|\varphi_0^i\rangle && \text{(VIII.170)}\\
&= \langle\varphi_0^f|e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{U}_{0f}}\hat{H}_1 e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{U}_{0i}}|\varphi_0^i\rangle && \text{(VIII.171)}\\
&= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)(U_{0f}-U_{0i})}\langle\varphi_0^f|\hat{H}_1|\varphi_0^i\rangle && \text{(VIII.172)}
\end{aligned}$$

Unter Benutzung von

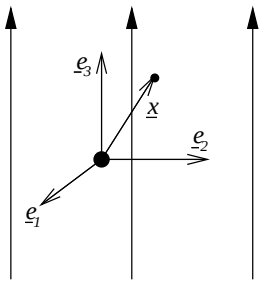
$$\omega_{fi} = \frac{1}{\hbar}(U_{0f} - U_{0i}) \tag{VIII.173}$$

folgt für die sogenannte Übergangswahrscheinlichkeit 1. Ordnung

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_{t0}^{t}\langle\varphi_0^f|\hat{H}_1(t')|\varphi_0^i\rangle e^{i\omega_{fi}(t'-t_0)}dt'\right|^2 \quad . \tag{VIII.174}$$

2.2 Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle

Als Anwendungsbeispiel der zeitabhängigen Störungstheorie betrachten wir den äußerst wichtigen Fall der Wechselwirkung eines quantenmechanischen Ein-Elektronen-Systems mit einer elektromagnetischen Welle. Ein derartiges quantenmechanisches System ist z. B. das Wasserstoffatom.



$\underline{E}, \underline{B} \propto e^{i(\underline{k}\underline{x}-\omega t)} + cc.$

(*cc.* meint „konjugiert komplex“)

Wir betrachten das Ruhesystem des Kerns. In nullter Ordnung sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen bekannt. Sie folgen aus dem ungestörten Problem

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m}\hat{\underline{p}}^2 + \hat{V} \quad . \tag{VIII.175}$$

Die Störung werde jetzt durch eine transversale elektromagnetische Welle verursacht. Sie wird dargestellt durch ihr Vektorpotential $\underline{A}$ und es gilt

$$\underline{B} = \partial_{\underline{x}} \times \underline{A} \qquad , \qquad \underline{E} = -\partial_t \underline{A} \qquad , \qquad \partial_{\underline{x}} \underline{A} = 0 \qquad \text{(Coulomb-Eichung)} \quad . \tag{VIII.176}$$

Ein skalares Potential, das ein longitudinales elektrisches Feld beschreiben würde, tritt nicht auf. Die Hamiltonfunktion dieses Systems lautet dann

$$H = \frac{1}{2m}\left(\underline{p} - q\underline{A}\right)^2 + \hat{V} \quad . \tag{VIII.177}$$

Für eine Elektron gilt $q = -e$ ($e > 0$). Das Potential $\hat{V}$ hat mit der Welle nichts zu tun. Für schwache Felder kann der quadratische Term ($\propto \underline{A}^2$) vernachläßigt werden und wir schreiben

$$H = \frac{\underline{p}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{q}{m}\underline{p}\underline{A} \quad . \tag{VIII.178}$$

Die Welle wird klassisch betrachtet, so daß sich aus der Hamiltonfunktion H der Hamiltonoperator $\hat{H}$ in der Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{q}{m}\hat{\underline{p}}\underline{A} \tag{VIII.179}$$

ergibt. So ist offensichtlich

$$\hat{H}_1(t) = -\frac{q}{m}\hat{\underline{p}}\underline{A}(t) \quad . \tag{VIII.180}$$

Für die Welle fordern wir lineare Polarisation mit dem Polarisationsvektor $\underline{n}$, so daß gilt

$$\underline{A}(t) = \underline{n}\left\{A_0 e^{i(\underline{k}\,\underline{x}-\omega t)} + A_0^* e^{-i(\underline{k}\,\underline{x}-\omega t)}\right\} \quad . \tag{VIII.181}$$

Aus der Eichgleichung folgt $\underline{n} \perp \underline{k}$. Da das Feld $\underline{A}$ am Ort des Elektrons interessiert, ist im weiteren für $\underline{x}$ der Ortsoperator $\hat{\underline{x}}$ zu benutzen.

Nach diesen Vorbereitungen wenden wir uns nun der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit P_{if}, verursacht durch die Einstrahlung der beschriebenen elektromagnetischen Welle zu. Zunächst gilt

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t \langle\varphi_0^f|\hat{H}_1(t')|\varphi_0^i\rangle e^{i\omega_{fi}t'}dt'\right|^2 \tag{VIII.182}$$

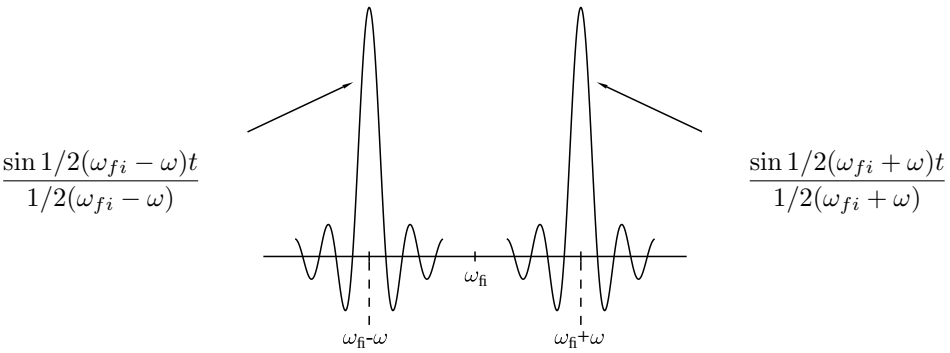
$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\int_0^t \left\{\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0 e^{i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle e^{-i\omega t'} + \langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0^* e^{i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle e^{i\omega t'}\right\} e^{i\omega_{fi}t'}dt'\right|^2 \tag{VIII.183}$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0 e^{i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\int_0^t e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}dt'\right. \tag{VIII.184}$$

$$\left. + \frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0^* e^{-i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}dt'\right|^2 \quad , \tag{VIII.185}$$

wobei o. B. d. A. $t_0 = 0$ gesetzt wurde. Die Zeitintegrale ergeben

$$\int_0^t e^{i(\omega_{fi}\mp\omega)t'}dt' = \frac{e^{i(\omega_{fi}\mp\omega)t}-1}{i(\omega_{fi}\mp\omega)} = e^{i\frac{\omega_{fi}\mp\omega}{2}t}\frac{\sin\frac{\omega_{fi}\mp\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}\mp\omega}{2}} \tag{VIII.186}$$



Die beiden Zeitintegrale sind stark lokalisiert und überlappen sich nur äußerst schwach. Der bei der Bildung des Betragsquadrates in P_{if} auftretende Produktterm aus beiden Zeitintegralen kann deshalb vernachlässigt werden. So verbleibt

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0 e^{i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\right|^2\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}}\right\}^2$$
$$+ \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0^* e^{-i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\right|^2\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}}\right\}^2 \quad . \tag{VIII.187}$$

Die beiden Anteile in der Übergangswahrscheinlichkeit haben eine unterschiedliche Bedeutung. Der erst Term

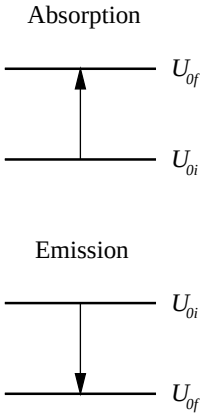
$$P_{if}^{abs} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0 e^{i\underline{k}\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\right|^2\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}}\right\}^2 \tag{VIII.188}$$

beschreibt einen Absorptionsprozeß. P_{if}^{abs} ist offenbar besonders groß, wenn die Wellenfrequenz $\omega = \omega_{fi} = \frac{U_{0f}-U_{0i}}{\hbar}$ erfüllt.

Aus $\omega > 0$ bzw. $\omega_{fi} > 0$ folgt $U_{0f} > U_{0i}$. Damit ist klar, daß es sich um einen Absorptionsprozeß handeln muß. Der zweite Term

$$P_{if}^{em} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{q}{m}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0^* e^{-i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle\right|^2 \left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}}\right\}^2 \tag{VIII.189}$$

beschreibt einen Emissionsprozeß. P_{if}^{em} wird maximal bei $\omega = -\omega_{fi} = \frac{U_{0i}-U_{0f}}{\hbar}$.



Hier gilt $\omega_{fi} < 0$, wodurch wiederum $\omega > 0$ erfüllt ist. Ein spontaner Emissionsprozeß wird durch diesen Term jedoch nicht beschrieben, sondern nur der durch die eingestrahlte Welle stimulierte Emissionsprozeß.

Ein nachdrückliches Argument für die Interpretation der beiden Terme liefert die in dieser Vorlesung nicht behandelte Quantenelektrodynamik. Innerhalb dieser wird auch das hier noch klassisch betrachtete Strahlungsfeld quantisiert. A_0 geht dann über in einen Vernichtungsoperator $\hat{A}_0$ für ein Photon und A_0^* entsprechend in einen Erzeugungsoperator $\hat{A}_0^+$.

Die weitere Aufgabe besteht nun darin, die Matrixelemente $\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0 e^{+i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle$ und $\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\underline{n}A_0^* e^{-i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}}|\varphi_0^i\rangle$ weiter zu vereinfachen. Zunächst kann A_0 bzw. A_0^* vor das Skalarprodukt gezogen werden, da es sich um konstante Faktoren handelt. Die Terme $e^{\pm i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}}$ werden in der sogenannten ***Dipol-Näherung*** berücksichtigt.

Dipolnäherung:

$\hat{\underline{x}}$ beschreibt den Ort des Elektrons. Damit ist $|\hat{\underline{x}}|$ in der Größenordnung der Atomausdehnung, also $|\hat{\underline{x}}| \sim 1\,\text{Å} = 10^{-10}\,\text{m}$. $\underline{k}$ beschreibt den Wellenzahlvektor der eingestrahlten Welle mit $|\underline{k}| = 2\pi/\lambda$. Betrachten wir den sichtbaren Spektralbereich, dann gilt die Größenordnung $\lambda \sim 500\,\text{nm} = 5 \cdot 10^{-7}\,\text{m}$. Somit gilt

$$\underline{k}\,\hat{\underline{x}} \sim 2\pi\frac{10^{-10}}{5\cdot 10^{-7}} \sim 10^{-3} \tag{VIII.190}$$

und es kann approximiert werden in der Form

$$e^{\pm i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}} = \hat{I} \pm i\underline{k}\,\hat{\underline{x}} \pm \ldots \tag{VIII.191}$$

Die „1“ beschreibt die elektrische Dipolstrahlung während „$i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}$“ die magnetische Dipolstrahlung oder die elektrische Quadrupolstrahlung ergibt. Wir beschränken uns hier auf die elektrische Dipolstrahlung und setzen

$$e^{\pm i\underline{k}\,\hat{\underline{x}}} \approx \hat{I} \quad . \tag{VIII.192}$$

Weiter auszuwerten ist das verbleibende Element $\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\,\underline{n}|\varphi_0^i\rangle$. Wir befinden uns im Dirac-Bild und benutzen deshalb

$$\hat{\underline{p}} = m\frac{d\hat{\underline{x}}}{dt} = m\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0, \hat{\underline{x}}] \quad . \tag{VIII.193}$$

Den Index „D“ zur Bezeichnung des Dirac-Bildes an $\hat{\underline{p}}$ und $\hat{\underline{x}}$ haben wir dabei unterdrückt; $\hat{H}_0$ ist sowieso in allen Bildern gleich. Damit folgt

$$\begin{aligned}
\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{p}}\,\underline{n}|\varphi_0^i\rangle &= m\frac{i}{\hbar}\underline{n}\langle\varphi_0^f|[\hat{H}_0, \hat{\underline{x}}]|\varphi_0^i\rangle & \text{(VIII.194)}\\
&= m\frac{i}{\hbar}\underline{n}\langle\varphi_0^f|\overset{\frown}{(\hat{H}_0\hat{\underline{x}} - \hat{\underline{x}}\hat{H}_0)}|\varphi_0^i\rangle & \text{(VIII.195)}\\
&= mi\frac{U_{0f}-U_{0i}}{\hbar}\underline{n}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{x}}|\varphi_0^i\rangle & \text{(VIII.196)}\\
&= mi\omega_{fi}\underline{n}\langle\varphi_0^f|\hat{\underline{x}}|\varphi_0^i\rangle \quad . & \text{(VIII.197)}
\end{aligned}$$

Nun wird das Dipol-Matrixelement

$$\underline{d}_{fi} = \langle \varphi_0^f | q\hat{\underline{x}} | \varphi_0^i \rangle \tag{VIII.198}$$

eingeführt. Diese Definition liegt nahe, denn in Ortsdarstellung folgt

$$\underline{d}_{fi} = \int dV \varphi_0^{f*}(\underline{x}) q \underline{x} \varphi_0^i(\underline{x}) \quad . \tag{VIII.199}$$

Man vergleiche dies mit der klassischen Definition des Dipolmomentes [1]. Somit ergibt sich

$$P_{if}^{abs} = \frac{\omega_{fi}^2}{\hbar^2} |A_0|^2 \left| \underline{n}\, \underline{d}_{fi} \right|^2 \left\{ \frac{\sin \frac{\omega_{fi}-\omega}{2} t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \right\}^2 \tag{VIII.200}$$

$$P_{if}^{em} = \frac{\omega_{fi}^2}{\hbar^2} |A_0|^2 \left| \underline{n}\, \underline{d}_{fi} \right|^2 \left\{ \frac{\sin \frac{\omega_{fi}+\omega}{2} t}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}} \right\}^2 \quad . \tag{VIII.201}$$

Die Amplitude $|A_0|^2$ wird im weiteren ersetzt durch die Strahlungsintensität $I(\omega)$ bei der Frequenz ω. $I(\omega)$ ist identisch mit dem Betrag des zeitgemittelten Poyntingvektors $|\overline{\underline{\pi}}(t)|$. Die Elektrodynamik liefert den Zusammenhang

$$\underline{\pi} = \underline{E} \times \underline{H} = \frac{1}{\mu_0} \underline{E} \times \underline{B} = -\frac{1}{\mu_0} \partial_t \underline{A} \times \left(\partial_{\underline{x}} \times \underline{A} \right) \quad , \tag{VIII.202}$$

woraus mit

$$\underline{A} = \underline{A}_0 e^{i(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t)} + \underline{A}_0^* e^{-i(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t)} \tag{VIII.203}$$

$$\underline{A} = 2\underline{n} |A_0| \cos(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \tag{VIII.204}$$

$$\partial_t \underline{A} = 2\omega \underline{n} |A_0| \sin(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \tag{VIII.205}$$

$$\partial_{\underline{x}} \times \underline{A} = -2\underline{k} \times \underline{n} |A_0| \sin(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \tag{VIII.206}$$

zunächst

$$\underline{\pi} = 4\frac{1}{\mu_0} \omega \underline{n} \times (\underline{k} \times \underline{n}) |A_0|^2 \sin(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \tag{VIII.207}$$

$$= 4\frac{1}{\mu_0} \omega \underline{k} |A_0|^2 \sin(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \tag{VIII.208}$$

folgt. Einarbeitung der Vakuum-Dispersionsrelation

$$k \equiv |\underline{k}| = \frac{\omega}{c} = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}\, \omega \tag{VIII.209}$$

ergibt

$$\underline{\pi} = 4\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \frac{\underline{k}}{k} \omega^2 |A_0|^2 \sin(\underline{k}\,\underline{x} - \omega t + \varphi) \quad , \tag{VIII.210}$$

woraus durch zeitliche Mittelung

$$\overline{\underline{\pi}}(t) = 4\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \frac{\underline{k}}{k} \omega^2 |A_0|^2 \frac{1}{2} \tag{VIII.211}$$

folgt. Wir erhalten

$$I(\omega) = 2\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \omega^2 |A_0|^2 \quad . \tag{VIII.212}$$

[1] z. B. im Skript „Klassische Feldtheorie“, Gleichung IV.15

Umstellen nach $|A_0|^2$ und einsetzen in die Übergangswahrscheinlichkeit liefert

$$P_{if}^{abs} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\frac{1}{\hbar^2}\frac{\omega_{fi}^2}{\omega^2}\left|\underline{n}\,\underline{d}_{fi}\right|^2 I(\omega)\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}}\right\}^2 \tag{VIII.213}$$

$$P_{if}^{em} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\frac{1}{\hbar^2}\frac{\omega_{fi}^2}{\omega^2}\left|\underline{n}\,\underline{d}_{fi}\right|^2 I(\omega)\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}+\omega}{2}}\right\}^2 \quad . \tag{VIII.214}$$

2.3 Fermi's Goldene Regel

Wir diskutieren nun die Zeit- und Frequenzabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten P_{if}^{abs} bzw. P_{if}^{em}. Die Formeln werden nur für P_{if}^{abs} aufgeschrieben. Durch die Ersetzung $\omega \to -\omega$ folgt P_{if}^{em}.

Das Verhalten des zeitabhängigen Terms ist sehr selektiv. Er wird sogar δ-artig, denn eine Darstellung der δ-Funktion hat die Form

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\sin\frac{x}{\varepsilon}}{\frac{x}{\varepsilon}}\right)^2 \quad . \tag{VIII.215}$$

Somit folgt mit $\varepsilon = \frac{2}{t}$

$$\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}}\right\}^2 = 2t\frac{t}{2}\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t}\right\}^2 \tag{VIII.216}$$

$$= 2t\frac{1}{\varepsilon}\left\{\frac{\sin\frac{\omega_{fi}-\omega}{\varepsilon}}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{\varepsilon}}\right\}^2 \tag{VIII.217}$$

$$\underset{\frac{t}{2}=\frac{1}{\varepsilon}\to\infty}{\longrightarrow} 2t\pi\delta(\omega_{fi}-\omega) \quad . \tag{VIII.218}$$

Folglich kommt es zu einem Übergang $i \to f$ nur, wenn $\omega_{fi} \approx \omega$ erfüllt ist. Es ist dann von Vorteil, die Übergangsrate dP_{if}^{abs}/dt einzuführen, und man erhält FermiŽs Goldene Regel

$$\frac{dP_{if}^{abs}}{dt} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\frac{\pi}{\hbar^2}\left|\underline{n}\,\underline{d}_{fi}\right|^2 I(\omega_{fi})\delta(\omega_{fi}-\omega) \quad . \tag{VIII.219}$$

2.4 Auswahlregeln

Das in FermiŽs Goldener Regel auftretende Dipol-Matrixelement

$$\underline{d}_{fi} = \langle \varphi_0^f | q\underline{\hat{x}} | \varphi_0^i \rangle \equiv q\underline{\xi} \tag{VIII.220}$$

kann für bestimmte Kombinationen von Ausgangs- und Endzuständen (i bzw. f) verschwinden. Dann gibt es derartige Übergänge nicht. Die erlaubten Übergänge, d. h. die Übergänge mit nichtverschwindendem Dipolmatrixelement bezeichnet man als ausgewählt. Sie folgen bestimmten Auswahlregeln. Einige Auswahlregeln sollen für das Wasserstoffatom abgeleitet werden.

$$\text{Anfangszustand } |\varphi_0^i\rangle \;\;\widehat{=}\;\; \text{Quantenzahlen } n_i,\ l_i,\ m_i \tag{VIII.221}$$

$$\text{Endzustand } |\varphi_0^f\rangle \;\;\widehat{=}\;\; \text{Quantenzahlen } n_f,\ l_f,\ m_f \tag{VIII.222}$$

In Ortsdarstellung ergibt sich nun

$$\underline{\xi} \equiv \langle \varphi_0^f | \underline{\hat{x}} | \varphi_0^i \rangle = \int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi\, R^*_{n_f l_f} Y^{m_f *}_{l_f}\, \underline{x}\, R_{n_i l_i} Y^{m_i}_{l_i} \quad . \tag{VIII.223}$$

Mit

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} r\sin\vartheta\cos\varphi \\ r\sin\vartheta\sin\varphi \\ r\cos\vartheta \end{pmatrix} \tag{VIII.224}$$

und den Ausdrücken für Y_l^m aus (IV.272) folgt

$$\underline{\xi} = \underbrace{\int_0^\infty R_{n_f l_f} R_{n_i l_i}\, r^3\, dr}_{\equiv \xi_r} \underbrace{\int_0^\pi P^{m_f}_{l_f} P^{m_i}_{l_i} \begin{pmatrix} \sin\vartheta \\ \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{pmatrix} \sin\vartheta d\vartheta}_{\equiv \underline{\xi}_\vartheta} \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f)\varphi} \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \sin\varphi \\ 1 \end{pmatrix} d\varphi}_{\equiv \underline{\xi}_\varphi} \quad . \tag{VIII.225}$$

Am einfachsten sind die Komponenten von $\underline{\xi}_\varphi$ zu berechnen:

- $\underline{\xi}_{\varphi 1}$:

$$\begin{aligned} \underline{\xi}_{\varphi 1} &= \int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f)\varphi} \cos\varphi d\varphi \\ &= \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f + 1)\varphi} d\varphi + \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} e^{i(m_i - m_f - 1)\varphi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2} 2\pi \delta_{m_f m_i + 1} + \frac{1}{2} 2\pi \delta_{m_f m_i - 1} \\ &= \pi\left(\delta_{m_f m_i + 1} + \delta_{m_f m_i - 1}\right) \quad ; \end{aligned} \tag{VIII.226}$$

  es gilt die Auswahlregel

$$\Delta m = m_f - m_i = \pm 1 \quad . \tag{VIII.227}$$

- $\underline{\xi}_{\varphi 2}$:

$$\begin{aligned}\underline{\xi}_{\varphi 2} &= \int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f)\varphi}\sin\varphi d\varphi \\ &= \frac{1}{2i}\int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f+1)\varphi}d\varphi - \frac{1}{2i}\int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f-1)\varphi}d\varphi \\ &= \frac{\pi}{i}\left(\delta_{m_f m_i+1} - \delta_{m_f m_i-1}\right) \quad ; \end{aligned} \tag{VIII.228}$$

es gilt ebenfalls

$$\Delta m = m_f - m_i = \pm 1 \quad . \tag{VIII.229}$$

- $\underline{\xi}_{\varphi 3}$:

$$\underline{\xi}_{\varphi 3} = \int_0^{2\pi} e^{i(m_i-m_f)\varphi}d\varphi = 2\pi\delta_{m_i m_f} \quad ; \tag{VIII.230}$$

es gilt die Auswahlregel

$$\Delta m = m_f - m_i = 0 \quad . \tag{VIII.231}$$

Für die Auswertung der Komponenten von $\underline{\xi}_{\vartheta}$ sind einige Eigenschaften der Legendre-Polynome auszunutzen. Ohne Rechnung geben wir an, daß die Auswahlregel

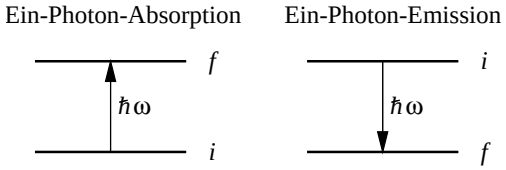
$$\Delta l = l_f - l_i = \pm 1 \tag{VIII.232}$$

folgt. Der Radialanteil ξ_r verschwindet nicht systematisch; es ergibt sich keine weitere Auswahlregel.

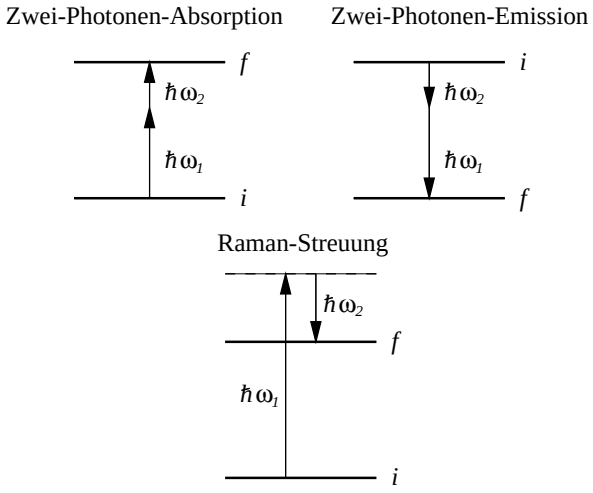
Alle anderen Übergänge, die den Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0,\ \pm 1$ nicht gehorchen, sind verboten.

Bemerkungen:

- Die in Abschnitt VIII.2 behandelte zeitabhängige Störungstheorie in 1. Näherung beschreibt nur Ein-Photonen-Prozesse in Absorption oder Emission.



- Zur Beschreibung von Zwei-Photonen-Prozessen bedarf es der Näherung 2. Ordnung.



- Für Mehr-Photonen-Prozesse gilt entsprechendes.

Kapitel IX

Drehimpuls und Spin

Im Abschnitt III.9 wurde der Bahndrehimpuls

$$\underline{\hat{L}} = \underline{\hat{x}} \times \underline{\hat{p}} \tag{IX.1}$$

eines Teilchens untersucht und die Vertauschungsregeln

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = -\frac{\hbar}{i}\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \tag{IX.2}$$

gefunden, aus denen sich weiterhin

$$[\hat{L}^2, \underline{\hat{L}}] = 0 \tag{IX.3}$$

berechnet. Es galten die Eigenwertgleichungen

$$\hat{L}^2|l,m\rangle = \hbar^2 l(l+1)|l,m\rangle \tag{IX.4}$$
$$\hat{L}_3|l,m\rangle = \hbar m|l,m\rangle \tag{IX.5}$$

mit den Drehimpulsquantenzahlen $l = 0,\ 1,\ 2, \ldots$ und den magnetischen Quantenzahlen $m = -l, \ldots, +l$. Die Eigenfunktionen $|l,m\rangle$ ergaben in der in Abschnitt IV.9 benutzten Ortsdarstellung die Kugelflächenfunktionen Y_l^m.

Die abgeleiteten Vertauschungsregeln beruhen letztendlich auf der Isotropie des Raumes. Es sollen deshalb im weiteren allein die Vertauschungsregeln zur Charakterisierung eines beliebigen Drehimpulses - also nicht nur des Bahndrehimpulses - herangezogen werden. Zur Unterscheidung bezeichnen wir diesen mit $\underline{\hat{J}}$. Es wird somit gefordert, daß

$$[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = -\frac{\hbar}{i}\hat{J}_3 \quad , \quad [\hat{J}_2, \hat{J}_3] = -\frac{\hbar}{i}\hat{J}_1 \quad , \quad [\hat{J}_3, \hat{J}_1] = -\frac{\hbar}{i}\hat{J}_2 \tag{IX.6}$$

gilt und folglich auch

$$[\hat{J}^2, \underline{\hat{J}}] = 0 \quad . \tag{IX.7}$$

1 Eigenwerte von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$

Zunächst werden die beiden Operatoren

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_1 + i\hat{J}_2 \tag{IX.8}$$
$$\hat{J}_- \equiv \hat{J}_1 - i\hat{J}_2 \tag{IX.9}$$

eingeführt. Dann gilt

$$\hat{J}_1 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \tag{IX.10}$$
$$\hat{J}_2 = \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \tag{IX.11}$$

sowie

$$(\hat{J}_+)^+ = \hat{J}_- \qquad , \qquad (\hat{J}_-)^+ = \hat{J}_+ \quad . \tag{IX.12}$$

Für $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$ lassen sich folgende Kommutator-Relationen ableiten:

$$\begin{aligned}
[\hat{J}_3, \hat{J}_+] &= \hat{J}_3(\hat{J}_1 + i\hat{J}_2) - (\hat{J}_1 + i\hat{J}_2)\hat{J}_3 = [\hat{J}_3, \hat{J}_1] + i[\hat{J}_3, \hat{J}_2] \\
&= -\frac{\hbar}{i}\hat{J}_2 + i\frac{\hbar}{i}\hat{J}_1 = \hbar\hat{J}_+ && \text{(IX.13)} \\
[\hat{J}_3, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_3, \hat{J}_1] - i[\hat{J}_3, \hat{J}_2] = -\frac{\hbar}{i}\hat{J}_2 - i\frac{\hbar}{i}\hat{J}_1 = -\hbar\hat{J}_- && \text{(IX.14)} \\
[\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_+, \hat{J}_1] - i[\hat{J}_+, \hat{J}_2] = i[\hat{J}_2, \hat{J}_1] - i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 2\hbar\hat{J}_3 && \text{(IX.15)} \\
[\hat{J}^2, \hat{J}_+] &= [\hat{J}^2, \hat{J}_-] = 0 && \text{(IX.16)}
\end{aligned}$$

Weiterhin berechnen wir

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2 &= \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 = \frac{1}{4}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) - \frac{1}{4}(-\hat{J}_+\hat{J}_- - \hat{J}_-\hat{J}_+) + \hat{J}_3^2 \\
&= \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) + \hat{J}_3^2 = \hbar\hat{J}_3 + \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 = -\hbar\hat{J}_3 + \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_3^2 && \text{(IX.17)} \\
\hat{J}_-\hat{J}_+ &= \hat{J}^2 - \hat{J}_3(\hat{J}_3 + \hbar\hat{I}) && \text{(IX.18)} \\
\hat{J}_+\hat{J}_- &= \hat{J}^2 - \hat{J}_3(\hat{J}_3 - \hbar\hat{I}) && \text{(IX.19)}
\end{aligned}$$

Wegen der Vertauschbarkeit von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ haben beide Operatoren eine gemeinsame Eigenbasis. Die Eigenwerte von $\underline{\hat{J}}^2$ zählen wir mit dem Index j und die von $\hat{J}_3$ mit m, so daß die gemeinsamen Eigenvektoren sowohl von j als auch von m abhängen. Wir schreiben

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2|j,m\rangle &= a_j|j,m\rangle && \text{(IX.20)} \\
\hat{J}_3|j,m\rangle &= b_m|j,m\rangle \quad . && \text{(IX.21)}
\end{aligned}$$

$|j,m\rangle$ sei normiert. Noch ist nicht klar, ob j und m diskret oder kontinuierliche Indizes darstellen. Wir werden ihre Eigenschaften durch die Anwendung von Operatormethoden herauspräparieren.

Aus der Eigenwertgleichung für $\hat{J}^2$ folgt unmittelbar

$$\begin{aligned}
a_j &= \langle j,m|\hat{J}^2|j,m\rangle && \text{(IX.22)} \\
&= \langle j,m|\hat{J}_1^2|j,m\rangle + \langle j,m|\hat{J}_2^2|j,m\rangle + \langle j,m|\hat{J}_3^2|j,m\rangle && \text{(IX.23)} \\
&= \langle j,m|\hat{J}_1^+\hat{J}_1|j,m\rangle + \langle j,m|\hat{J}_2^+\hat{J}_2|j,m\rangle + \langle j,m|\hat{J}_3^+\hat{J}_3|j,m\rangle && \text{(IX.24)} \\
&= \|\hat{J}_1|j,m\rangle\|^2 + \|\hat{J}_2|j,m\rangle\|^2 + \|\hat{J}_3|j,m\rangle\|^2 \geq 0 \quad . && \text{(IX.25)}
\end{aligned}$$

Dann läßt sich a_j immer in der Form

$$a_j = \hbar^2 j(j+1) \qquad \text{mit} \qquad j \geq 0 \tag{IX.26}$$

darstellen. Bisher ist j noch reell möglich. Da wir m auch als reell zulassen müssen, können wir den reellen Eigenwert b_m auch diskret in $\hbar m$ umbenennen. Wir können also vorläufig schreiben

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2|j,m\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle \qquad j \geq 0, \text{ reell} && \text{(IX.27)} \\
\hat{J}_3|j,m\rangle &= \hbar m|j,m\rangle \qquad m \text{ reell} \quad . && \text{(IX.28)}
\end{aligned}$$

Wir stellen nun eine Relation zwischen j und m her. Dazu wird $\hat{J}_+\hat{J}_-$ und $\hat{J}_-\hat{J}_+$ auf $|j,m\rangle$ angewendet. Es folgt

$$\begin{aligned}
\hat{J}_-\hat{J}_+|j,m\rangle &= \left[\hat{J}^2 - \hat{J}_3(\hat{J}_3 + \hbar\hat{I})\right]|j,m\rangle = \hbar^2\left[j(j+1) - m(m+1)\right]|j,m\rangle && \text{(IX.29)} \\
\hat{J}_+\hat{J}_-|j,m\rangle &= \left[\hat{J}^2 - \hat{J}_3(\hat{J}_3 - \hbar\hat{I})\right]|j,m\rangle = \hbar^2\left[j(j+1) - m(m-1)\right]|j,m\rangle \quad . && \text{(IX.30)}
\end{aligned}$$

Projektion auf $\langle j,m|$ und Beachtung der Adjungiertheit von $\hat{J}_+$ und $\hat{J}_-$ zueinander liefert

$$\begin{aligned}\langle j,m|\hat{J}_-\hat{J}_+|j,m\rangle &= \langle j,m|(\hat{J}_+)^+\hat{J}_+|j,m\rangle = \|\hat{J}_+|j,m\rangle\|^2 \\ &= \hbar^2\left[j(j+1)-m(m+1)\right] \geq 0 \qquad \text{(IX.31)} \\ \langle j,m|\hat{J}_+\hat{J}_-|j,m\rangle &= \langle j,m|(\hat{J}_-)^+\hat{J}_-|j,m\rangle = \|\hat{J}_-|j,m\rangle\|^2 \\ &= \hbar^2\left[j(j+1)-m(m-1)\right] \geq 0 \qquad \text{(IX.32)}\end{aligned}$$

Die gewonnenen Ungleichungen lassen sich auswerten und ergeben

$$\begin{aligned}j(j+1)-m(m+1) &= j^2+j-m^2-m = (j+m)(j-m)+j-m \\ &= (j-m)(j+m+1) \geq 0 \qquad \text{(IX.33)} \\ j(j+1)-m(m-1) &= j^2+j-m^2+m = (j+m)(j-m)+j+m \\ &= (j+m)(j-m+1) \geq 0 \qquad \text{(IX.34)}\end{aligned}$$

Die erste Ungleichung ist erfüllt, wenn

(a)

$$j-m \geq 0 \quad \& \quad j+m+1 \geq 0 \qquad \text{(IX.35)}$$

$$\curvearrowright \quad m \leq j \quad \& \quad -j-1 \leq m \qquad \text{(IX.36)}$$

$$\curvearrowright \quad -j-1 \leq m \leq j \qquad \text{(IX.37)}$$

oder

(b)

$$j-m \leq 0 \quad \& \quad j+m+1 \leq 0 \qquad \text{(IX.38)}$$

$$\curvearrowright \quad j \leq m \quad \& \quad m \leq -j-1 \qquad \text{(IX.39)}$$

$$\curvearrowright \quad j \leq m \leq -j-1 \qquad \text{(IX.40)}$$

Wegen $j \geq 0$ ist (b) auszuschließen.

Die zweite Ungleichung ist erfüllt, wenn

(c)

$$j+m \geq 0 \quad \& \quad j-m+1 \geq 0 \qquad \text{(IX.41)}$$

$$\curvearrowright \quad -j \leq m \quad \& \quad m \leq j+1 \qquad \text{(IX.42)}$$

$$\curvearrowright \quad -j \leq m \leq j+1 \qquad \text{(IX.43)}$$

oder

(d)

$$j+m \leq 0 \quad \& \quad j-m+1 \leq 0 \qquad \text{(IX.44)}$$

$$\curvearrowright \quad m \leq -j \quad \& \quad j+1 \leq m \qquad \text{(IX.45)}$$

$$\curvearrowright \quad j+1 \leq m \leq -j \qquad \text{(IX.46)}$$

Wegen $j \geq 0$ ist (d) auszuschließen.

Der Durchschnitt aus (a) und (c) ergibt

$$-j \leq m \leq j \quad . \tag{IX.47}$$

Damit ist eine Relation zwischen j und m gefunden. Im folgenden werden weitere Eigenschaften von j untersucht.

Für $m = j$ gilt

$$\|\hat{J}_+|j,j\rangle\| = 0 \quad . \tag{IX.48}$$

Folglich ist

$$\hat{J}_+|j,j\rangle = |null\rangle \quad . \tag{IX.49}$$

Analog folgt für $m = -j$

$$\|\hat{J}_-|j,-j\rangle\| = 0 \tag{IX.50}$$

und somit

$$\hat{J}_-|j,-j\rangle = |null\rangle \quad . \tag{IX.51}$$

Für $m < j$ wenden wir auf $\hat{J}_+|j,m\rangle$ die Operatoren $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ an und erhalten unter Beachtung der Kommutatorregeln von (IX.16), (IX.27), (IX.13) und (IX.28)

$$\hat{J}^2\hat{J}_+|j,m\rangle = \hat{J}_+\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\hat{J}_+|j,m\rangle \tag{IX.52}$$

$$\hat{J}_3\hat{J}_+|j,m\rangle = \left(\hbar\hat{J}_+ + \hat{J}_+\hat{J}_3\right)|j,m\rangle = \hbar(m+1)\hat{J}_+|j,m\rangle \quad . \tag{IX.53}$$

Folglich ist $\hat{J}_+|j,m\rangle$ Eigenvektor von $\hat{J}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ und von $\hat{J}_3$ zum Eigenwert $\hbar(m+1)$. $\hat{J}_+|j,m\rangle$ beschreibt einen Drehimpulszustand zu den Quantenzahlen $(j,\, m+1)$. $\hat{J}_+|j,m\rangle$ muß deshalb zu $|j,m+1\rangle$ proportional sein:

$$\hat{J}_+|j,m\rangle = c_m|j,m+1\rangle \quad . \tag{IX.54}$$

Für $m = j-1$ und nochmalige Anwendung von $\hat{J}_+$ erhält man

$$\hat{J}_+^2|j,j-1\rangle = c\hat{J}_+|j,j\rangle = |null\rangle \quad . \tag{IX.55}$$

p-fache Wiederholung liefert dann für $m = j-p$

$$\hat{J}_+^{p+1}|j,j-p\rangle = |null\rangle \quad . \tag{IX.56}$$

Für $m < j-p$ wenden wir auf $\hat{J}_+^p|j,m\rangle$ die Operatoren $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ an und erhalten

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2\hat{J}_+^p|j,m\rangle &= \hat{J}_+\hat{J}^2\hat{J}_+^{p-1}|j,m\rangle = \ldots \\
&= \hat{J}_+^p\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\hat{J}_+^p|j,m\rangle
\end{aligned} \tag{IX.57}$$

$$\begin{aligned}
\hat{J}_3\hat{J}_+^p|j,m\rangle &= \left(\hbar\hat{J}_+ + \hat{J}_+\hat{J}_3\right)\hat{J}_+^{p-1}|j,m\rangle \\
&= \left(\hbar\hat{J}_+^2 + \hat{J}_+^2\hat{J}_3 + \hat{J}_+\hbar\hat{J}_+\right)\hat{J}_+^{p-2}|j,m\rangle \\
&= \left(2\hbar\hat{J}_+^2 + \hat{J}_+^2\hat{J}_3\right)\hat{J}_+^{p-2}|j,m\rangle \\
&\vdots \\
&= \left(p\hbar\hat{J}_+^p + \hat{J}_+^p\hat{J}_3\right)|j,m\rangle \\
&= \hbar(m+p)\hat{J}_+^p|j,m\rangle \quad .
\end{aligned} \tag{IX.58}$$

Somit ist $\hat{J}_+^p|j,m\rangle$ Eigenvektor zu $\hat{J}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ und Eigenvektor von $\hat{J}_3$ zum Eigenwert $\hbar(m+p)$. p kann dabei den Bereich $p = 0, 1, 2, \ldots, j-m$ durchlaufen.

Nun gehen wir von

$$\hat{J}_-|j,-j\rangle = |null\rangle \tag{IX.59}$$

aus und betrachten $m > -j$. Auf $\hat{J}_-|j,m\rangle$ werden $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ angewendet und es folgt

$$\hat{J}^2\hat{J}_-|j,m\rangle = \hat{J}_-\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\hat{J}_-|j,m\rangle \tag{IX.60}$$

$$\hat{J}_3\hat{J}_-|j,m\rangle = \left(\hat{J}_-\hat{J}_3 - \hbar\hat{J}_-\right)|j,m\rangle = \hbar(m-1)\hat{J}_-|j,m\rangle \quad . \tag{IX.61}$$

Somit ist $\hat{J}_-|j,m\rangle$ Eigenvektor von $\hat{J}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ und Eigenvektor von $\hat{J}_3$ zum Eigenwert $\hbar(m-1)$. $\hat{J}_-|j,m\rangle$ muß deshalb zu $|j,m-1\rangle$ proportional sein:

$$\hat{J}_-|j,m\rangle = d_m|j,m-1\rangle \quad . \tag{IX.62}$$

Für $m = -j+q$, wobei $q = 1, 2, \ldots$ ist, folgt

$$\hat{J}^2\hat{J}_-^q|j,m\rangle = \hat{J}_-^q\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)\hat{J}_-^q|j,m\rangle \tag{IX.63}$$

$$\hat{J}_3\hat{J}_-^q|j,m\rangle = \hbar(m-q)\hat{J}_-^q|j,m\rangle \quad . \tag{IX.64}$$

Somit sind die Vektoren $\hat{J}_-^q|j,m\rangle$ mit $q = 1, 2, \ldots, j+m$ Eigenvektoren von $\hat{J}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ und Eigenvektoren von $\hat{J}_3$ zu den Eigenwerten $\hbar(m-q)$.

Zwischenbilanz:

Für $m = j-p$ sind

$$\hat{J}_+^p|j,m\rangle = \hat{J}_+^p|j,j-p\rangle \qquad ; \qquad p = 1, 2, \ldots \tag{IX.65}$$

Eigenvektoren von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ und
für $m = -j+q$ sind

$$\hat{J}_-^q|j,m\rangle = \hat{J}_-^q|j,-j+q\rangle \qquad ; \qquad q = 1, 2, \ldots \tag{IX.66}$$

ebenfalls Eigenvektoren von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$. Weitere Eigenvektoren gibt es nicht (ohne Beweis).

Jeder Eigenvektor von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$ korrespondiert damit zu einer Kombination

$$m = j-p \tag{IX.67}$$

oder

$$m = -j+q \quad . \tag{IX.68}$$

Substrahieren wir die beiden Gleichungen, so gilt

$$p+q = 2j \quad , \tag{IX.69}$$

addieren wir sie, ergibt sich

$$q-p = 2m \quad . \tag{IX.70}$$

Da p und q ganzzahlig sind und oben bereits $j \geq 0$ und $-j \leq m \leq j$ gezeigt wurde, erhält man für j und m folgende möglichen Werte:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots \tag{IX.71}$$

$$m = -j, -j+1, \ldots, j \quad . \tag{IX.72}$$

Neben den ganzzahligen Quantenzahlen j und m, die bereits vom Bahndrehimpuls $\hat{L}^2$, $\hat{L}_3$ bekannt sind, gibt es offensichtlich halbzahlige Quantenzahlen.

Ob es quantenmechanische Systeme mit halbzahligen Drehimpulsquantenzahlen gibt und welche halbzahligen Quantenzahlen realisiert sind, muß das Experiment entscheiden. Die Überlegungen bisher erlauben nur, daß es derartige Systeme geben könnte.

2 Eigenvektoren von $\hat{J}^2$ und $\hat{J}_3$

Wir betrachten einen Eigenvektor $|j,m\rangle$ als vorgegeben. Für festes j können aus

$$\begin{aligned} \hat{J}_+|j,m\rangle &= c_m|j,m+1\rangle && \text{(IX.73)}\\ \hat{J}_-|j,m\rangle &= d_m|j,m-1\rangle && \text{(IX.74)}\\ \hat{J}_+|j,j\rangle &= |null\rangle && \text{(IX.75)}\\ \hat{J}_-|j,-j\rangle &= |null\rangle && \text{(IX.76)} \end{aligned}$$

alle $2j+1$ normierten Eigenvektoren des zugehörigen Unterraumes konstruiert werden. Imgrunde sind nur noch die c_m und d_m zu berechnen. Normbildung liefert

$$\|\hat{J}_+|j,m\rangle\| = |c_m| = \sqrt{\langle j,m|\hat{J}_+^+\hat{J}_+|j,m\rangle} = \sqrt{\langle j,m|\hat{J}_-\hat{J}_+|j,m\rangle} \quad . \tag{IX.77}$$

Aus dem vorhergehenden Abschnitt übernehmen wir

$$\langle j,m|\hat{J}_-\hat{J}_+|j,m\rangle = \hbar^2(j-m)(j+m+1) \quad . \tag{IX.78}$$

Es folgt

$$c_m = \hbar\sqrt{j-m}\sqrt{j+m+1} \quad . \tag{IX.79}$$

Von einem Phasenfaktor sehen wir ab.

Analog gilt

$$\|\hat{J}_-|j,m\rangle\| = |d_m| = \sqrt{\langle j,m|\hat{J}_+\hat{J}_-|j,m\rangle} \tag{IX.80}$$

mit

$$\langle j,m|\hat{J}_+\hat{J}_-|j,m\rangle = \hbar^2(j+m)(j-m+1) \tag{IX.81}$$

und somit

$$d_m = \hbar\sqrt{j+m}\sqrt{j-m+1} = c_{m-1} \tag{IX.82}$$

p-fache Iteration von

$$\hat{J}_+|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j-m}\sqrt{j+m+1}|j,m+1\rangle \tag{IX.83}$$

und q-fache Iteration von

$$\hat{J}_-|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j+m}\sqrt{j-m+1}|j,m-1\rangle \tag{IX.84}$$

liefern die $p+q=2j$ weiteren Eigenvektoren, um den $2j+1$-dimensionalen Unterraum für ein festes j aufzuspannen.

3 Stern-Gerlach-Effekt

Ein quantenmechanisches Ein-Teilchen-System der Ladung q und der Masse μ im Potential $\hat{V}(\underline{\hat{x}})$ und im äußeren Magnetfeld $\underline{B}$ wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{(\underline{\hat{p}} - q\underline{A}\hat{I})^2}{2\mu} + \hat{V}(\underline{\hat{x}}) \tag{IX.85}$$

beschrieben. Für schwache Felder (Vernachlässigung von Termen $\propto \underline{A}^2$) geht $\hat{H}$ über in

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}(\underline{\hat{x}}) - \frac{q}{2\mu}\underline{\hat{L}}\,\underline{B} \tag{IX.86}$$

(vgl. ÜA, Normaler Zeemann-Effekt). Dem Bahndrehimpuls $\underline{\hat{L}}$ wird auf diese Weise ein magnetisches Moment $\underline{\hat{\mu}}_L$ über

$$\underline{\hat{\mu}}_L = \frac{q}{2\mu}\underline{\hat{L}} \tag{IX.87}$$

zugeordnet. Da für die ausgezeichnete Komponente $\hat{L}_3$ die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{L}_3|l,m\rangle = \hbar m|l,m\rangle \qquad , \qquad m = -l,\ldots,+l \tag{IX.88}$$

gilt, folgt auch

$$\hat{\mu}_{L_3}|l,m\rangle = \frac{q}{2\mu}\hbar m|l,m\rangle \equiv \mu_B m|l,m\rangle \quad . \tag{IX.89}$$

Für Elektronen ist

$$\mu_B = 927\cdot 10^{-26}\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{T}} = 5,788\cdot 10^{-5}\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{T}} \tag{IX.90}$$

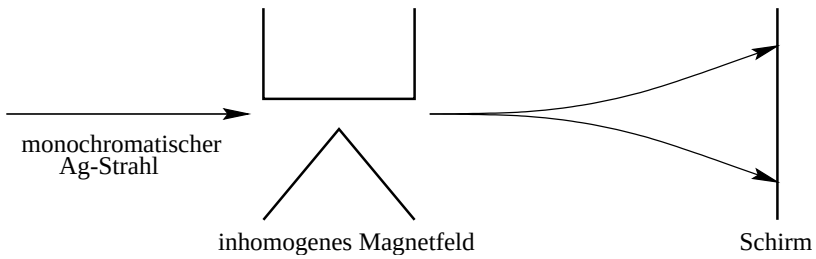
und heißt ***Bohrsches Magneton***.

In einem inhomogenen Magnetfeld $\underline{B}(\underline{x}) = (0,0,B(\underline{x}))$ wirkt auf das System die Kraft

$$\underline{K} = \partial_{\underline{x}}(m\mu_B B) \quad . \tag{IX.91}$$

Bei einer Messung sind $m = -l,\ldots,+l$ Indikationen zu erwarten. Wenn kein Bahndrehimpuls ($l = 0$) vorliegt, wirkt auch keine Kraft.

Beim Stern-Gerlach-Versuch wird ein Strahl von Alkali-, Wasserstoff-, Silber-, Kupfer-, oder Goldatomen durch ein stark inhomogenes Magnetfeld geleitet. Alle genannten Atome haben ein Valenzelektron und sind damit in guter Näherung Ein-Teilchen-Systeme. Im Grundzustand, in dem sich ein Valenzelektron unter den gegebenen Bedingungen überwiegend befindet, gilt aber $l = m = 0$ (s-Zustand). Es liegt kein Bahndrehimpuls und damit auch kein magnetisches Moment vor. Im Experiment kommt es jedoch zu einer Aufspaltung in zwei Teilstrahlen.



Vom Bahndrehimpuls kann das magnetische Moment nicht stammen. Es wurde experimentell nachgewiesen, daß das magnetische Moment auch nicht vom Atomrumpf (bzw. Atomkern beim Wasserstoffatom) kommt: Bei Ag^+ u. a. Ionen tritt kein Stern-Gerlach-Effekt auf.

Schlußfolgerung:

Das Elektron besitzt ein magnetisches Eigenmoment - genannt ***Spin*** - vekoppelt mit einem Eigendrehimpuls, der nichts mit der Bahnbewegung zu tun hat. Es gilt

$$j = \frac{1}{2} \quad ; \quad m = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad . \tag{IX.92}$$

Um zum Ausdruck zu bringen, daß der Spin und nicht ein allgemeiner Drehimpuls betrachtet wird, ersetzt man die allgemeine Drehimpulsquantenzahl j durch die Spinquantenzahl s

$$j \to s = \frac{1}{2} \quad , \tag{IX.93}$$

die magnetische Quantenzahl m durch die magnetische Spinquantenzahl m_s

$$m \to m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \quad , \tag{IX.94}$$

und die Operatoren entsprechend

$$\hat{J}^2 \to \hat{S}^2 \quad , \quad \hat{J}_3 \to \hat{S}_3 \quad , \quad usw. \tag{IX.95}$$

4 Paulische Spinmatrizen

Die beiden Spinzustände $s = \frac{1}{2}$, $m_s = \frac{1}{2}$ bzw. $s = \frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$ werden mit

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \quad \text{und} \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \tag{IX.96}$$

markiert. Es gelten die Eigenwertgleichungen

$$\hat{S}^2|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\frac{1}{2}, m_s\rangle \tag{IX.97}$$

$$\hat{S}_3|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar m|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \pm\frac{1}{2}\hbar|\frac{1}{2}, m_s\rangle \quad , \tag{IX.98}$$

wobei $\langle\frac{1}{2}, m_s|\frac{1}{2}, m_s\rangle = 1$, $\langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2}|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = 0$ gilt. Die Vertauschungsregeln (IX.6) übertragen sich zu

$$\left[\hat{S}_1, \hat{S}_2\right] = -\frac{\hbar}{i}\hat{S}_3 \quad , \quad \left[\hat{S}_2, \hat{S}_3\right] = -\frac{\hbar}{i}\hat{S}_1 \quad , \quad \left[\hat{S}_3, \hat{S}_1\right] = -\frac{\hbar}{i}\hat{S}_2 \quad . \tag{IX.99}$$

Für $\hat{S}_+$ und $\hat{S}_-$ folgt aus Abschnitt IX.2

$$\hat{S}_+|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar\sqrt{\frac{1}{2} - m_s}\sqrt{\frac{1}{2} + m_s + 1}|\frac{1}{2}, m_s + 1\rangle \tag{IX.100}$$

$$\hat{S}_-|\frac{1}{2}, m_s\rangle = \hbar\sqrt{\frac{1}{2} + m_s}\sqrt{\frac{1}{2} - m_s + 1}|\frac{1}{2}, m_s - 1\rangle \tag{IX.101}$$

$$\hat{S}_+|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |null\rangle \tag{IX.102}$$

$$\hat{S}_+|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \hbar|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \tag{IX.103}$$

$$\hat{S}_-|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \hbar|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \tag{IX.104}$$

$$\hat{S}_-|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |null\rangle \tag{IX.105}$$

Wie man sieht, gilt

$$\hat{S}_+^2 = \hat{S}_-^2 = 0 \quad . \tag{IX.106}$$

Die Spin-Eigenzustände $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ spannen einen 2-dimensionalen Unteraum des Hilbertraumes auf und bilden eine Orthonormalbasis. Unter Benutzung dieser Basis erhält man für die Operatoren folgende Darstellungen:

$$\underline{\underline{S}}^2 = \langle\frac{1}{2}, m_s|\hat{S}^2|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{IX.107}$$

$$\underline{\underline{S}}_+ = \langle\frac{1}{2}, m_s|\hat{S}_+|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{IX.108}$$

$$\underline{\underline{S}}_- = \langle\frac{1}{2}, m_s|\hat{S}_-|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{IX.109}$$

$$\underline{\underline{S}}_1 = \langle\frac{1}{2}, m_s|\frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2}|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{IX.110}$$

$$\underline{\underline{S}}_2 = \langle\frac{1}{2}, m_s|\frac{\hat{S}_+ - \hat{S}_-}{2i}|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{IX.111}$$

$$\underline{\underline{S}}_3 = \langle\frac{1}{2}, m_s|\hat{S}_3|\frac{1}{2}, m_s'\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{IX.112}$$

Die ***Paulischen Spin-Matrizen*** sind nun über

$$\underline{\underline{\sigma}}_i = \frac{2}{\hbar}\underline{\underline{S}}_i \tag{IX.113}$$

zu

$$\underline{\underline{\sigma}}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \underline{\underline{\sigma}}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \underline{\underline{\sigma}}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{IX.114}$$

definiert. Zusammen mit

$$\underline{\underline{I}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{IX.115}$$

bilden die Paulischen Spin-Matrizen eine Basis im Raum der 2×2-Matrizen.

Analog zu den Matrizen definiert man die Paulischen Spin-Operatoren $\hat{\underline{\sigma}}$ zu

$$\hat{\underline{\sigma}} = \frac{2}{\hbar}\hat{\underline{S}} \quad . \tag{IX.116}$$

Die Operatoreigenschaften übertragen sich natürlich auf die Matrizen. So gilt z. B.

$$\underline{\underline{\sigma}}_+^2 = \underline{\underline{\sigma}}_-^2 = \underline{\underline{0}} \quad , \tag{IX.117}$$

wobei

$$\underline{\underline{\sigma}}_\pm = \underline{\underline{\sigma}}_1 \pm i\underline{\underline{\sigma}}_2 \tag{IX.118}$$

ist, oder

$$\left[\underline{\underline{\sigma}}_1, \underline{\underline{\sigma}}_2\right] = -\frac{2}{i}\underline{\underline{\sigma}}_3 \qquad \text{etc.} \tag{IX.119}$$

5 Zur Theorie des Elektronenspins

Durch den Spin ist die Anzahl der unabhängigen Variablen, die das Elektron beschreiben, erhöht worden: Neben Orts- und Impulsoperator $\underline{\hat{x}}$ bzw. $\underline{\hat{p}}$ tritt der Eigendrehimpulsoperator $\underline{\hat{S}}$, der sich im Unterschied zum Bahndrehimpulsoperator $\underline{\hat{L}}$ auch nicht auf $\underline{\hat{x}}$ und $\underline{\hat{p}}$ zurückführen läßt. Damit ist klar, daß die Schrödinger-Gleichung in der bis jetzt benutzten Form den Spin nicht zu beschreiben vermag.

Es stellt sich heraus, daß der Spin in der relativistischen Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung, der sogenannten Dirac-Gleichung, streng beschrieben wird. Die Dirac-Gleichung wird im Rahmen der Fortsetzungsvorlesung „Quantenmechanik II“ behandelt. Hier soll sie nur angegeben, aber nicht ausgewertet werden. Die Dirac-Gleichung hat die Form

$$(\gamma^j p_j - mc)\Psi = 0. \quad . \tag{IX.120}$$

Es gilt die Einsteinsche Summenkonvention. p_j ist der vierdimensionale Impulsoperator

$$p_j = \frac{\hbar}{i}\left(\partial_{x_1}, \partial_{x_2}, \partial_{x_3}, \partial_{ct}\right) \quad , \tag{IX.121}$$

γ^j sind die 4×4-Dirac-Matrizen und Ψ ist die vierdimensionale Wellenfunktion

$$\Psi = (\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4,)^T \quad . \tag{IX.122}$$

Die Dirac-Gleichung liefert neben dem Spin selbst auch einen Wechselwirkungsterm zwischen dem Spin und dem Bahndrehimpuls des Elektrons - die sogenannte ***Spin-Bahn-Kopplung***. Die Spin-Bahn-Kopplung macht die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nicht nur von der Hauptquantenzahl n, sondern auch von der Drehimpulsquantenzahl l abhängig. Die damit verbundene Aufspaltung der Energieniveaus führt auf die Feinstruktur des Spektrums. Die Niveauaufspaltung wird maßgeblich durch die ***Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*** α festgelegt.

Zwischen der Schrödinger-Gleichung und der Dirac-Gleichung ist die Pauli-Gleichung angesiedelt. Sie ist eine nichtrelativistische Näherung der Dirac-Gleichung. Die Pauli-Gleichung hat die Form

$$\underline{\underline{\hat{H}}}\,\underline{\Psi} = i\hbar\partial_t\underline{\Psi} \tag{IX.123}$$

und sieht damit formal aus wie die Schrödinger-Gleichung. Allerdings ist der Pauli-Hamilton-Operator kein skalarer Operator mehr sondern der 2×2-Matrizen-Operator

$$\underline{\underline{\hat{H}}} = \left\{\frac{1}{2\mu}(\underline{\hat{p}} - q\underline{A})^2 + \hat{V}(\underline{\hat{x}})\right\}\underline{\underline{\delta}} + \mu_B\underline{\underline{\sigma}}\,\underline{B} \quad , \tag{IX.124}$$

wobei $\underline{\underline{\sigma}}$ ein „dreidimensionaler Vektor“ ist, bei dem die 3 Komponenten die Paulischen Spinmatrizen darstellen. $\underline{\Psi}$ ist zweikomponentig

$$\underline{\Psi} = \begin{pmatrix}\Psi_+\\ \Psi_-\end{pmatrix} \tag{IX.125}$$

und erfaßt gerade die beiden Spinquantenzahlen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$.

6 Pauli-Prinzip

Mit der Einführung des Spins kommt zu den bisherigen Quantenzahlen (Hauptquantenzahl n, Drehimpulsquantenzahl l, magnetische Quantenzahl m) noch die Spinquantenzahl m_s hinzu. Die Anzahl der möglichen Zustände und ggf. die Entartung von Energieniveaus erhöht sich damit um den Faktor 2.

Für eine bestimmte Kombination n, l, m, m_s gilt das ***Pauli-Prinzip*** oder ***Ausschließungsprinzip***:

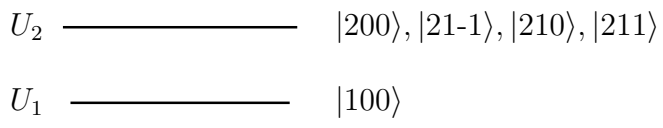
> Zwei Elektronen eines quantenmechanischen Systems können nie in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Dieses Prinzip ist nicht näher begründbar; es ist eine Erfahrungstatsache und wird für Mehrelektronensysteme zum Axiom erhoben. Es gilt nicht nur für Elektronen, sondern für alle Teilchen mit halbzahligem Spin - die sogenannten Fermionen. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin - die sogenannten Bosonen - gilt das Ausschließungsprinzip nicht. In Bosonen-Systemen können sich beliebig viele Teilchen (z. B. Photonen oder Phononen) im gleichen Zustand befinden.

Kapitel X

Quantenmechanischer Messprozess

Zur Illustration der nachfolgenden Überlegungen wird ein Modellsystem herangezogen, das an das Wasserstoff-Atom angelehnt ist, wir nennen es "abgerüstetes H-Atom". Es bestehe nur aus den beiden niedrigsten Niveaus mit den Energie-Eigenwerten U_1 und U_2.



U_1 ist nicht entartet, U_2 ist 4-fach entartet. Die Zustände $|n\ l\ m\rangle$ werden durch die Hauptquantenzahl n $(n = 1, 2)$, die Drehimpulsquantenzahl l $(l = 0, \ldots, n-1)$ und die magnetische Quantenzahl m $(m = -l, \ldots, l)$ festgelegt. Der Spin wird nicht betrachtet. Der Hilbertraum des Modellsystems ist damit 5-dimensional. Der Eigenraum zum Energieeigenwert U_1 ist 1-dimensional, der zu U_2 4-dimensional.

1 Präparation eines Quantensystems

1.1 Reine Zustände

Axiom Nr. 4 besagt, dass bei der Messung einer Observablen A ein Eigenwert a_n mit der Wahrscheinlichkeit

$$P(a_n) = |\langle n|\Psi\rangle|^2 \tag{X.1}$$

gemessen wird, wenn sich das System vor der Messung im Zustand $|\Psi\rangle$ befand. Aber wie kann man den Zustand $|\Psi\rangle$ festlegen und das System damit präparieren?

Ein Messprozess selbst beinflusst das System und legt den Zustand des Systems fest. Ausgehend von einem beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ befindet sich das System nach der Messung im Zustand $|n\rangle$, falls a_n als Messgrösse angezeigt wird. Eine sofortige weitere Messung von A ("quasi-gleichzeitig") muss natürlich wieder a_n liefern; also ist zu fordern

$$P(a_n) = 1 \tag{X.2}$$

$$P(a_m) = 0 \quad \text{für m} \neq \text{n} \quad . \tag{X.3}$$

Folglich muss nach der ersten Messung

$$|\Psi\rangle = |n\rangle \tag{X.4}$$

gelten; $|\Psi\rangle$ wurde durch die erste Messung auf $|n\rangle$ projiziert. Wenn a_n nicht entartet ist, ist das System damit eindeutig präpariert. Es befindet sich im wohlbekannten Zustand $|n\rangle$. Im Sinne des Axioms Nr. 4 ist also für eine weitere Messung nun $|\Psi\rangle = |n\rangle$. In diesem nichtentarteten Fall ist $|n\rangle$ ein so genannter reiner Zustand.

Zustand:	$\|\Psi\rangle$	$\overset{\text{1. Messung}}{\longrightarrow}$	$\|n\rangle$	$\overset{\text{2. Messung}}{\longrightarrow}$	$\|n\rangle$
Messwert:			a_n		a_n

Energie-Messung am abgerüsteten H-Atom: Die Energiemessung ergebe als Messergebnis den Eigenwert U_1. Dann befindet sich das System im reinen Zustand $|100\rangle$. Wenn die Energiemessung allerdings den Eigenwert U_2 ergibt, ist unklar in welchem Zustand sich das System befindet. Es könnte $|200\rangle$ oder $|21\text{-}1\rangle$ oder $|210\rangle$ oder $|211\rangle$ oder eine beliebige normierte Linearkombination sein. Sicher ist nur, dass der Zustand im Eigenraum von U_2 liegt. Ein solcher nur teilweise bekannter Zustand heisst gemischter Zustand.

1.2 Gemischte Zustände

Wenn bei einer Messung ein entarteter Eigenwert a_r angezeigt wird, befindet sich das System unmittelbar nach der Messung im Eigenraum von a_r und alle Zustände in diesem Eigenraum sind möglich. Das System befindet sich dann in einem sog. gemischten Zustand. Auch sofortige wiederholte Messung der gleichen Observablen liefert zwar wiederum den Messwert a_r, aber zu einer eindeutigen Präparation des Systems käme es dadurch nicht. Eine eindeutige Präparation ist dennoch möglich, nämlich durch die Messung anderer kompatibler Observablen. Dies wird in nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

Zunächst wird die Handhabung von Gemischen - d.h. Gemischen von Zuständen, nicht etwa Gemischen von Systemen - untersucht. Wir nehmen an, das System kann sich in den Zuständen

$$|\Psi^1\rangle, |\Psi^2\rangle, \ldots, |\Psi^\alpha\rangle, \ldots$$

befinden. Die Zustände $|\Psi^\alpha\rangle$ müssen nicht gleichberechtigt sein, sondern die Zahlen

$$p^1, p^2, \ldots, p^\alpha, \ldots$$

sollen die Zustände wichten. Es soll gelten

$$\sum_\alpha p^\alpha = 1 \qquad , \qquad 0 \le p^\alpha \le 1 \quad .$$

Dann ist p^α die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System im Zustand $|\Psi^\alpha\rangle$ vorliegt. Weiterhin wird angenommen

$$\langle \Psi^\alpha | \Psi^\alpha \rangle = 1 \quad .$$

Orthogonalität wird i.a. nicht vorausgesetzt,

$$\langle \Psi^\alpha | \Psi^\beta \rangle \neq 0 \quad .$$

Der Erwartungswert einer Observablen A beschrieben durch den hermiteschen Operator $\hat{A}$ ist für ein Gemisch wie folgt zu konstruieren. Der quantenmechanische Erwartungswert im Zustand $|\Psi^\alpha\rangle$ ist bekanntlich

$$\langle \hat{A} \rangle^\alpha = \langle \Psi^\alpha | \hat{A} | \Psi^\alpha \rangle \quad . \tag{X.5}$$

Diese Ergebnisse sind nun mit den Gewichten p^α klassich zu mitteln, also

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_\alpha p^\alpha \langle \hat{A} \rangle^\alpha \\ \langle \hat{A} \rangle &= \sum_\alpha p^\alpha \langle \Psi^\alpha | \hat{A} | \Psi^\alpha \rangle \quad . \end{aligned} \tag{X.6}$$

Das Gemisch ist eine inkohärente Überlagerung reiner Zustände, die verschiedenen $|\Psi^\alpha\rangle$ interferieren nicht. Die quantenmechanische Erwartungswertbildung hingegen geschieht mittels Wahrscheinlichkeitsamplituden und führt zu Interferenztermen.

Messung des entarteten Energieeigenwertes U_2 am abgerüsteten H-Atom: Das System befindet sich nach Messung von U_2 in einem gemischten Zustand. Alle Zustände seien gleich gewichtet, also

$$p^{200} = p^{21-1} = p^{210} = p^{211} = \frac{1}{4} \quad .$$

Folglich ist der Energie-Mittelwert

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4}\left\{\langle 200|\hat{H}|200\rangle + \langle 21-1|\hat{H}|21-1\rangle + \langle 210|\hat{H}|210\rangle + \langle 211|\hat{H}|211\rangle\right\} \\ &= \frac{1}{4}\left\{U_2 + U_2 + U_2 + U_2\right\} = U_2 \quad . \end{aligned}$$

Der Mittelwert des Drehimpuls-Quadrates ist

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4}\left\{\langle 200|\hat{\underline{L}}^2|200\rangle + \langle 21-1|\hat{\underline{L}}^2|21-1\rangle + \langle 210|\hat{\underline{L}}^2|210\rangle + \langle 211|\hat{\underline{L}}^2|211\rangle\right\} \\ &= \frac{1}{4}\hbar^2\left\{0 + 1\cdot 2 + 1\cdot 2 + 1\cdot 2\right\} = \hbar^2\frac{3}{2} \quad . \end{aligned}$$

1.3 Statistischer Operator

Für eine einheitliche Handhabung von reinen und gemischten Zuständen ist es vorteilhaft, den statistischen Operator $\hat{\varsigma}$ einzuführen:

$$\hat{\varsigma} := \sum_\alpha |\Psi^\alpha\rangle p^\alpha \langle\Psi^\alpha| \quad . \tag{X.7}$$

Der statistische Operator des reinen Zustandes ist als Spezialfall in der Definition enthalten. Das Gemisch wird zu einem reinen Zustand, wenn

$$p^1 = 1, \quad p^2 = p^3 = \ldots = 0$$

gilt. Der Superscript 1 ist dann überflüssig und es schreibt sich für den reinen Zustand

$$\hat{\varsigma} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad . \tag{X.8}$$

Der Erwartungswert einer Observablen A berechnet sich dann aus

$$\langle\hat{A}\rangle = \mathrm{Sp}\left(\hat{\varsigma}\hat{A}\right) \quad . \tag{X.9}$$

Beweis: $\{|b_k\rangle\}$ sei ONB.

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}\left(\hat{\varsigma}\hat{A}\right) &= \sum_k \langle b_k|\hat{\varsigma}\hat{A}|b_k\rangle \\ &= \sum_k \sum_\alpha \langle b_k|\Psi^\alpha\rangle p^\alpha \langle\Psi^\alpha|\hat{A}|b_k\rangle \\ &= \sum_\alpha p^\alpha \sum_k \langle\Psi^\alpha|\hat{A}|b_k\rangle\langle b_k|\Psi^\alpha\rangle \\ &= \sum_\alpha p^\alpha \langle\Psi^\alpha|\hat{A}|\Psi^\alpha\rangle \\ &= \langle\hat{A}\rangle \qquad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Eigenschaften des statistischen Operators:

- $\hat{\varsigma} = \hat{\varsigma}^+$
- $\mathrm{Sp}(\hat{\varsigma}) = 1$, denn

$$\begin{aligned}
\sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle b_k|\hat{\varsigma}|b_k\rangle &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \sum_\alpha p^\alpha \langle b_k|\Psi^\alpha\rangle\langle\Psi^\alpha|b_k\rangle \\
&= \sum_\alpha p^\alpha \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle\Psi^\alpha|b_k\rangle\langle b_k|\Psi^\alpha\rangle \\
&= \sum_\alpha p^\alpha \langle\Psi^\alpha|\Psi^\alpha\rangle \\
&= \sum_\alpha p^\alpha \\
&= 1 \qquad\qquad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

- $\mathrm{Sp}\left(\hat{\varsigma}^2\right) \leq 1$, denn

$$\begin{aligned}
\mathrm{Sp}\left(\hat{\varsigma}^2\right) &= \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle b_k|\hat{\varsigma}^2|b_k\rangle \\
&= \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \sum_\alpha \sum_\beta p^\alpha p^\beta \langle b_k|\Psi^\alpha\rangle\langle\Psi^\alpha|\Psi^\beta\rangle\langle\Psi^\beta|b_k\rangle \\
&= \sum_\alpha \sum_\beta p^\alpha p^\beta \langle\Psi^\alpha|\Psi^\beta\rangle \sum\!\!\!\!\!\!\int_k \langle\Psi^\beta|b_k\rangle\langle b_k|\Psi^\alpha\rangle \\
&= \sum_\alpha \sum_\beta p^\alpha p^\beta \langle\Psi^\alpha|\Psi^\beta\rangle\langle\Psi^\beta|\Psi^\alpha\rangle \\
&= \sum_\alpha \sum_\beta p^\alpha p^\beta \underbrace{|\langle\Psi^\alpha|\Psi^\beta\rangle|^2}_{\leq 1} \\
&\leq \sum_\alpha p^\alpha \sum_\beta p^\beta \\
&= 1 \qquad\qquad \text{q.e.d.}
\end{aligned} \tag{X.10}$$

Die Matrixelemente ς_{ik} von $\hat{\varsigma}$ in der Darstellung mit einer ONB $\{|b_i\rangle\}$ bilden die sog. Dichtematrix

$$\varsigma_{ik} = \langle b_i|\hat{\varsigma}|b_k\rangle \quad . \tag{X.11}$$

Die Diagonalelemente sind nichtnegativ, denn

$$\begin{aligned}
\varsigma_{ii} &= \langle b_i|\hat{\varsigma}|b_i\rangle \\
&= \sum_\alpha p^\alpha \langle b_i|\Psi^\alpha\rangle\langle\Psi^\alpha|b_i\rangle \\
&= \sum_\alpha p^\alpha |\langle b_i|\Psi^\alpha\rangle|^2 \geq 0 \qquad\qquad \text{q.e.d.}
\end{aligned}$$

Wenn die Zustände $|\Psi^\alpha\rangle$ zeitabhängig sind, also $|\Psi^\alpha(t)\rangle$, so wird auch $\hat{\varsigma}$ zeitabhängig. Im folgenden wird die Bewegungsgleichung für $\hat{\varsigma}(t)$ abgeleitet. Die Betrachtung erfolgt im Schrödinger-Bild.

Voraussetzung: Im Zeitintervall (t_0, t) bleibt das System sich selbst überlassen und wird nicht gestört. Dann gilt

$$\begin{aligned}
d_t p^\alpha &= 0 \\
|\Psi^\alpha(t)\rangle &= \hat{U}(t, t_0)\,|\Psi^\alpha(t_0)\rangle \quad .
\end{aligned}$$

Weiter gilt

$$\begin{aligned}
\hat{\varsigma}(t_0) &= \sum_\alpha p^\alpha |\Psi^\alpha(t_0)\rangle\langle\Psi^\alpha(t_0)| \quad , \\
\hat{\varsigma}(t) &= \sum_\alpha p^\alpha |\Psi^\alpha(t)\rangle\langle\Psi^\alpha(t)| \\
\hat{\varsigma}(t) &= \sum_\alpha p^\alpha \hat{U}(t,t_0)\,|\Psi^\alpha(t_0)\rangle\langle\Psi^\alpha(t_0)|\hat{U}^+(t,t_0) \\
\hat{\varsigma}(t) &= \hat{U}(t,t_0)\,\hat{\varsigma}(t_0)\,\hat{U}^+(t,t_0) \quad .
\end{aligned}$$

Differentiation liefert

$$d_t\hat{\varsigma} = d_t\hat{U}\;\hat{\varsigma}(t_0)\,\hat{U}^+ + \hat{U}\hat{\varsigma}(t_0)\,d_t\hat{U}^+ \quad .$$

Bekanntlich gilt

$$i\hbar d_t\hat{U} = \hat{H}\hat{U} \quad ,$$

woraus folgt

$$\begin{aligned}
i\hbar d_t\hat{\varsigma} &= \hat{H}\hat{U}\hat{\varsigma}(t_0)\,\hat{U}^+ - \hat{U}\hat{\varsigma}(t_0)\,\hat{U}^+\hat{H} \\
i\hbar d_t\hat{\varsigma} &= \hat{H}\hat{\varsigma}(t) - \hat{\varsigma}(t)\,\hat{H} \\
i\hbar d_t\hat{\varsigma} &= \left[\hat{H},\hat{\varsigma}\right] \quad . \qquad \text{(X.12)}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung heisst auch von-Neumann-Gleichung. Sie ist das quantenmechanische Analogon zur Liouville-Gleichung.

1.4 Verträgliche Messungen

Es soll nun die Frage behandelt werden, wie ein sich in einem gemischten Zustand befindliches System weiter zu behandeln ist, um es schliesslich eindeutig zu präparieren, d.h. in einen reinen Zustand zu überführen.

Betrachten wir zunächst das abgerüstete H-Atom, das bei einer Messung der Energie den Eigenwert U_2 lieferte und damit in einem gemischten Zustand vorliegt. Die Entartung lässt sich reduzieren, wenn Drehimpuls gemessen wird. Ist das Ergebnis der Drehimpuls-Messung $l = 0$, ist ein reiner Zustand bereits erreicht, denn nur $|200\rangle$ ist möglich. Ist das Ergebnis der Drehimpuls-Messung aber $l = 1$, liegt wiederum ein Gemisch aus $|21-1\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$ vor. Diese Entartung lässt sich nun vollständig aufheben, wenn zusätzlich noch die Bahndrehimpuls-Komponente $\hat{L}_3$ gemessen wird. Als Ergebnis ergibt sich $|21-1\rangle$ oder $|210\rangle$ oder $|211\rangle$. In jedem Fall liegt dann ein reiner Zustand vor und das System ist eindeutig präpariert. Wichtig ist, dass die drei nacheinander ausgeführten Messungen verträglich sind, d.h. dass bei den Messungen überhaupt die gleichen Eigenvektoren erreicht werden. Das ist aber der Fall, da $\hat{H}$, $\hat{\underline{L}}^2$ und $\hat{L}_3$ miteinander kommutieren und damit verträglich sind und ein gleiches Eigenvektor-System besitzen:

$$\left[\hat{H},\hat{L}^2\right] = 0 \quad , \quad \left[\hat{H},\hat{L}_3\right] = 0 \quad , \quad \left[\hat{\underline{L}}^2,\hat{L}_3\right] = 0 \quad . \qquad \text{(X.13)}$$

Um diese Vertauschbarkeit zu verdeutlichen, betrachten wir in Ortsdarstellung die Operatoren (vgl. (IV.354), (IV.352) und (IV.250)):

$$\hat{L}_3 = \frac{\hbar}{i}\partial_\varphi \qquad \text{(X.14)}$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\Lambda = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta\sin\theta\partial_\theta + \frac{1}{\sin^2\theta}\partial_\varphi^2\right) \qquad \text{(X.15)}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\partial_r r^2\partial_r + V(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\Lambda \qquad \text{(X.16)}$$

Die Vertauschbarkeit ergibt sich unmittelbar aus dem Satz von Schwarz.

Präparation des abgerüsteten H-Atoms:

$\|\Psi\rangle$	$\xrightarrow{\hat{H}}$	$\|100\rangle$					ist bereits reiner Zustand
oder							
$\|\Psi\rangle$	$\xrightarrow{\hat{H}}$	$\|2\ldots\rangle$					Gemisch aus 4 Zuständen
		$\|2\ldots\rangle$	$\xrightarrow{\hat{L}^2}$	$\|200\rangle$			reiner Zustand
		oder					
		$\|2\ldots\rangle$	$\xrightarrow{\hat{L}^2}$	$\|21\ldots\rangle$			Gemisch aus 3 Zuständen
				$\|21\ldots\rangle$	$\xrightarrow{\hat{L}_3}$	$\|21-1\rangle$	rein
				oder			
				$\|21\ldots\rangle$	$\xrightarrow{\hat{L}_3}$	$\|210\rangle$	rein
				oder			
				$\|21\ldots\rangle$	$\xrightarrow{\hat{L}_3}$	$\|211\rangle$	rein

Die Verallgemeinerung liegt nun auf der Hand. Für eine eindeutige Präparation eines Systems in einen reinen Zustand sind hinreichend viele Observable in die Messung einzubeziehen, wobei diese Observable untereinander verträglich sein müssen. Durch die Nacheinanderausführung der Messung aller verträglicher Observablen wird die Entartung immer weiter eingeschränkt bis schliesslich ein reiner Zustand vorliegt. Man sagt, dass ein vollständiger Satz von verträglichen Observablen notwendig ist, um ein System in einen reinen Zustand zu präparieren.

1.5 Nichtverträgliche Messungen

Für zwei Observable, die nicht vertauschbar sind, gibt es kein gemeinsames Eigenvektorsystem. Es ist somit nicht möglich, nicht vertauschbare Observablen gleichzeitig (oder quasi-gleichzeitig) zu messen. Exemplarisch betrachten wir

$$\left[\hat{L}_2, \hat{L}_3\right] = -\frac{\hbar}{i}\hat{L}_1 \quad . \tag{X.17}$$

Misst man $\hat{L}_3$, dann wird ein Ausgangszustand $|\Psi\rangle$ auf einen Eigenvektor von $\hat{L}_3$ projiziert. Für eine unmittelbar darauffolgende Messung von $\hat{L}_2$ kann man den sich einstellenden Messwert nur mit der Wahrscheinlichkeit gemäss Axiom Nr. 4 erhalten. Der ursprüngliche Zustand (Eigenzustand von $\hat{L}_3$) wird bei der Messung von $\hat{L}_2$ zunichte gemacht, denn es stellt sich ein Eigenzustand von $\hat{L}_2$ ein und der ist nicht gleichzeitig ein Eigenzustand von $\hat{L}_3$. $\hat{L}_2$ und $\hat{L}_3$ lassen sich nicht gleichzeitig messen - genauer gesagt, nicht gleichzeitig scharf messen. Die Unschärfe wird gerade durch die Heisenberg'sche Unschärferelation bestimmt, die in Gleichung (IV.100) für $\hat{x}$ und $\hat{p}$ forumuliert wurde und sich auf beliebige nichtkommutierende Observable verallgemeinern lässt.

2 Quanten-Zeno-Effekt

Betrachtet werde ein quantenmechanisches diskretes System, dass unmittelbar nach der Messung der Observablen A zur Zeit t_0 im nichtentarteten Eigenzustand $|a\rangle$ vorliegt. Das System ist somit eindeutig präpariert. Der Eigenwert sei a.
Das quantenmechanische System wird als ein zeitabhängiges System betrachtet; es darf sogar eine explizite (äussere) Zeitabhängigkeit $\hat{H}(t)$ vorliegen. Dann entwickelt sich das System zeitlich und die zeitliche Entwicklung wird durch einen Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ beschrieben, wobei $\hat{U}$ durch $\hat{H}$ bestimmt

wird. Es gilt im Schrödinger-Bild

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)\,|a\rangle \quad . \tag{X.18}$$

Für $t > t_0$ wird $|\Psi(t)\rangle$ i.a. kein Eigenzustand von $\hat{A}$ sein. Da $\hat{U}(t,t_0)$ stetig aus dem identischen Operator $\hat{I}$ hervorgeht, bewegt sich $|\Psi(t)\rangle$ stetig von $|a\rangle$ weg. Wird nun $\hat{A}$ in kurzen Abständen wiederholt gemessen, bevor sich $|\Psi(t)\rangle$ weit von $|a\rangle$ entfernt hat und nahe an andere Eigenzustände $|a'\rangle$ gelangt, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch (nahe bei 1), wiederum a zu messen:

$$P(a) = |\langle a|\Psi(t)|^2 \underset{\sim}{\leq} 1 \quad . \tag{X.19}$$

Der Zustand $|\Psi(t)\rangle$ wird dann durch die Messung wieder auf $|a\rangle$ zurückprojiziert. Durch wiederholte Messung kann somit die dynamische Entwicklung eines quantenmechanischen Systems vollständig unterbunden werden. Das Quantensystem wird in seinem Zustand $|a\rangle$ „eingefroren“. Man nennt dies den

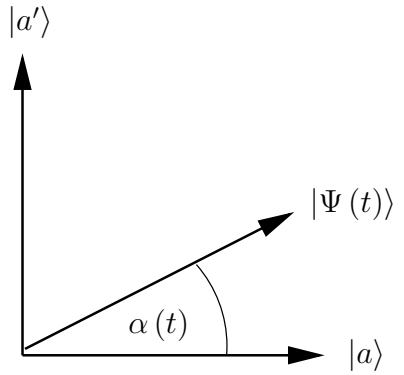
Quanten-Zeno-Effekt.

Zenon (490 - 430 BC), griechischer Philosoph, der das Paradoxon von Achilles und der Schildkröte formuliert hat, nachdem jegliche Bewegung logisch unmöglich sein sollte.

In der klassischen Mechanik ist der Zeno-Effekt unmöglich; der Quanten-Zeno-Effekt ist demgegenüber keine Paradoxie. Er ist experimentell nachgewiesen und eine direkte Folge der Besonderheiten des Messprozesses in der Quantenphysik.

Beispiel:

Ein Quantensystem besitze die beiden Eigenzustände $|a\rangle$ und $|a'\rangle$.



$|\Psi(t)\rangle$ dreht sich entsprechend $\alpha(t)$ stetig aus $|a\rangle$ heraus. Wenn t genügend klein ist, gilt

$$P(a) = |\langle a|\Psi(t)\rangle|^2 = \cos^2\alpha(t) \quad , \tag{X.20}$$

$$P(a') = |\langle a'|\Psi(t)\rangle|^2 = \sin^2\alpha(t) \quad , \tag{X.21}$$

$$\cos\alpha(t) \gg \sin\alpha(t), \quad \text{wenn } \alpha \ll \pi/2 \quad , \tag{X.22}$$

$$P(a) \gg P(a') \tag{X.23}$$

Die Gesamtdynamik des Systems wird damit durch zwei Anteile bestimmt:

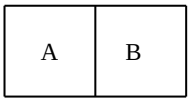
Dynamik I: $\hat{U}(t,t_0)$ bzw. $\hat{H}(t)$
Dynamik II: Messprozess $|\Psi(t)\rangle \underset{\substack{\text{Projizieren}\\ \text{oder „Kollaps“}}}{\longrightarrow} |a\rangle$

Kapitel XI

Verschränkung

1 Zusammengesetzte quantenmechanische Systeme

Betrachtet werde ein System, das aus zwei Untersystemen zusammengesetzt ist. Die Untersysteme werden mit A und B bezeichnet. A und B stehen in Verbindung und wechselwirken miteinander. Beispiele:



- System aus zwei Teilchen
- System aus zwei Photonen
- System aus Atom und Photon
- System aus einem Atom mit einem Bahnfreiheitsgrad und einem Spinfreiheitsgrad

An den jeweiligen einzelnen Untersystemen können getrennt voneinander Messungen durchgeführt werden.

Der Einfachheit halber betrachten wir Modell-Untersysteme, die sich je nur in 2 nichtentarteten Zuständen befinden können. Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

Untersystem A	Untersystem B
$\|1\rangle$	$\|u\rangle$
$\|2\rangle$	$\|v\rangle$

Am Untersystem A wird eine bestimmte Observable gemessen (die nicht weiter spezifiziert werden soll) und als Eigenzustände ergeben sich $|1\rangle$ oder $|2\rangle$. Am Untersystem B wird i.a. eine andere Observable gemessen und als Eigenzustände ergeben sich $|u\rangle$ oder $|v\rangle$. Alle Zustände sind normiert und es gilt

$$\langle 1|2\rangle = 0 \quad , \tag{XI.1}$$

$$\langle u|v\rangle = 0 \quad . \tag{XI.2}$$

Alle Zustände seien rein. Nun werden die beiden Untersysteme zusammen als ein System (Gesamtsystem) betrachtet. Bei einer Doppelmessung sind folgende Kombinationen möglich:

$$(1\ u),\ (1\ v),\ (2\ u),\ (2\ v).$$

Die Zustände des Gesamtsystems nach einer Doppelmessung werden nun folgendermassen definiert:

$$|1u\rangle := |1\rangle|u\rangle \tag{XI.3}$$
$$|1v\rangle := |1\rangle|v\rangle \tag{XI.4}$$
$$|2u\rangle := |2\rangle|u\rangle \tag{XI.5}$$
$$|2v\rangle := |2\rangle|v\rangle \tag{XI.6}$$

Die rechten Seiten stellen sog. Produktzustände dar. Konjugation wird definiert durch

$$|1u\rangle^+ := \langle 1u| := \langle u|\langle 1| \tag{XI.7}$$

usw.

Skalarprodukte werden definiert durch

$$\langle 1u|2v\rangle := \langle 1|2\rangle\langle u|v\rangle \tag{XI.8}$$

usw., also „untersystemweise“.

Der allgemeine Zustand des Gesamtsystems ergibt sich dann als Linearkombination (Superposition):

$$|\Psi\rangle = c_{1u}|1u\rangle + c_{1v}|1v\rangle + c_{2u}|2u\rangle + c_{2v}|2v\rangle \quad . \tag{XI.9}$$

Die c's sind komplexe Zahlen. Befindet sich das System in einem allgemeinen Zustand $|\Psi\rangle$, so ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Doppelmessung z.B. Untersystem A im Zustand $|1\rangle$ zu erhalten und Untersystem B im Zustand $|u\rangle$ gegeben durch

$$P(1,u) = |\langle 1u|\Psi\rangle|^2 \tag{XI.10}$$
$$= |c_{1u}\langle 1u|1u\rangle + c_{1v}\langle 1u|1v\rangle + c_{2u}\langle 1u|2u\rangle + c_{2v}\langle 1u|2v\rangle|^2 \tag{XI.11}$$
$$= |c_{1u}\langle 1|1\rangle\langle u|u\rangle + c_{1v}\langle 1|1\rangle\langle u|v\rangle + c_{2u}\langle 1|2\rangle\langle u|u\rangle + c_{2v}\langle 1|2\rangle\langle u|v\rangle|^2 \tag{XI.12}$$
$$= |c_{1u}|^2 \quad . \tag{XI.13}$$

Das System geht in diesem konkreten Fall mit der angegebenenWahrscheinlichkeit in $|1u\rangle$ über:

$$|\Psi\rangle \longrightarrow |1u\rangle \quad . \tag{XI.14}$$

Wird nur am Untersystem A gemessen und stellt sich dort z.B. der Zustand $|1\rangle$ ein, dann gilt für den Gesamtzustand:

$$|\Psi\rangle \longrightarrow |\Psi'\rangle = c'_{1u}|1u\rangle + c'_{1v}|1v\rangle \tag{XI.15}$$
$$= |1\rangle\left(c'_{1u}|u\rangle + c'_{1v}|v\rangle\right) \quad . \tag{XI.16}$$

$|\Psi'\rangle$ ist hier ein Produktzustand und muss natürlich normiert sein.

2 Verschränkte Zustände

Der allgemeine Zustand des Gesamtsystems wurde im Abschnitt XI.1 in der Form

$$|\Psi\rangle = c_{1u}|1u\rangle + c_{1v}|1v\rangle + c_{2u}|2u\rangle + c_{2v}|2v\rangle \tag{XI.17}$$

dargestellt. Hierin sind u.a. auch Zustände enthalten, die sich nicht als Produktzustände schreiben lassen, z.B.

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1u\rangle + |2v\rangle\right) \quad . \tag{XI.18}$$

Offensichtlich ist

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1\rangle|u\rangle + |2\rangle|v\rangle\right) \tag{XI.19}$$

nicht faktorisierbar. Solche nicht faktorisierbaren Zustände heissen verschränkte Zustände. Man sagt dann auch, die beiden Untersysteme sind verschränkt. Für einen solchen verschränkten Zustand kann man insbesondere nicht mehr sagen, das Untersystem A befindet sich im Zustand $|1\rangle$ (oder $|2\rangle$) und das Untersystem B im Zustand $|u\rangle$ (oder $|v\rangle$). Weder Untersystem A noch Untersystem B haben einen bestimmten Zustand; ihre Zustände sind in bestimmter Weise überlagert und miteinander korreliert.

Nun werden Messungen am System ausgeführt, dass sich in einem verschränkten Zustand befindet. Exemplarisch betrachten wir

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|1u\rangle + |2v\rangle\right) \quad . \tag{XI.20}$$

Zunächst wird die zugehörige Observable des Untersystems A gemessen. Das Untersystem A wird damit auf $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ projiziert. Das Gesamtsystem geht dann über in

(a) $|\Psi\rangle \longrightarrow |1u\rangle$

oder

(b) $|\Psi\rangle \longrightarrow |2v\rangle$.

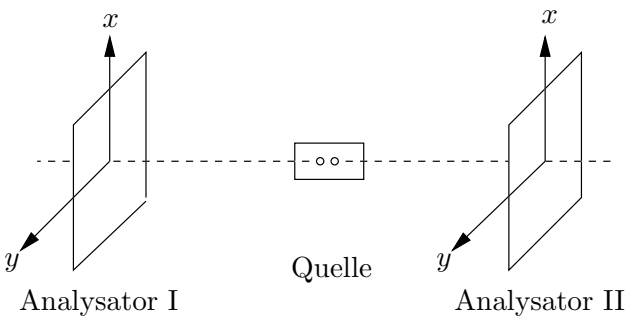
Das Untersystem B befindet sich dann im Zustand $|u\rangle$ unter der Bedingung, dass Untersystem A im Zustand $|1\rangle$ angelangt ist. Das Untersystem B kann sich aber auch im Zustand $|v\rangle$ befinden, unter der Bedingung, dass Untersystem A im Zustand $|2\rangle$ angelangt ist.

Wir wollen nun der Einfachheit halber voraussetzen, dass die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten von $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ gleich sind, also 1/2 und ebenso die Wahrscheinlichkeiten für $|u\rangle$ oder $|v\rangle$ auch gleich 1/2 sind. In einem klassischen System wäre dann die Wahrscheinlichkeit dafür, das System z.B. in $|1v\rangle$ vorzufinden, $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Im o.g. Quanten-Fall ist jedoch die Wahrscheinlichkeit 0, das System bei $|1v\rangle$ vorzufinden, wenn es sich vor der Messung im verschränkten Zustand befand. Im Verschränkungs-Fall kommen bedingte Wahrscheinlicheiten zur Anwendung, im faktorisierbaren Fall kommen unabhängige Wahrscheinlichkeiten zur Anwendung. Diese Überlegung hat weitreichende Konsequenzen. Geht z.B. Untersystem B bei einer Messung an diesem Untersystem in Zustand $|v\rangle$ über, so geht automatisch Untersystem A in Zustand $|2\rangle$ über, ohne dass dort direkt gemessen wird.

3 EPR-Paradoxon

EPR steht für Albert Einstein, Boris Podolsky und Nathan Rosen, die 1935 ein Gedankenexperiment vorschlugen, das von den Autoren zuungunsten der Quantentheorie konzipiert wurde. Hier wird eine modifizierte Version dieses Gedankenexperiments vorgestellt. Das Gedankenexperiment mutet zunächst seltsam an und kann zunächst durchaus Zweifel an der Quantentheorie aufkommen lassen. Mittlerweile ist das Gedankenepxeriment jedoch als reales Experiment verwirklicht worden - und die Quantentheorie wurde bestens bestätigt.

Betrachtet wird ein Versuchsaufbau wie in der Abbildung dargestellt. Im Zentrum der Anordnung wird ein Paar von Photonen erzeugt, die in entgegengesetzte Richtung entlang z davon fliegen. Dieses Photonenpaar stellt das quantenmechanische System dar. Jedes einzelne Photon ist ein Untersystem. Die Photonenquelle ist so beschaffen, das sie über einen speziellen atomaren Prozess



Die Quelle erzeugt zwei verschränkte Photonen, die in positive und negative z-Richtung fliegen. Die Analysatoren sind parallel ausgerichtet und messen die Polarisationsrichtung der Photonen. Die der Polarisationsrichtung entsprechende Observable sei P_R und der zugehörige Operator $\hat{P}_R$. $\hat{P}_R$ habe für das Untersystem „Linkes Photon“ zwei reine Eigenzustände: $|x\rangle$ und $|y\rangle$. Für das Untersystem „Rechtes Photon“ gilt das gleiche. Der allgemeine Zustand des Gesamtsystems ist dann

$$|\Psi\rangle = c_{ll}|xx\rangle + c_{lr}|xy\rangle + c_{rl}|yx\rangle + c_{rr}|yy\rangle \quad , \tag{XI.21}$$

wobei entsprechend der Definition in Kapitel XI

$$|xx\rangle = |x\rangle_l|x\rangle_r, \quad |xy\rangle = |x\rangle_l|y\rangle_r \quad \text{etc.} \tag{XI.22}$$

gilt.

---

die beiden Photonen verschränkt. Die Verschränkung besteht darin, dass die Polarisationen der beiden Photonen im gleichen quantenmechanischen Zustand sind. Es werden mit gleicher Häufigkeit immer nur die Messwertpaare (x, x) oder (y, y) registriert. x und y bezeichnen die jeweils gemessenen Polarisationsrichtungen. Der verschränkte Zustand ist

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|xx\rangle + |yy\rangle\right) \quad . \tag{XI.23}$$

In $|xx\rangle$ steht das linke x für das nach links fliegende Photon, das auf den Analyator I trifft und das rechte x für das nach rechts fliegende Photon, das auf Analysator II trifft. Für $|yy\rangle$ gilt entsprechendes. Wir können weder für das linke noch für das rechte Photon sagen, das es in x- oder in y-Richtung polarisiert ist. Wären beide Photonen x-polarisiert, dann würde

$$|\Psi\rangle = |xx\rangle \tag{XI.24}$$

gelten. So ist es aber nicht; die Photonen werden in keinem bestimmten Polarisationszustand x oder y erzeugt, sondern in dem verschränkten Zustand. Dafür sorgt der atomare Prozess in der Quelle.
Die Projektion in eine bestimmte Polarisationsrichtung erfolgt beim Messprozess, d.h. wenn ein Photon auf einen Analysator trifft. Wenn das linke Photon beim Messprozess am Analysator I in x projiziert wird, wird auch das rechte Photon in x projiziert. Nun stellen wir uns vor, der Abstand des rechten Analysators II von der Quelle sei geringfügig grösser als der des linken. Ausserdem seien die Abstände gross, z.B. einige Km. Das linke Photon wird dann zuerst gemessen, also in x oder y projiziert. Das rechte Photon zeigt dann unmittelbar danach den gleichen Messwert.

Paradoxon: Wie kann das rechte Photon so schnell (also mit Überlichtgeschwindigkeit) von der Projektion des linken Photons erfahren haben?

Einstein sprach von „spukhafter Fernwirkung“ und zweifelte die Vollständigkeit der Quantentheorie an.

Die Antwort ist aber: Die verschränkten Photonen bilden bis zur Messung ein gemeinsames Gesamtsystem korrelierter Untersysteme, auch wenn sie weit voneinander entfernt sind, und „wissen immer voneinander“. Solche Quantensysteme sind nicht lokal!

Nun ja: Man könnte den Verdacht hegen, vielleicht wird den Photonen bei ihrer Erzeugung doch schon eine gemeinsame Polarisationsrichtung aufgeprägt, die uns aber verborgen bleibt. Die Polarisation wäre dann eine sog. verborgene Variable. Mit ausgeklügelten Experimenten konnte aber widerlegt werden, dass es verborgene Variable gibt. Bei Existenz verborgener Variable müsste die sog. Bell'sche Ungleichung gelten. Für die Situation der verschränkten Photonen ist die Bell'sche Ungleichung aber verletzt.

Kapitel XII

Dekohärenz (Decoherence)

In diesem Kapitel soll die Frage erörtert werden, warum zwischen Quantenobjekten und klassischen Objekten (Makroobjekten) unterschieden wird und zwei unterschiedliche Theorien zur Anwendung kommen. Wann und wie gehen denn Quantenobjekte in Makroobjekte (und vice versa) über? Gibt es eine Schnittstelle? Ist sie eine Frage der Ausdehnung; sind Quanten eben klein und klassische Objekte groß? Die Größe kann es aber nicht wirklich sein, denn das Quantenobjekt „Supraleiter“ hat makroskopische Ausdehnung! Also woran liegt es, dass z.B. Katzen oder die Orbits von Planeten nicht durch eine Schrödinger-Gleichung beschrieben werden?

Zum Begriff Dekohärenz:

> Kohärenz := Interferenz-Fähigkeit eines Systems in einer Superposition.
>
> Dekohärenz := keine Interferenz-Fähigkeit bei Superposition.

1 Schrödingers Katze

Schrödinger hat Mitte der dreißiger Jahre die Frage nach dem Verhältnis von Quantenobjekten und Makroobjekten in einem Gedankenexperiment auf die Spitze getrieben, dass den Namen „Schrödingers Katze“ erhielt. In diesem Gedankenexperiment verbindet er Zustände von Quantenobjekten unmittelbar mit Zuständen von Makroobjekten (z.B. einer Katze). Die typische Eigenschaft von Quanten ist bekanntlich, dass sie sich in beliebigen Zuständen befinden können. Auf Eigenzustände werden diese allgemeinen Zustände erst bei einer Messung projiziert. Die Übertragung der allgemeinen Zustände von Quantenobjekten auf Makroobjekte führt zu seltsamen Erscheinungen.

Gedankenexperiment:

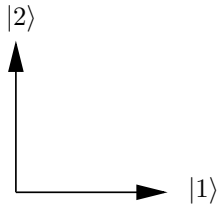
- Radioaktive Substanz + Geiger-Zähler + Hammer + Giftampulle + Katze in einer isolierten Box
- Radioaktive Substanz sei so beschaffen, dass im Mittel ein Zerfall pro Stunde
- Bei einem Zerfall spricht Geigerzähler an und löst einen Mechanismus aus, über den der Hammer die Giftampulle zerschlägt und die Katze stirbt.

Problem:

- Radioaktive Substanz ist ein Quantensystem, z.B. Atom
- Als Observable wird Zerfallszustand $\hat{z}$ betrachtet
- $\hat{z}$ hat zwei nichtentartete Eigenzustände

$|1\rangle$ Atom ist nicht zerfallen (1 Teilchen)

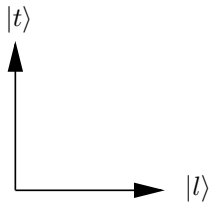
$|2\rangle$ Atom ist zerfallen (2 Teilchen)



- Als Observable der Katze wird $\hat{K}$ betrachtet
- $\hat{K}$ hat ebenfalls zwei Eigenzustände

$|t\rangle$ tot

$|l\rangle$ lebend

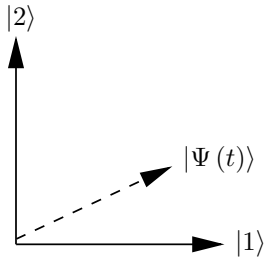


- $|1\rangle$ und $|l\rangle$ korrespondieren unmittelbar miteinander, ebenso wie $|2\rangle$ und $|t\rangle$
- Zeitentwicklung des Quantensystems wird durch den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}$ beschrieben
- Bei $t = 1$ h gilt für den Atom-Zustand $|\Psi_A(t)\rangle$ des Quantensystems im Schrödinger-Bild

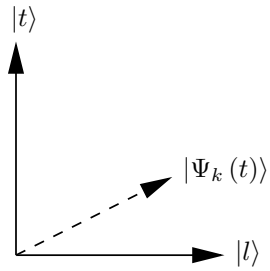
$$|\Psi_A(t)\rangle = \hat{U}(t,0)\,|1\rangle \quad , \tag{XII.1}$$

wenn zur Startzeit $t = 0$ das Atom als nicht zerfallen präpariert wurde

- Nun sei z.B. bei $t = 1h$



- Zustand der Katze bei $t = 1h$



- Überlagerungszustände einer gleichzeitig lebenden und toten Katze sind nicht bekannt

2 Zerstörung von Überlagerungszuständen

Auf das Paradoxon mit Schrödingers Katze gibt es zwei Versionen der Erklärung.

Ältere Version (Kopenhagener Schule):

- Grundidee: Allgemeine Quantenzustände werden bei einer Messung einer Observablen des Systems auf einen Eigenzustand projiziert; Sprachgebrauch nach der Kopenhagener Schule ist Reduktion auf einen Eigenzustand oder Kollaps in einen Eigenzustand hinein.
- Messung von $\hat{z}$ liefert entweder $|1\rangle$ oder $|2\rangle$ mit den angenommenen Wahrscheinlichkeiten von je $1/2$
- Messung von $\hat{K}$ liefert entweder $|l\rangle$ oder $|t\rangle$ ebenfalls mit den Wahrscheinlichkeiten $1/2$
- Messung von $\hat{K}$ bedeutet aber, man muss in der Box nachschauen
- „Erlösung“ der Katze aus ihrem Überlagerungszustand wird damit vom Beobachter(!) abhängig
- Erklärung ist nicht für jedermann befriedigend

Neuere Version (Dekohärenz):

- Grundidee: Makroobjekte sind nicht wirklich von ihrer Umgebung isolierbar, Quantenobjekte schon; die unvermeidbare Wechselwirkung von Makroobjekten mit ihrer Umgebung wirkt wie eine Vielzahl von Messungen, die die Interferenz-Fähigkeit zerstört
- Für Modellsysteme bestehend aus einem Quantenobjekt + Umgebung kann eine Zeit ausgerechnet werden, ab der die Interferierbarkeit von Überlagerungszuständen verloren geht
- Zeit heißt Dekohärenz-Zeit

$$t_D \sim \frac{1}{T \cdot m} \quad , \tag{XII.2}$$

  wobei

  T Temperatur des Systems,

  m Masse des Systems

- Für Makrosysteme ist t_D extrem kurz.