

Theoretische Physik IV: Quantenmechanik I

Dirk H. Rischke

Sommersemester 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Grenzen klassischer Physik	1
1.1	Quantelung elektromagnetischer Strahlung	1
1.1.1	Schwarzkörperstrahlung und Wiensches Strahlungsgesetz	1
1.1.2	Rayleigh-Jeans-Gesetz	4
1.1.3	Plancksches Strahlungsgesetz	10
1.1.4	Photoelektrischer Effekt	14
1.1.5	Compton-Effekt	16
1.2	Energiequantelung in Atomen	19
1.2.1	Ritzsches Kombinationsprinzip	19
1.2.2	Bohrsches Atommodell	22
1.2.3	Franck-Hertz-Versuch	25
1.3	Wellenaspekte der Materie	26
1.3.1	Beugung am Spalt	26
1.3.2	Beugung am Mehrfachspalt	31
1.3.3	Beugung am Kristall	34
1.3.4	De Broglie-Wellen	38
2	Wellenmechanik	43
2.1	Schrödinger-Gleichung	43
2.1.1	Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	43
2.1.2	Hamilton-Operator	44
2.1.3	Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	45
2.1.4	Impuls-Operator	45
2.2	Wellenfunktion	46
2.2.1	Statistische Interpretation der Wellenfunktion	46
2.2.2	Wahrscheinlichkeitserhaltung	47
2.2.3	Freie Wellen	48
2.2.4	Superpositionsprinzip	51
2.2.5	Wellenpakete	52
2.2.6	Wellenfunktion im Impulsraum	55
2.2.7	Periodische Randbedingungen	56
2.3	Operatoren und Erwartungswerte	58
2.3.1	Erwartungswerte, Schwankungen	58
2.3.2	Orts- und Impulsdarstellung von Operatoren	60
2.3.3	Operatoren in krummlinigen Koordinaten	63
2.3.4	Produkte von Orts- und Impuls-Operator	64
2.3.5	Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation	65
2.3.6	Nicht-Vertauschbarkeit von Operatoren	67

3	Grundlagen der Quantenmechanik	69
3.1	Hilbert-Raum und Operatoren	70
3.1.1	Hilbert-Raum	70
3.1.2	Uneigentliche Zustandsvektoren	76
3.1.3	Weylsche Eigendifferentiale	79
3.1.4	Lineare Operatoren	81
3.1.5	Eigenwertprobleme	83
3.1.6	Spezielle Operatoren	86
3.1.7	Matrixdarstellung von Operatoren	91
3.2	Axiome der Quantenmechanik und Meßprozesse	93
3.2.1	Axiome der Quantenmechanik	93
3.2.2	Meßprozess	94
3.2.3	Gleichzeitige Meßbarkeit von Observablen	100
3.2.4	Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation	101
3.3	Dynamik von Quantensystemen	103
3.3.1	Schrödinger-Bild	103
3.3.2	Zeitentwicklungsoperator	107
3.3.3	Heisenberg-Bild	111
3.3.4	Wechselwirkungsbild	113
3.3.5	Ehrenfest'sches Theorem	116
3.3.6	Energie-Zeit-Unbestimmtheitsrelation	116
4	Einfache Modellsysteme	119
4.1	Eindimensionale Potentialprobleme	119
4.1.1	Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung	119
4.1.2	Wronski-Determinante	123
4.1.3	Eigenwertspektrum	124
4.1.4	Tunneleffekt und radioaktiver α -Zerfall	135
4.2	Harmonischer Oszillator	138
4.2.1	Definition	138
4.2.2	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	140
4.2.3	Besetzungszahl-Operator	141
4.2.4	Spektrum des harmonischen Oszillators	144
4.2.5	Ortsdarstellung der Eigenfunktionen	147
4.2.6	Parität	149
5	Wasserstoffatom	155
5.1	Quantentheorie des Drehimpulses	155
5.1.1	Vertauschungsrelationen	155
5.1.2	Eigenwertproblem	156
5.1.3	Matrixdarstellung	162
5.1.4	Ortsdarstellung	163
5.2	Das quantenmechanische Zentralkraftproblem	166
5.2.1	Hamilton-Operator	166
5.2.2	Separation der Schrödinger-Gleichung	167

5.2.3	Lösung der Radialgleichung	168
5.2.4	Spektrum	173
5.2.5	Eigenfunktionen	175
6	Spin	181
6.1	Geladene Teilchen in elektromagnetischen Feldern	181
6.1.1	Hamilton-Operator	181
6.1.2	Statische, homogene Magnetfelder	182
6.1.3	Zeeman-Effekt	183
6.2	Stern-Gerlach-Versuch	184
6.3	Mathematische Beschreibung des Spins	186
6.3.1	Vertauschungsrelationen	186
6.3.2	Eigenfunktionen und Eigenwerte	187
6.3.3	Hilbert-Raum des Spins	187
6.3.4	Spin $\mathbf{S} = \mathbf{1}/2$	191
6.4	Pauli-Gleichung	193

1 Grenzen klassischer Physik

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts galt die Physik als eine Wissenschaft, in der alle Naturphänomene mit den bekannten Gesetzen der **Klassischen Physik**, d.h. der **Mechanik** nach Newton bzw. Lagrange oder Hamilton und der **Elektrodynamik** nach Maxwell, beschreibbar erschienen. Als die Experimentiertechniken jedoch genau genug wurden, um den Bereich atomarer Dimensionen zu erschließen, traten Phänomene zutage, die sich nicht mit den Gesetzen der klassischen Physik erklären ließen. Die theoretische Beschreibung dieser Phänomene erforderte ein radikales Umdenken: eine **neue** physikalische Theorie, die **Quantenmechanik**, war erforderlich, um Prozesse auf atomaren Längen- und Zeitskalen zu beschreiben. In diesem Kapitel sollen einige der experimentellen Befunde erläutert werden, die zur Entwicklung der Quantenmechanik geführt haben und letztlich nur mit Hilfe dieser neuen physikalischen Theorie erklärt werden können.

1.1 Quantelung elektromagnetischer Strahlung

1.1.1 Schwarzkörperstrahlung und Wiensches Strahlungsgesetz

Der sog. **Schwarze Körper** ist eine physikalische Modellvorstellung, die von G. Kirchhoff 1859 eingeführt wurde. Es handelt sich dabei um einen Körper, der **jegliche** auf ihn auftreffende Strahlung absorbiert und **nichts** reflektiert. Eine mögliche **Realisierung** eines solchen Schwarzen Körpers besteht aus einem Hohlraum mit einem kleinen Loch, s. Abb. 1.1. Strahlung kann durch das Loch eindringen, aber es ist extrem unwahrscheinlich, dass sie durch das Loch wieder austritt, selbst wenn die Innenwände des Hohlraums ideal reflektierend sind. Das Loch selbst verhält sich also wie ein Schwarzer Körper.

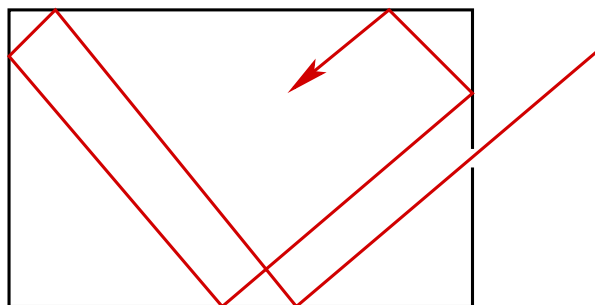


Abbildung 1.1: Hohlraum mit einem kleinen Loch als Realisierung eines Schwarzen Körpers. Strahlung kann durch das Loch in den Hohlraum eintreten, aber es ist unwahrscheinlich, dass sie wieder austritt.

Dennoch tritt Strahlung **aus** dem Loch heraus, allerdings keine reflektierte Strahlung, sondern sog. **Wärmestrahlung**. Diese hat ihren Ursprung in der **Temperatur** des Innenraums des Hohlkörpers, d.h. seiner Wände sowie der Luft im Innenraum, welche im thermodynamischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur wie die Wände hat. Wärmestrahlung ist ebenfalls **elektromagnetische Strahlung**. Die Wärmestrahlung, die ein Schwarzer Körper aussendet, bezeichnet man als **Schwarzkörperstrahlung**.

Im thermodynamischen Gleichgewicht absorbieren und reflektieren die Wände dieselbe Strahlungsmenge. Im Inneren des Hohlraums herrscht also eine **konstante** Energiedichte des Strahlungsfeldes. Im Fall des Vakuums gilt (vgl. Gl. (1.110) der Vorlesung “Theoretische Physik III: Elektrodynamik)

$$w = \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0} \vec{B}^2 \right) .$$

Wärmestrahlung ist nicht monofrequent, sie besitzt ein **kontinuierliches Energiespektrum**. Die **spektrale Energiedichte** ist definiert als

$$\rho(\omega) = \frac{dw}{d\omega} , \tag{1.1}$$

wobei ω die **Kreisfrequenz** der elektromagnetischen Welle ist. Die Energiedichte w ist offenbar das Integral von $\rho(\omega)$ über alle Kreisfrequenzen,

$$w = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \equiv \int_0^\infty d\omega \frac{dw}{d\omega} = \int dw . \tag{1.2}$$

Kirchhoff konnte nun zeigen, dass die Strahlung im Hohlraum im thermodynamischen Gleichgewicht **homogen** und **isotrop** ist, also an allen Orten gleich und von der Richtung unabhängig. Außerdem kann die Beschaffenheit der Wände keine Rolle spielen, nur ihre Temperatur. Daher ist die spektrale Energiedichte lediglich eine Funktion der Kreisfrequenz ω und der **Temperatur** T ,

$$\rho(\omega) = f(\omega, T) .$$

W. Wien konnte 1896 zeigen, dass

$$f(\omega, T) = \omega^3 g\left(\frac{\omega}{T}\right) . \tag{1.3}$$

Dieses sog. **Wiensche Strahlungsgesetz** besagt, dass die Funktion $f(\omega, T)$ abgesehen von einem Vorfaktor ω^3 lediglich eine Funktion des **Verhältnisses** ω/T ist. Daraus ergeben sich einige interessante **Folgerungen**:

- (i) Aus der für einen Schwarzen Körper der Temperatur T gemessenen spektralen Energiedichte $f(\omega, T)$ kann man die für eine andere Temperatur T' geltende spektrale Energiedichte $f(\omega, T')$ des Schwarzen Körpers bestimmen. Für eine Kreisfrequenz

$$\omega' \equiv \omega \frac{T'}{T} \tag{1.4}$$

gilt nämlich

$$g\left(\frac{\omega'}{T'}\right) = g\left(\frac{\omega}{T}\right),$$

so dass

$$f(\omega', T') = \omega'^3 g\left(\frac{\omega'}{T'}\right) = \left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^3 \omega^3 g\left(\frac{\omega}{T}\right) \equiv \left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^3 f(\omega, T) \equiv \left(\frac{T'}{T}\right)^3 f(\omega, T), \quad (1.5)$$

wobei wir im letzten Schritt die Definition (1.4) der Kreisfrequenz ω' benutzt haben. Um also die spektrale Energiedichte bei der Temperatur T' zu erhalten, muss man lediglich die spektrale Energiedichte bei T mit einem Faktor $(T'/T)^3$ multiplizieren und die Kreisfrequenzskala gemäß Gl. (1.4) verschieben.

- (ii) Damit die gesamte Energiedichte (1.2) einen wohldefinierten (endlichen) Wert annimmt, muss die spektrale Energiedichte $f(\omega, T)$ für $\omega \rightarrow \infty$ hinreichend schnell abfallen,

$$f(\omega, T) \rightarrow 0 \quad (\omega \rightarrow \infty). \quad (1.6)$$

Falls $g(\omega/T)$ für $\omega \rightarrow 0$ schwächer als ω^{-3} divergiert, so geht

$$f(\omega, T) \rightarrow 0 \quad (\omega \rightarrow 0). \quad (1.7)$$

Daher hat $f(\omega, T)$ als Funktion von ω mindestens ein Maximum zwischen $\omega = 0$ und $\omega \rightarrow \infty$, z.B. bei $\omega = \omega^*$, vgl. Abb. 1.2. Das Skalierungsgesetz (1.5) besagt, dass,

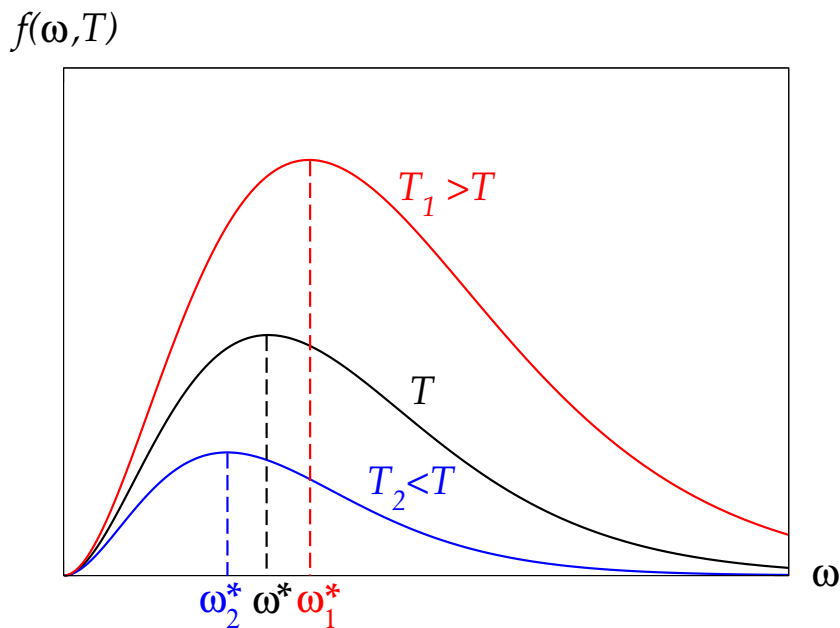


Abbildung 1.2: Qualitativer Verlauf der spektralen Energiedichte $f(\omega, T)$ für verschiedene Temperaturen.

falls die Funktion $f(\omega, T)$ ein Maximum bei ω^* annimmt, die Funktion $f(\omega', T')$ ein

Maximum bei $\omega'^* = \omega^* T'/T$ annimmt, d.h. für beliebige Temperaturen T, T' sind die Maxima der spektralen Energiedichte über die Relation

$$\frac{\omega'^*}{T'} = \frac{\omega^*}{T} = \text{const.}$$

miteinander verknüpft. Die Maxima der spektralen Energiedichten verschieben sich daher bei Temperaturänderungen wie in Abb. 1.2 gezeigt. Wegen $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$ gilt auch

$$\lambda^* T = \text{const.}$$

Dies ist das sog. **Wiensche Verschiebungsgesetz**: je kälter der (Schwarze) Körper, desto langwelliger ist die Strahlung am Maximum der spektralen Energiedichte. Da die Wellenlänge λ^* am Maximum der spektralen Energiedichte proportional zur **mittleren** Wellenlänge der emittierten Strahlung ist, wird die Strahlung auch im Mittel immer langwelliger, je kälter der (Schwarze) Körper ist.

(iii) Gemäß Gl. (1.2) ist die gesamte Energiedichte des Schwarzen Körpers

$$w = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) = \int_0^\infty d\omega f(\omega, T) = \int_0^\infty d\omega \omega^3 g\left(\frac{\omega}{T}\right) = T^4 \int_0^\infty dx x^3 g(x),$$

wobei wir die Variablensubstitution $x \equiv \omega/T$ vorgenommen haben. Der Wert des Integrals ist konstant,

$$\int_0^\infty dx x^3 g(x) \equiv \sigma = \text{const.}, \quad (1.8)$$

so dass

$$w = \sigma T^4. \quad (1.9)$$

Dies ist das sog. **Stefan-Boltzmann-Gesetz**. Die Konstante σ heißt **Stefan-Boltzmann-Konstante**. Sie hängt von den mikroskopischen Eigenschaften des Schwarzen Körpers ab.

Ausgehend von experimentellen Befunden gab Wien auch einen heuristischen Ansatz für die Funktion $g(\omega/T)$ an,

$$g\left(\frac{\omega}{T}\right) = a e^{-b\omega/T}, \quad (1.10)$$

mit Konstanten a, b . Dieser Ansatz erfüllt die Bedingungen (1.6), (1.7) an die spektrale Energiedichte und beschreibt die experimentellen Befunde recht gut für große Kreisfrequenzen, $\omega \gg T/b$, versagt aber im Bereich kleinerer Frequenzen, vgl. Abb. 1.3. Außerdem ist es unklar, wie der heuristische Ansatz aus einer zugrundeliegenden Theorie abgeleitet werden kann. Wir werden im folgenden Abschnitt nämlich sehen, dass die klassische Elektrodynamik ein vollkommen anderes Verhalten für die Funktion $g(\omega/T)$ vorhersagt.

1.1.2 Rayleigh-Jeans-Gesetz

Die Berechnung der Funktion $g(\omega/T)$ auf der Basis der klassischen Elektrodynamik geht auf **Rayleigh** und das Jahr 1900 zurück. Für die elektromagnetischen Potentiale gelten im Hohlraum (in Abwesenheit von Ladungen oder Strömen) in Coulomb-Eichung,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) = 0,$$

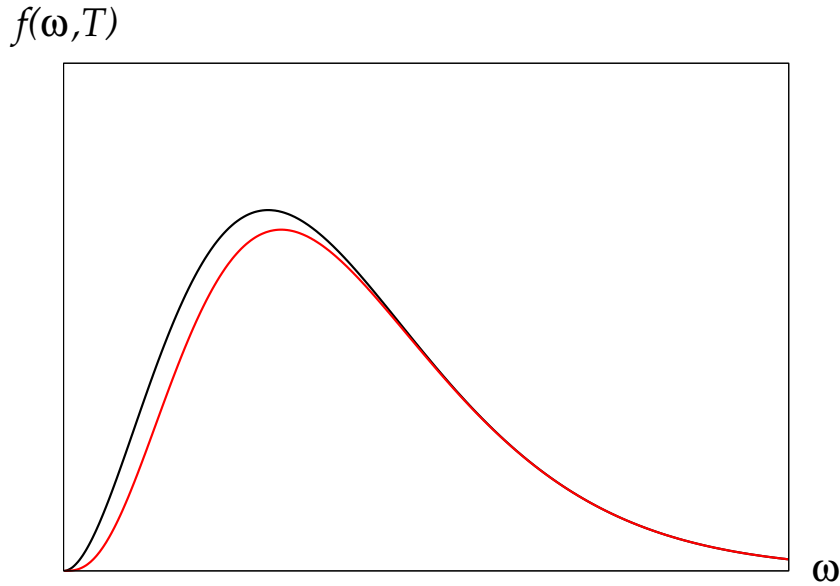


Abbildung 1.3: Experimentell gemessene spektrale Energiedichte (schwarz) und der heuristische Ansatz von Wien (rot) für geeignet gewählte Konstanten a, b .

die Bewegungsgleichungen

$$\Delta\varphi(t, \vec{r}) = 0, \quad \square\vec{A}(t, \vec{r}) = 0, \quad (1.11)$$

vgl. Abschnitt 2.1.2, Beispiel (iv), der Vorlesung “Theoretische Physik III: Elektrodynamik”. Für eine einzelne **Mode** des elektromagnetischen Feldes mit Kreisfrequenz ω und Wellenzahlvektor \vec{k} gilt

$$\begin{aligned} \varphi(t, \vec{r}) &= \varphi_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \\ \vec{A}(t, \vec{r}) &= \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Eingesetzt in die Bewegungsgleichungen (1.11) ergibt sich

$$-k^2 \varphi_0 = 0, \quad \left(\frac{\omega^2}{c^2} - k^2\right) \vec{A}_0 = 0.$$

Die erste Gleichung erlaubt für nichtverschwindende Wellenzahlen k lediglich die Lösung $\varphi_0 = 0$, d.h. dass auch das skalare Potential im Hohlraum verschwindet, $\varphi(t, \vec{r}) = 0$. Die zweite Gleichung ergibt die wohlbekannte **Dispersionsrelation** der elektromagnetischen Wellen,

$$\omega = \pm c k. \quad (1.13)$$

In Coulomb-Eichung ist das Vektorpotential **transversal**,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) = 0 \implies \vec{k} \cdot \vec{A} = 0. \quad (1.14)$$

Dies bedeutet, dass nur zwei der Komponenten von \vec{A} unabhängig sind. Sie entsprechen den unabhängigen Polarisationsrichtungen des elektromagnetischen Feldes.

Wenn die elektromagnetische Welle nun auf die Hohlraumwand auftrifft, so gelten an der Grenzfläche für die elektromagnetischen Felder die Beziehungen (5.56) aus der Vorlesung "Theoretische Physik III: Elektrodynamik",

$$\begin{aligned}\vec{n} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) &= 0, \\ \vec{n} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) &= 0, \\ \vec{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) &= 0, \\ \vec{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) &= 0,\end{aligned}$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor auf der Grenzfläche ist und die Größen mit Index 1 die Felder auf der Seite des Hohlraumes und die mit Index 2 die auf der Seite der Hohlraumwand sind, vgl. Abb. 1.4.

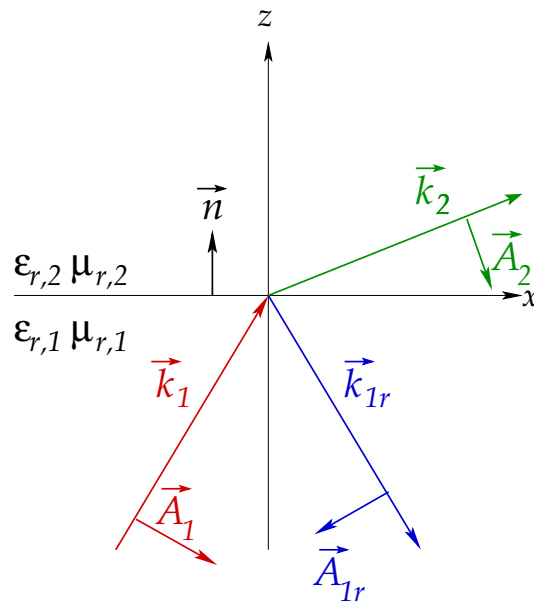


Abbildung 1.4: Reflexion und Brechung von elektromagnetischen Wellen an einer Grenzfläche.

Wir nehmen an, dass die Wände des Hohlraums **ideal** verspiegelt sind, d.h. dass die Felder auf der Seite des Hohlraums verschwinden, $\vec{D}_2 = \vec{B}_2 = \vec{E}_2 = \vec{H}_2 \equiv 0$. Nehmen wir außerdem noch an, dass der Hohlraum mit einem linear isotropen Medium angefüllt ist, für das $\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$ und $\vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H}$ gilt, vgl. Abschnitt 5.2 der Elektrodynamik-Vorlesung, so gilt

$$\vec{n} \cdot \vec{E}_1 = \vec{n} \cdot \vec{B}_1 = \vec{n} \times \vec{E}_1 = \vec{n} \times \vec{B}_1 \equiv 0, \quad (1.15)$$

d.h. sowohl die Normal- als auch die Tangentialkomponenten von \vec{E}_1 und \vec{B}_1 verschwinden an der Grenzfläche.

In Coulomb-Eichung (in der, wie gerade gesehen, $\varphi \equiv 0$) gilt mit Gl. (1.12)

$$\vec{E}_1 = -\vec{\nabla}\varphi_1 - \frac{\partial \vec{A}_1}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{A}_1}{\partial t} = i\omega_1 \vec{A}_{01} e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1 - \omega_1 t)} = i\omega_1 \vec{A}_1(t, \vec{r}),$$

d.h. \vec{E}_1 und \vec{A}_1 zeigen in die gleiche Richtung. Außerdem gilt wegen $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ für Wellen der Form (1.12) die Beziehung

$$\vec{B}_1 = i \vec{k}_1 \times \vec{A}_1,$$

das magnetische Induktionsfeld steht also senkrecht auf der von \vec{k}_1 und \vec{A}_1 aufgespannten Ebene.

Gleichung (1.15) liefert also folgende Bedingungen für \vec{A}_1 an der Grenzfläche,

$$\vec{n} \cdot \vec{A}_1 = \vec{n} \cdot (\vec{k}_1 \times \vec{A}_1) = \vec{n} \times \vec{A}_1 = \vec{n} \times (\vec{k}_1 \times \vec{A}_1) = 0. \quad (1.16)$$

O.B.d.A. legen wir das Koordinatensystem so, dass \vec{k}_1 in der (xz) -Ebene liegt, vgl. Abb. 1.4. Die zweite Bedingung besagt, dass \vec{A}_1 keine y -Komponente hat (ansonsten wäre das Spatprodukt von $\vec{n} \equiv \vec{e}^z$, \vec{k}_1 und \vec{A}_1 nicht null). Das Vektorpotential \vec{A}_1 liegt also ebenfalls in der (xz) -Ebene und steht wegen der Transversalitätsbedingung (1.14) senkrecht auf \vec{k}_1 , vgl. Abb. 1.4. Die erste Bedingung erzwingt nun, dass \vec{A}_1 keine z -Komponente hat (da $\vec{n} \equiv \vec{e}^z$). Die Transversalitätsbedingung (1.14) reduziert sich damit auf $k_1^x A_1^x = 0$, d.h. entweder verschwindet die x -Komponente von \vec{k}_1 oder die von \vec{A}_1 . Im ersten Fall zeigt \vec{k}_1 in z -Richtung und \vec{A}_1 in x -Richtung, aber dann besagt die dritte Bedingung, dass $\vec{A}_1 = 0$ sein muss. Im zweiten Fall ist $\vec{A}_1 = (0, 0, 0)^T$, verschwindet also ebenfalls.

Das Resultat dieser Betrachtung ist, dass das Vektorpotential an der Hohlraumwand verschwindet. Wir wählen nun der Einfachheit halber einen quaderförmigen Hohlraum mit Kantenlänge a und legen das Koordinatensystem wie in Abb. 1.5 gezeigt fest.

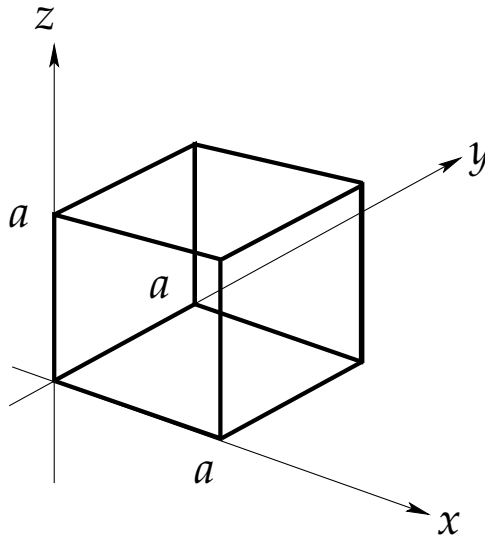


Abbildung 1.5: Wahl des Koordinatensystems für den Hohlraum.

19.4.2024

Für einen gegebenen Wellenzahlvektor \vec{k}_1 ist die allgemeine Lösung für das Vektorpotential \vec{A}_1 , welches den Randbedingungen (1.16) genügt, also auf den Wänden des Hohlraums verschwindet, sowie reellwertige elektromagnetische Felder liefert, die folgende

$$\vec{A}_1(t, \vec{r}) = \vec{A}_{01} \sin(k_1^x x) \sin(k_1^y y) \sin(k_1^z z) \sin(\omega_1 t), \quad (1.17)$$

wobei der konstante Amplitudenvektor \vec{A}_{01} reellwertig ist und die Komponenten des Wellenzahlvektors die Bedingungen

$$k_1^x = n_x \frac{\pi}{a}, \quad k_1^y = n_y \frac{\pi}{a}, \quad k_1^z = n_z \frac{\pi}{a}, \quad n_i \in \mathbb{N}, \quad i = x, y, z, \quad (1.18)$$

erfüllen. Es sind also nur **diskrete** Werte für den Wellenzahlvektor erlaubt. Physikalisch bedeutet dies, dass sich zwischen gegenüberliegenden Hohlraumwänden **stehende Wellen** ausbilden, s. Abb. 1.6.

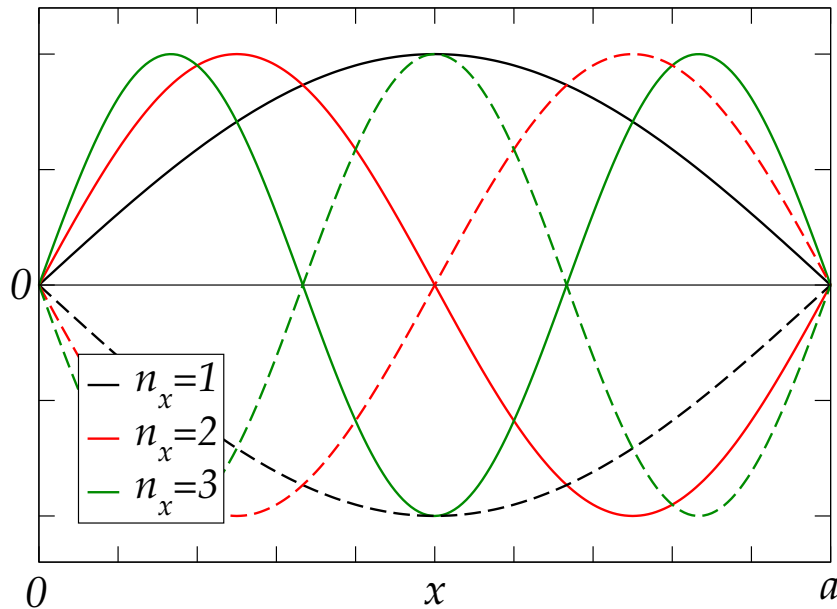


Abbildung 1.6: Stehende Wellen entlang der x -Achse im Hohlraum.

Die zu den erlaubten Wellenzahlvektoren gehörenden Kreisfrequenzen sind aufgrund der Dispersionsrelation (1.13) gegeben durch

$$\omega^2 = c^2 k^2 = c^2 \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \equiv c^2 \frac{\pi^2}{a^2} n^2, \quad (1.19)$$

wobei $n \equiv |\vec{n}|$ der Betrag des Vektors $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)^T$ ist.

Um die spektrale Energiedichte (1.1) zu berechnen, müssen wir zunächst die Zahl der Zustände bestimmen, die es für eine gegebene Kreisfrequenz ω gibt (die spektrale Energiedichte ist dann diese Zahl pro Frequenzintervall $d\omega$, gewichtet mit der Energie der

Zustände und dividiert durch das Volumen). Dies ist äquivalent zur Frage, wieviele Vektoren \vec{n} den gleichen Betrag n haben. Für gegebenes n liegen im Raum der Vektoren \vec{n} genau

$$dN = \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn$$

Vektoren im ersten Oktanten (d.h. $n_i > 0, i = x, y, z$) in einer Kugelschale vom Radius n mit der Dicke dn , vgl. Abb. 1.7.

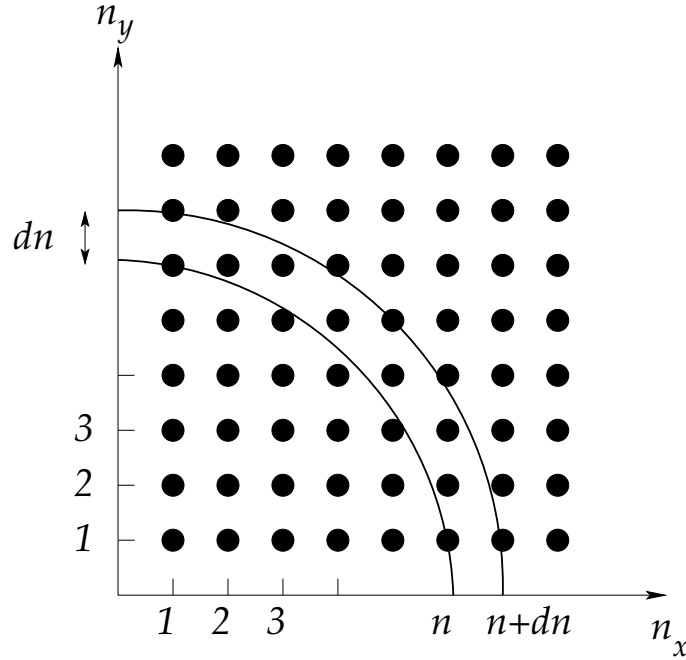


Abbildung 1.7: Raum der Vektoren \vec{n} (Projektion auf $n_z = 0$). Jeder Punkt entspricht einem möglichen Vektor \vec{n} . Es gilt, die Zahl der möglichen Vektoren im ersten Oktanten der Kugelschale mit Radius n und Dicke dn zu ermitteln.

Ersetzen wir n durch die Kreisfrequenz gemäß Gl. (1.19), so ergibt sich für die Zahl der Zustände mit Kreisfrequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$

$$dN = \frac{\pi}{2} \left(\frac{a}{\pi c} \right)^3 \omega^2 d\omega ,$$

bzw. für die Zahl der Zustände mit Kreisfrequenz ω **pro Frequenzintervall** $d\omega$

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{a^3 \omega^2}{2\pi^2 c^3} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c^3} .$$

Um die Zahl der **Moden** des elektromagnetischen Feldes mit Kreisfrequenz ω zu ermitteln, bedenken wir, dass es zu jeder Kreisfrequenz ω **zwei** unabhängige Polarisationsrichtungen gibt, so dass das obige Ergebnis noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren ist,

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} . \tag{1.20}$$

Nun müssen wir dieses Resultat mit der Energie der Moden multiplizieren, um die **Energie pro Frequenzintervall** zu erhalten. Der **Virialsatz** der Statistischen Physik besagt, dass im thermodynamischen Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad die mittlere Energie $k_B T$ trägt (wobei sowohl kinetische als auch potentielle Energie gezählt werden), mit der Boltzmann-Konstanten $k_B = 1.380\,649 \cdot 10^{-23}$ J/K. (Dieser Wert ist exakt, weil über ihn die Temperatureinheit K (\cong Kelvin) definiert wird.) Damit ist die gesamte Energie pro Frequenzintervall

$$\frac{dW}{d\omega} = k_B T \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3}.$$

Für die **Energiedichte pro Frequenzintervall**, also genau die **spektrale Energiedichte** (1.1) ergibt sich nach Division durch das Volumen

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dW}{d\omega} = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (1.21)$$

Dies ist das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**. Wir berechnen aus der spektralen Energiedichte noch die Funktion

$$g\left(\frac{\omega}{T}\right) \equiv \frac{1}{\omega^3} f(\omega, T) = \frac{1}{\omega^3} \rho(\omega) = \frac{k_B}{\pi^2 c^3} \frac{T}{\omega}.$$

Das Rayleigh-Jeans-Gesetz kann offenbar nicht für alle Kreisfrequenzen gelten, denn dann wäre die Energiedichte

$$w = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 = \infty. \quad (1.22)$$

Dies ist die sog. **Ultraviolett katastrophe** der klassischen Wärmestrahlung. Für kleine ω/T stellt das Rayleigh-Jeans-Gesetz jedoch eine gute Näherung an experimentelle Daten dar, vgl. Abb. 1.8, in der wir das Rayleigh-Jeans-Gesetz zusammen mit dem Wienschen Gesetz und einer experimentell ermittelten Kurve zeigen. Es scheint, als ob die Natur einem Strahlungsgesetz genügt, welches zwischen dem klassischen Rayleigh-Jeans-Gesetz und dem heuristischen Wienschen Ansatz **interpoliert**. Es gilt nun, dieses Gesetz theoretisch herzuleiten.

1.1.3 Plancksches Strahlungsgesetz

Die theoretische Herleitung des korrekten Strahlungsgesetzes für den Schwarzen Körper gelang **M. Planck** im Jahr 1900. Die entscheidende Korrektur in seiner Herleitung des Strahlungsgesetzes gegenüber der Herleitung von Rayleigh war, **nicht** den Virialsatz zu benutzen, der jedem Freiheitsgrad die mittlere Energie $k_B T$ zuordnet. Planck nannte den Wert der mittleren Energie zunächst $\bar{\epsilon}$, so dass Gl. (1.21) die Form

$$\rho(\omega) = \frac{\bar{\epsilon} \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.23)$$

annimmt. Nun berechnete er $\bar{\epsilon}$ unter folgenden Annahmen:

- (i) Da die detaillierte Beschaffenheit der Hohlraumwände für die Schwarzkörperstrahlung keine Rolle spielt, kann man die Teilchen der Wand, die Wärmestrahlung absorbieren und emittieren, auch als **lineare harmonische Oszillatoren** betrachten.

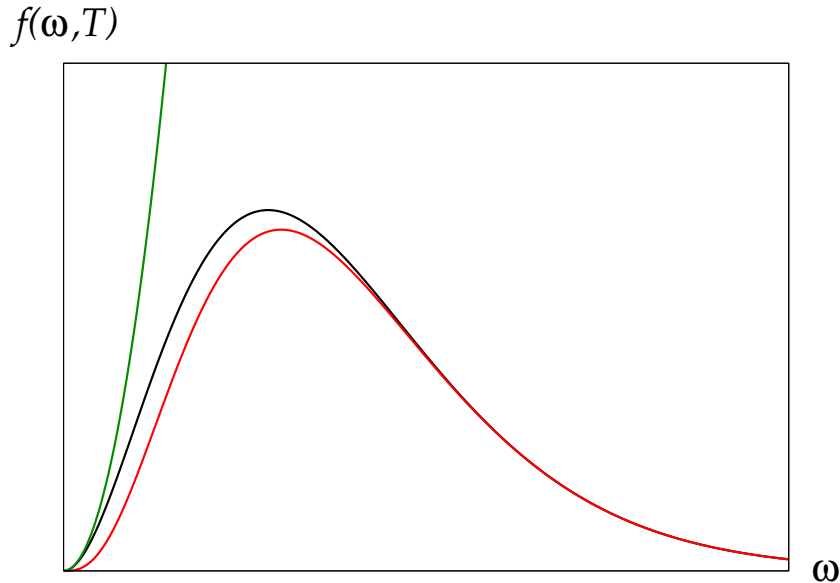


Abbildung 1.8: Experimentell gemessene spektrale Energiedichte (schwarz), der heuristische Ansatz von Wien (rot) für geeignet gewählte Konstanten a, b , sowie das Rayleigh-Jeans-Gesetz (grün).

- (ii) Klassisch betrachtet könnten diese Oszillatoren jede beliebige Energiemenge absorbieren und emittieren. Planck nahm aber an, dass diese Energieaufnahme bzw. -abgabe nur in **diskreten** Mengen geschehen kann, die ein **Vielfaches** einer **kleinsten Energiemenge** ϵ_0 sind,

$$\Delta E_n = n \epsilon_0, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (1.24)$$

Negatives n bedeutet hier, dass Energie vom Strahlungsfeld auf den Oszillator übertragen wird und positives, dass der Oszillator Energie an das Strahlungsfeld abgibt. $n = 0$ steht für den Fall, dass weder Energie aufgenommen noch abgegeben wird.

Konsequenzen aus diesen Annahmen sind:

- (i) Die Oszillatoren selbst können nur **diskrete** Energiezustände annehmen,

$$E_n = n \epsilon_0, \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (1.25)$$

wobei die Energieskala so gewählt wird, dass der Grundzustand eines Oszillators (also der Zustand, in dem Energie weder aufgenommen noch abgegeben wird) per Definition die Energie $E_0 = 0$ hat.

- (ii) Die Energien der Moden des Strahlungsfeldes sind gerade die von den Oszillatoren abgegebenen Energiemengen (1.24) für $n \geq 0$. D.h., auch diese Energien nehmen **diskrete** Werte an, und zwar die gleichen wie die Oszillatoren, Gl. (1.25). Dies muss auch so sein, da sich Wände und Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Die Zahl der Moden, die die Energie $E_n = n \epsilon_0$ tragen, sei $N(n)$. Die **Gesamtzahl** aller energietragenden Moden ist offenbar

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} N(n) .$$

Diese Zahl ist wohldefiniert, wenn für ein bestimmtes $m \in \mathbb{N}_0$ gilt, dass $N(n) = 0 \forall n > m$. Die **Gesamtenergie** im Strahlungsfeld ist dann

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} E_n N(n) = \sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon_0 N(n) .$$

Die gesuchte Größe $\bar{\epsilon}$ ist die **mittlere Energie pro Mode** des Strahlungsfeldes und gegeben durch

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon_0 N(n)}{\sum_{n=0}^{\infty} N(n)} . \quad (1.26)$$

Die Zahl $N(n)$ der Moden mit Energie E_n ist proportional zur **Wahrscheinlichkeit**, für gegebenes E_n genau $N(n)$ Moden zu finden. Im thermodynamischen Gleichgewicht genügt diese Wahrscheinlichkeit der **Gibbschen Verteilung**,

$$N(n) \sim e^{-\beta E_n} = e^{-\beta n \epsilon_0} ,$$

mit $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$, wobei der Proportionalitätsfaktor unerheblich ist, da er in der Berechnung von $\bar{\epsilon}$, Gl. (1.26), sich in Zähler und Nenner gegenseitig weghebt. Wenn wir berücksichtigen, dass

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \epsilon_0})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_0}}$$

gerade eine geometrische Reihe ist, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon_0 e^{-\beta n \epsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon_0}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon_0} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_0}) \\ &= \frac{\epsilon_0 e^{-\beta \epsilon_0}}{1 - e^{-\beta \epsilon_0}} = \frac{\epsilon_0}{e^{\beta \epsilon_0} - 1} . \end{aligned} \quad (1.27)$$

Eingesetzt in Gl. (1.23) ergibt sich also für die **spektrale Energiedichte**

$$\rho(\omega) = \frac{\epsilon_0}{e^{\beta \epsilon_0} - 1} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} .$$

Damit das Wiensche Strahlungsgesetz (1.3) erfüllt ist, muss offenbar

$$\epsilon_0 \sim \omega$$

sein, d.h. die minimale Energiemenge ϵ_0 , die eine Mode des Strahlungsfeldes tragen kann, muss **proportional** zur **Kreisfrequenz** ω dieser Mode sein. Die Proportionalitätskonstante bezeichnet man mit

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} ,$$

wobei

$$h = 6.626\,070\,15 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

das sog. **Plancksche Wirkungsquantum** ist. Die minimale Energie einer Mode des Strahlungsfeldes ist also

$$\epsilon_0 = \hbar \omega = h \frac{\omega}{2\pi} = h \nu .$$

Damit folgt für die spektrale Energiedichte

$$\rho(\omega) = \omega^3 \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} . \quad (1.28)$$

Dies ist das **Plancksche Strahlungsgesetz**. Wir lesen daraus unmittelbar die Funktion $g(\omega/T)$ des Wienschen Strahlungsgesetzes (1.3) ab,

$$g\left(\frac{\omega}{T}\right) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} .$$

Für große Kreisfrequenzen, $\omega \gg k_B T/\hbar$, ist $\exp[\hbar\omega/(k_B T)] \gg 1$ und wir können im Nenner die 1 gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigen;

$$g\left(\frac{\omega}{T}\right) \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/(k_B T)}$$

nimmt die Form des Wienschen Ansatzes (1.10) an, mit $a = \hbar/(\pi^2 c^3)$ und $b = \hbar/k_B$. Dagegen kann man für kleine Kreisfrequenzen, $\omega \ll k_B T/\hbar$, die Exponentialfunktion im Nenner in eine Taylor-Reihe entwickeln, $\exp[\hbar\omega/(k_B T)] \simeq 1 + \hbar\omega/(k_B T)$. Man erhält

$$g\left(\frac{\omega}{T}\right) \simeq \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{k_B T}{\hbar \omega} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3 \omega} .$$

Man beachte, dass das Plancksche Wirkungsquantum in dieser Formel nicht mehr auftaucht. Wir vermuten daher, dass diese Form auch in einer **klassischen** Rechnung Gültigkeit besitzt. In der Tat liefert das Resultat für kleine Kreisfrequenzen, eingesetzt in die spektrale Energiedichte, genau das Rayleigh-Jeans-Gesetz (1.21), das mit Methoden der klassischen Elektrodynamik (und dem Virialsatz der Statistischen Physik) abgeleitet wurde.

Das Plancksche Strahlungsgesetz (1.23) erfüllt also genau die Anforderung, zwischen dem Rayleigh-Jeans-Gesetz und dem Wienschen Ansatz zu interpolieren. In der Tat stellt die schwarze Kurve in Abb. 1.8 nicht etwa eine Interpolation experimenteller Daten dar, sondern (weil damit praktisch identisch) die durch Gl. (1.28) gegebene Plancksche spektrale Energiedichte.

Mit der spektralen Energiedichte (1.28) läßt sich die Stefan-Boltzmann-Konstante (1.8) berechnen,

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{w}{T^4} = \frac{1}{T^4} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3 T^4} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3 T^4} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} , \end{aligned}$$

wobei wir im Integral $x = \hbar\omega/(k_B T)$ substituiert haben. Das Integral kann man in einer Integraltafel [13] nachschlagen; es hat den Wert $\pi^4/15$, so dass das Ergebnis lautet

$$\sigma = \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^2}{15}. \quad (1.29)$$

1.1.4 Photoelektrischer Effekt

Der **photoelektrische Effekt** wurde von **H. Hertz** im Jahr 1887 entdeckt. Er ließ monochromatisches Licht (d.h. Licht mit fester Kreisfrequenz ω) auf eine Metallplatte fallen, vgl. Abb. 1.9. Dabei werden Elektronen ausgelöst, die man detektieren kann.

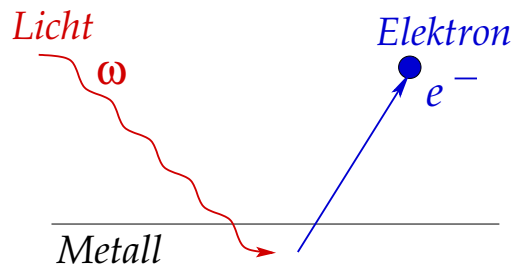


Abbildung 1.9: Zum photoelektrischen Effekt.

Die experimentellen Befunde sind folgende:

- (i) Elektronen werden erst oberhalb einer bestimmten, vom Material abhängigen Grenzfrequenz ω_g ausgelöst.
- (ii) Die kinetische Energie E_{e^-} der ausgelösten Elektronen ist durch ω , aber nicht durch die Lichtintensität bestimmt,

$$E_{e^-} \sim \omega.$$
- (iii) Für $\omega \geq \omega_g$ ist die Zahl der emittierten Elektronen proportional zur Lichtintensität.
- (iv) Es gibt keine zeitliche Verzögerung bei der Auslösung der Elektronen, $\Delta t_{\text{Auslöse}} < 10^{-9}$ s.

All diese Befunde bereiten Probleme, wenn man sie mittels der klassischen Elektrodynamik deuten möchte. Wir greifen exemplarisch die Befunde (ii) und (iv) heraus:

- zu (ii): In der klassischen Elektrodynamik gilt $w \sim \vec{E}^2 \sim I$, d.h. die **Energie** der Strahlung ist proportional zu ihrer **Intensität**. Wenn das eingestrahlte Licht also seine Energie auf die Elektronen überträgt, so würde man erwarten, dass die kinetische Energie der Elektronen mit der Lichtintensität ansteigt, $E_{e^-} \sim I$. Dies widerspricht dem experimentellen Befund (ii). Wenn man die Intensität steigert, gibt es lediglich **mehr** Elektronen (nach (iii) allerdings erst, wenn die Kreisfrequenz des Lichtes ω_g überschreitet). Diese Elektronen besitzen aber dieselbe kinetische Energie wie beim Einstrahlen von Licht **derselben** Kreisfrequenz, aber **geringerer** Intensität.

zu (iv): Dem klassischen Bild zufolge verlassen Elektronen das Metall erst, wenn sie genügend Energie aus dem einfallenden Licht gesammelt haben. Es sollte also eine Zeitverzögerung auftreten, die umso größer ist, je geringer die Lichtintensität ist. Dies widerspricht dem experimentellen Befund (iv).

Die theoretische Deutung des photoelektrischen Effektes gelang **A. Einstein** im Jahr 1905. Basierend auf der Planckschen Hypothese, dass das elektromagnetische Strahlungsfeld Energie nur in diskreten Portionen aufnehmen oder abgeben kann, postulierte er die Existenz sog. **Lichtquanten** mit Energie

$$E_\gamma = \hbar \omega ; \quad (1.30)$$

die berühmte **Lichtquantenhypothese**. Beim Auslösen eines Elektron aus der Metallplatte absorbiert das Elektron zunächst das Lichtquant und nimmt seine Energie auf. Um die Platte zu verlassen, muss es aber noch eine materialspezifische Austrittsarbeit W_A aufbringen. Die kinetische Energie des letztlich detektierten Elektrons ist also die um die Austrittsarbeit verringerte Energie des Lichtquants,

$$E_{e^-} = \frac{1}{2} m v^2 = E_\gamma - W_A = \hbar \omega - W_A . \quad (1.31)$$

Damit sind die o.g. experimentellen Befunde erklärbar:

- (i) Die minimale Kreisfrequenz ω_g , die nötig ist, um Elektronen auszulösen, ist durch die Bedingung

$$E_{e^-} = 0 = \hbar \omega_g - W_A ,$$

d.h.

$$\omega_g = \frac{W_A}{\hbar} \quad (1.32)$$

gegeben. Dies erklärt den experimentellen Befund (i).

- (ii) Mit Gl. (1.32) folgt

$$E_{e^-} = \hbar (\omega - \omega_g) .$$

Dies erklärt den experimentellen Befund (ii).

- (iii) Bei größerer Lichtintensität treffen mehr Lichtquanten (derselben Energie) auf die Platte, die dementsprechend eine größere Zahl von Elektronen auslösen. Dies erklärt (iii).

- (iv) Wenn ein Elektron ein Lichtquant hinreichend großer Energie absorbiert hat, kann es das Metall sofort verlassen, was die verschwindend kurze Auslösezeit (experimenteller Befund (iv)) erklärt.

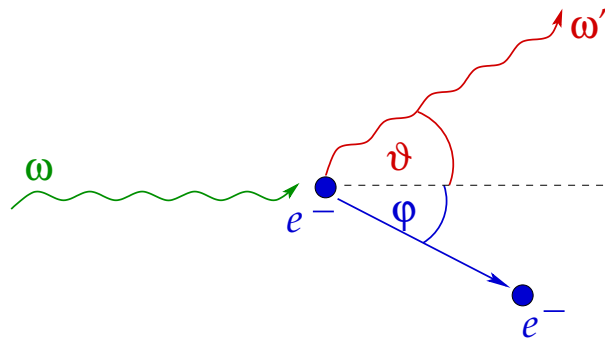


Abbildung 1.10: Zum Compton-Effekt.

23.4.2024

1.1.5 Compton-Effekt

Der **Compton-Effekt** wurde von **A. Compton** 1922 entdeckt. Die Streuung von Röntgenstrahlen an Elektronen, vgl. Abb. 1.10, führt zu einer **Verschiebung der Wellenlänge** $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ des gestreuten Röntgenlichts gegenüber dem eingestrahnten, die vom Streuwinkel ϑ des gestreuten Lichts, nicht aber von der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts abhängt.

Klassisch ist dies nicht zu verstehen: die Streuung von Licht an Materie führt im Rahmen der klassischen Elektrodynamik zu keinerlei Verschiebung der Wellenlänge. Die theoretische Deutung geht auf Compton und **Debye** zurück und beruht auf folgenden Argumenten:

- (i) Gemäß der Einsteinschen Lichtquantenhypothese trägt ein Lichtquant des eingestrahnten Röntgenlichts die Energie $E_\gamma = \hbar\omega$. Wegen der Dispersionsrelation $\omega = ck$ und der Energie-Impuls-Beziehung $E = cp$ für Objekte, die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, trägt das Lichtquant auch einen **Impuls**,

$$p_\gamma = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar k ,$$

bzw. als Vektor geschrieben, $\vec{p}_\gamma = \hbar \vec{k}$.

- (ii) Der Compton-Effekt ist als **elastischer Zweikörperstoß** zwischen Lichtquant und Elektron zu interpretieren. Dabei bleiben **Energie** und **Impuls erhalten**.

Wir bezeichnen mit ungestrichenen Symbolen Energie und Impuls von Lichtquant und Elektron vor dem Stoß und mit gestrichenen Symbolen die entsprechenden Größen nach dem Stoß. Ruht das Elektron vor dem Stoß, so liefert die Energie-Impuls-Erhaltung die folgenden Gleichungen (selbstverständlich ist relativistisch zu rechnen)

$$\begin{aligned} E_\gamma + E_{e^-} &= \hbar\omega + m_{e^-}c^2 = \hbar\omega' + m_{e^-}\gamma'_{e^-}c^2 = E'_\gamma + E'_{e^-} , \\ \vec{p}_\gamma &= \hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + m_{e^-}\gamma'_{e^-}\vec{v}'_{e^-} = \vec{p}'_\gamma + \vec{p}'_{e^-} . \end{aligned} \quad (1.33)$$

Wir zerlegen die zweite Gleichung in Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsrichtung des Lichtquants. Dann gilt (vgl. Abb. 1.10) unter Benutzung der Dispersionsrelation

$$k = \omega/c$$

$$\begin{aligned}\hbar k &= \hbar \frac{\omega}{c} = \hbar \frac{\omega'}{c} \cos \vartheta + m_{e^-} \gamma'_{e^-} v'_{e^-} \cos \varphi, \\ 0 &= \hbar \frac{\omega'}{c} \sin \vartheta - m_{e^-} \gamma'_{e^-} v'_{e^-} \sin \varphi.\end{aligned}$$

Quadrieren dieser beiden Gleichungen,

$$\begin{aligned}\hbar^2 (\omega - \omega' \cos \vartheta)^2 &= m_{e^-}^2 \gamma_{e^-}^{\prime 2} v_{e^-}^{\prime 2} c^2 \cos^2 \varphi, \\ \hbar^2 \omega'^2 \sin^2 \vartheta &= m_{e^-}^2 \gamma_{e^-}^{\prime 2} v_{e^-}^{\prime 2} c^2 \sin^2 \varphi,\end{aligned}$$

und Addieren liefert

$$\hbar^2 (\omega^2 - 2\omega\omega' \cos \vartheta + \omega'^2) = (m_{e^-} \gamma'_{e^-} v'_{e^-} c)^2 = m_{e^-}^2 c^4 \gamma_{e^-}^{\prime 2} \frac{v_{e^-}^{\prime 2}}{c^2} = m_{e^-}^2 c^4 (\gamma_{e^-}^{\prime 2} - 1), \quad (1.34)$$

wobei wir $\gamma^2 v^2/c^2 = (1 - v^2/c^2)^{-1} v^2/c^2 = [1 - (1 - v^2/c^2)]/(1 - v^2/c^2) = \gamma^2 - 1$ benutzt haben. Aus der Energieerhaltung (1.33) folgt aber

$$\frac{\hbar(\omega - \omega')}{m_{e^-} c^2} = \gamma'_{e^-} - 1,$$

also

$$\gamma_{e^-}^{\prime 2} - 1 = (\gamma'_{e^-} - 1)(\gamma'_{e^-} + 1) = \frac{\hbar(\omega - \omega')}{m_{e^-} c^2} \left[\frac{\hbar(\omega - \omega')}{m_{e^-} c^2} + 2 \right] = \frac{\hbar^2 (\omega - \omega')^2}{m_{e^-}^2 c^4} + 2 \frac{\hbar(\omega - \omega')}{m_{e^-} c^2}.$$

Eingesetzt auf der rechten Seite von Gl. (1.34) ergibt sich

$$\begin{aligned}\hbar^2 (\omega^2 - 2\omega\omega' \cos \vartheta + \omega'^2) &= 2\hbar(\omega - \omega') m_{e^-} c^2 + \hbar^2 (\omega^2 - 2\omega\omega' + \omega'^2) \\ \iff 2\hbar^2 \omega\omega' (1 - \cos \vartheta) &= 2\hbar(\omega - \omega') m_{e^-} c^2 \\ \iff \omega - \omega' &= \frac{\hbar\omega\omega'}{m_{e^-} c^2} (1 - \cos \vartheta) = \frac{2\hbar\omega\omega'}{m_{e^-} c^2} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}.\end{aligned}$$

Mit $\omega = 2\pi c/\lambda$, $\omega\omega' = 4\pi^2 c^2/(\lambda\lambda')$, $\omega - \omega' = 2\pi c(\lambda' - \lambda)/(\lambda\lambda')$ folgt

$$\begin{aligned}\Delta\lambda(\vartheta) &\equiv \lambda' - \lambda = \frac{2\hbar}{m_{e^-} c^2} \frac{\lambda\lambda'}{2\pi c} \frac{4\pi^2 c^2}{\lambda\lambda'} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 2 \frac{2\pi\hbar}{m_{e^-} c} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \\ &\equiv 2\lambda_C \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \lambda_C (1 - \cos \vartheta),\end{aligned} \quad (1.35)$$

mit der sog. **Compton-Wellenlänge** des Elektrons

$$\lambda_C = \frac{2\pi\hbar}{m_{e^-} c} = \frac{h}{m_{e^-} c} \simeq 2.426\,310\,238\,67(73) \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2426.310\,213\,867(73) \text{ fm}. \quad (1.36)$$

Gleichung (1.35) bestätigt, dass die Verschiebung der Wellenlänge unabhängig von der Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts ist und lediglich vom Streuwinkel ϑ abhängt.

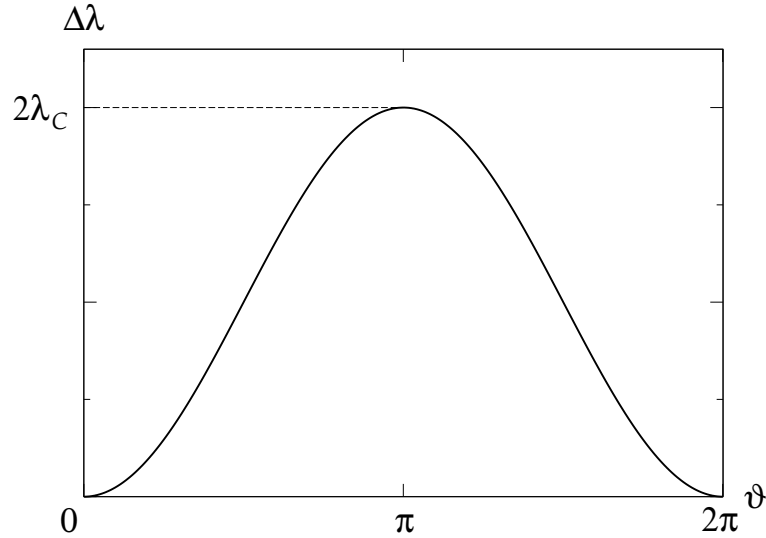


Abbildung 1.11: Wellenlängenverschiebung in Abhängigkeit vom Winkel des gestreuten Lichtquants.

Das Lichtquant überträgt beim Stoß einen Teil seiner Energie an das Elektron. Gemäß der Lichtquantenhypothese (1.30) **verringert** sich dabei neben seiner Energie auch seine Kreisfrequenz, $\omega' < \omega$. Dies bedeutet, dass seine Wellenlänge zu größeren Werten verschoben wird, $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda(\vartheta) > \lambda$. Der maximale Energieverlust und damit die maximale Wellenlängenverschiebung ergibt sich bei **Rückwärtsstreuung**, $\vartheta = \pi$. Dort ist $\Delta\lambda(\vartheta = \pi) = 2\lambda_C$, vgl. Abb. 1.11.

Die kinetische Energie des gestreuten Elektrons beträgt

$$\begin{aligned} T'_{e^-} &= E'_{e^-} - m_{e^-}c^2 = m_{e^-}c^2(\gamma'_{e^-} - 1) \\ &= \hbar(\omega - \omega') = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda\lambda'}\Delta\lambda(\vartheta) = 2\pi\hbar c \frac{2\lambda_C \sin^2(\vartheta/2)}{\lambda[\lambda + 2\lambda_C \sin^2(\vartheta/2)]} \\ &= \hbar\omega \frac{1}{1 + \lambda/[2\lambda_C \sin^2(\vartheta/2)]} = \hbar\omega \frac{1}{1 + \lambda/\Delta\lambda(\vartheta)}. \end{aligned}$$

Die maximale kinetische Energie erhält man bei Rückwärtstreuung, $\vartheta = \pi$, bei der $T'_{e^-}(\vartheta = \pi) = \hbar\omega/[1 + \lambda/(2\lambda_C)]$, vgl. Abb. 1.12. Die kinetische Energie hängt zudem von der Wellenlänge des eingestrahnten Röntgenlichts ab. Für $\lambda \ll 2\lambda_C$ geht die maximale kinetische Energie des Elektrons gegen die des Lichtquants, $T'_{e^-}(\vartheta = \pi) \rightarrow \hbar\omega$. Für $\lambda \gg 2\lambda_C$ dagegen geht sie gegen null, $T'_{e^-}(\vartheta = \pi) \rightarrow 0$. Sehr langwelliges Licht hat nicht genügend Energie, um dem Elektron beim Stoß eine nennenswerte kinetische Energie zu übertragen.

Der Compton-Effekt ist ein eindeutiges Indiz für die Lichtquantenhypothese, die von Planck zur Erklärung der spektralen Energiedichte eines Schwarzen Körpers und von Einstein zur Erklärung des photoelektrischen Effekts aufgestellt wurde.

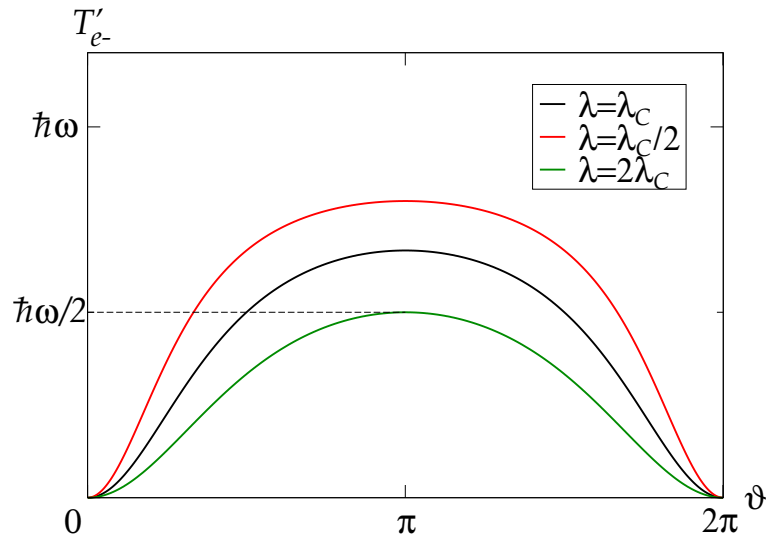


Abbildung 1.12: Kinetische Energie des gestreuten Elektrons.

1.2 Energiequantelung in Atomen

1.2.1 Ritzsches Kombinationsprinzip

Die **Rutherford'schen Streuexperimente** (1906–1913) wurden mit Hilfe des **Rutherford'schen Atommodells** interpretiert. Es besagt, dass ein Atom der **Ordnungszahl** Z aus einem sehr kleinen Atomkern (mit Durchmesser $\lesssim 10^{-14}$ m = 10 fm) und positiver Ladung $+Ze$ besteht und aus Z Elektronen der Ladung $-e$, die den Kern in relativ großem Abstand ($\gtrsim 10^{-10}$ m = 10^5 fm) umkreisen. Hierbei ist $e = 1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ C die **Elementarladung**. Aus dem **Millikan-Experiment** ist bekannt, dass die Elektronen im Vergleich zum Atomkern extrem leicht sind, $m_e c^2 = 0.510\,998\,950\,00(15)$ MeV, so dass nahezu die gesamte Masse des Atoms im Kern vereinigt ist, $m_{\text{Kern}} c^2 \gtrsim 10^3$ MeV = 1 GeV. Die Bahnen der an den Atomkern gebundenen Elektronen ergeben sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik aus dem Zusammenwirken von Zentrifugal- und Coulombkraft als **Ellipsen**, ähnlich den Bahnen der Planeten um die Sonne, vgl. Abb. 1.13.

Dieses Atommodell widerspricht den experimentellen Befunden in drei wesentlichen Punkten:

- (i) Die genaue Form der (klassischen) Elektronenbahnen werden durch die Anfangsbedingungen festgelegt. Da diese beliebig sind, könnte sich die Elektronenhülle jedes einzelnen Atoms von denen der anderen unterscheiden. Dann würden sich jedoch Atome der gleichen Ordnungszahl in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden, was nicht beobachtet wird: chemisch sind alle Atome eines bestimmten Elements gleich.
- (ii) Elektronen auf Ellipsenbahnen stellen beschleunigte Ladungen dar, die Energie abstrahlen müßten. Der Energieverlust würde dazu führen, dass das Elektron auf einer

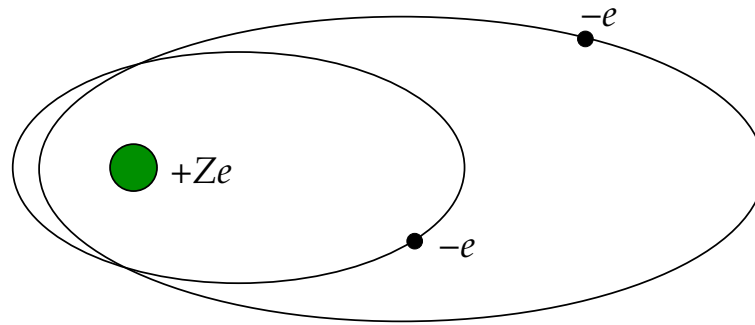


Abbildung 1.13: Atommodell nach Rutherford.

Bahn mit Radius $\sim 10^{-10}$ m nach etwa 10^{-10} s in den Kern (Durchmesser $\sim 10^{-14}$ m) stürzt. Dies wird natürlich auch nicht beobachtet.

- (iii) Atome absorbieren oder emittieren Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dies geht mit einer Änderung der Elektronenenergien einher. Dem klassischen Bild zufolge sollte dies aber für ein Kontinuum von Energien möglich sein. Beobachtet werden aber **diskrete Linien** im Emissions- oder Absorptionsspektrum von Atomen, vgl. Abb. 1.14.

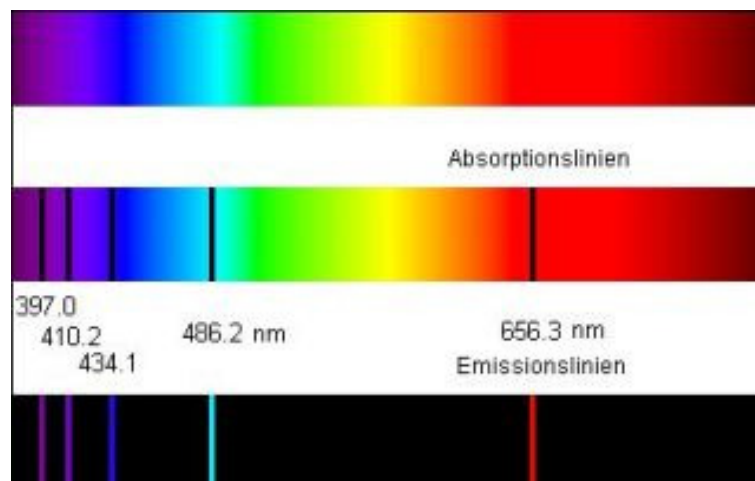


Abbildung 1.14: Absorptions- und Emissionsspektrum von Wasserstoff [14].

Die Spektrallinien eines gegebenen Elementes lassen sich zu **Serien** zusammenfassen. In Abb. 1.14 ist z.B. die sog. **Balmer-Serie** des Wasserstoffatoms abgebildet. Sie wurde von **J. Balmer** 1885 mit Hilfe der einfachen Serienformel

$$\frac{1}{\lambda_m} = \frac{m^2 - 4}{4m^2} R_H, \quad m = 3, 4, \dots,$$

zusammengefaßt. Hierbei ist λ_m die Wellenlänge der Spektrallinie und

$$R_H = 1.09\,677\,583\,402\,80 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} = 1.09\,677\,583\,402\,80 \cdot 10^{-8} \text{ fm}^{-1} \quad (1.37)$$

die sog. **Rydberg-Konstante** des Wasserstoffs. Die erste Spektrallinie, für $m = 3$, heißt auch H_α -Linie, die nächste H_β usw. Balmer gab auch die Verallgemeinerung seiner Formel auf die sog. **Rydberg-Serien** des Wasserstoffatoms an,

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) R_H, \quad n \in \mathbb{N} \text{ fest}, \quad m = n + 1, n + 2, \dots \quad (1.38)$$

Im Prinzip gibt es für jedes $n \in \mathbb{N}$ eine Serie, von daher unendlich viele. Beobachtet werden allerdings nur die Serien für die ersten Werte von n , s. Tab. 1.1. Die Lyman-Serie liegt

n	Name	Jahr der Entdeckung	Serienanfang	Serienende
1	Lyman	1906	$1.216 \cdot 10^{-7}$ m	$0.912 \cdot 10^{-7}$ m
2	Balmer	1885	$6.565 \cdot 10^{-7}$ m	$3.647 \cdot 10^{-7}$ m
3	Paschen	1908	$1.876 \cdot 10^{-6}$ m	$8.206 \cdot 10^{-7}$ m
4	Brackett	1922	$4.052 \cdot 10^{-6}$ m	$1.459 \cdot 10^{-6}$ m
5	Pfund	1924	$7.460 \cdot 10^{-6}$ m	$2.279 \cdot 10^{-6}$ m
6	Humphrey		$1.237 \cdot 10^{-5}$ m	$3.282 \cdot 10^{-6}$ m

Tabelle 1.1: Die ersten Serien für das Wasserstoffatom.

im ultravioletten Wellenlängenbereich, die Balmer-Serie im sichtbaren und alle anderen im infraroten. Ähnliche Serien lassen sich für wasserstoffähnliche Atome (He^+ , Li^{2+} , etc.) mit einer anderen Rydberg-Konstante finden.

26.4.2024

Gemäß Gl. (1.38) sind die inversen Wellenlängen der Spektrallinien Differenzen von Termen der Form R_H/n^2 . Das **Ritzsche Kombinationsprinzip** (**W. Ritz**, 1908) besagt, dass man aus der Differenz der inversen Wellenlängen von zwei Spektrallinien einer Serie eine dritte Spektrallinie konstruieren kann, also für festes $n \in \mathbb{N}$,

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} - \frac{1}{\lambda_{n\ell}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} + \frac{1}{\ell^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{\ell^2} - \frac{1}{m^2} \right) \equiv \frac{1}{\lambda_{\ell m}}. \quad (1.39)$$

Die dritte Linie gehört zum selben Atom (da dieselbe Rydberg-Konstante als Vorfaktor auftritt), aber zu einer anderen Serie (in diesem Fall die zu festem $\ell \in \mathbb{N}$).

Da

$$\frac{hc}{\lambda_{nm}} = h\nu_{nm} = 2\pi\hbar\nu_{nm} = \hbar\omega_{nm},$$

kann man Gl. (1.39) auch schreiben als

$$\hbar(\omega_{nm} - \omega_{n\ell}) = \hbar\omega_{\ell m} = R_H hc \left(\frac{1}{\ell^2} - \frac{1}{m^2} \right) \equiv E_m - E_\ell, \quad (1.40)$$

mit

$$E_m = -R_H \frac{hc}{m^2}. \quad (1.41)$$

Die Interpretation der Glgen. (1.40), (1.41) ist, dass es sich bei der Spektrallinie der Kreisfrequenz $\omega_{\ell m}$ um Licht handelt, das bei einem **Übergang** von einem **Zustand der Energie** E_m zu einem **Zustand der Energie** E_ℓ abgestrahlt wird, vgl. Abb. 1.15.

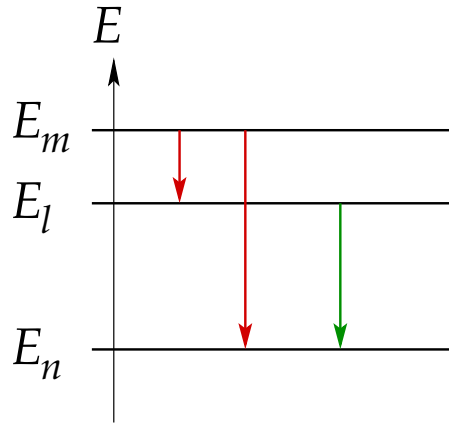


Abbildung 1.15: Übergänge zwischen Zuständen verschiedener diskreter Energie.

Aus Abb. 1.15 wird auch das Ritzsche Kombinationsprinzip (1.40) ersichtlich. Es gilt

$$E_m - E_n = \hbar \omega_{nm} , \quad E_l - E_n = \hbar \omega_{nl} , \quad E_m - E_l = \hbar \omega_{lm} ,$$

und daher

$$\hbar (\omega_{nm} - \omega_{nl}) = E_m - E_n - (E_l - E_n) = E_m - E_l = \hbar \omega_{lm} .$$

Es scheint also so zu sein, dass Atome nur bestimmte, **diskrete** Mengen an Energie aufnehmen können. **Absorption** von Energie in Form eines Lichtquants führt das Atom in einen **angeregten Zustand höherer Energie** über, aus dem es durch **Emission** eines Lichtquants in einen **Zustand niedriger Energie** übergeht. Dies impliziert, dass Atome selbst nur Zustände bestimmter **diskreter** Energie annehmen können.

1.2.2 Bohrsches Atommodell

N. Bohr entwickelte 1913 das nach ihm benannte **Bohrsche Atommodell**, das die experimentellen Befunde aus den Linienspektren erklären sollte. Insbesondere ging es ihm dabei darum, die **Abwesenheit der klassischen Strahlungsinstabilität der Elektronenhülle**, also der klassisch zwar erwarteten, aber in der Natur nicht vorhandenen Abstrahlung von Energie auf den gebundenen Elektronenbahnen zu erklären. Ähnlich wie Planck bei der Herleitung der spektralen Energiedichte des Schwarzen Körpers und wie Einstein bei der Erklärung des photoelektrischen Effekts ging er dabei von einer **Quantelung** der Energiezustände aus. Er gelang ihm aber nicht, eine tiefere Begründung für diese beiden Tatsachen zu finden. Er mußte sie als Postulate seinem Modell zugrunde legen. Die nach ihm benannten **Bohrschen Postulate** lauten

- (i) Periodische Bewegungen der Elektronen erfolgen in stationären Zuständen mit diskreten Energien E_n , $n = 1, 2, \dots$, **ohne** Energieabstrahlung.
- (ii) Übergänge zwischen stationären Zuständen der Energien E_n, E_m bewirken Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung der Kreisfrequenz $\omega_{nm} = (E_m - E_n)/\hbar$.

Es gibt ein relativ einfaches (wenngleich nicht ganz korrektes) Argument, die diskreten Energien im Bohrschen Atommodell zu berechnen. Betrachten wir die Gesamtenergie des Elektrons im Wasserstoffatom, welche sich klassisch (und nichtrelativistisch) aus der Summe von kinetischer Energie und potentieller Energie im Coulomb-Potential des Atomkerns ergibt,

$$E = T + V = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} . \quad (1.42)$$

Würde sich das Elektron auf einer Kreisbahn mit Radius $r = R$ bewegen (an dieser Stelle ist das Argument inkorrekt, da gebundene Elektronen sich klassisch je nach ihrer Energie und Drehimpuls auch auf Ellipsenbahnen bewegen können), so würden sich die Zentrifugalkraft und die Coulomb-Kraft exakt kompensieren,

$$m \omega^2 R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} ,$$

woraus wir für das Quadrat der Geschwindigkeit die Relation

$$v^2 \equiv \omega^2 R^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R} \quad (1.43)$$

ableiten. Eingesetzt in die Gesamtenergie (1.42) ergibt sich

$$E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} . \quad (1.44)$$

Die **Bohrsche Quantisierungsbedingung** besagt nun, dass der Umfang der Kreisbahn ein ganzzahliges Vielfaches der sog. **de Broglie-Wellenlänge** $\lambda \equiv h/p = 2\pi\hbar/p = 2\pi\hbar/(mv)$ sein muss, vgl. Abschnitt 1.3.4,

$$2\pi R = n\lambda = 2\pi n \frac{\hbar}{mv} , \quad n \in \mathbb{N} , \quad (1.45)$$

bzw. quadriert und mit Gl. (1.43)

$$R^2 = n^2 \frac{\hbar^2}{m^2} \frac{4\pi\epsilon_0 m R}{e^2} = n^2 \frac{\hbar^2}{m e^2} 4\pi\epsilon_0 R \quad \implies \quad R = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2 n^2}{m e^2} .$$

Eingesetzt in Gl. (1.44) ergibt sich für die **diskreten Energiezustände** des Elektrons im Wasserstoffatom

$$E_n = -\frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \equiv -E_R \frac{1}{n^2} , \quad (1.46)$$

mit der sog. **Rydberg-Energie**

$$E_R = \frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV} . \quad (1.47)$$

Ganz offensichtlich sind die Energien (1.46) **gequantelt**. Der **Grundzustand** $E_1 = -E_R$ ist der Zustand niedrigster Energie. Dieses Modell erklärt ganz zwanglos das Auftreten der Serien im Linienspektrum des Wasserstoffs, vgl. Abb. 1.16. Die Lyman-Serie entspricht

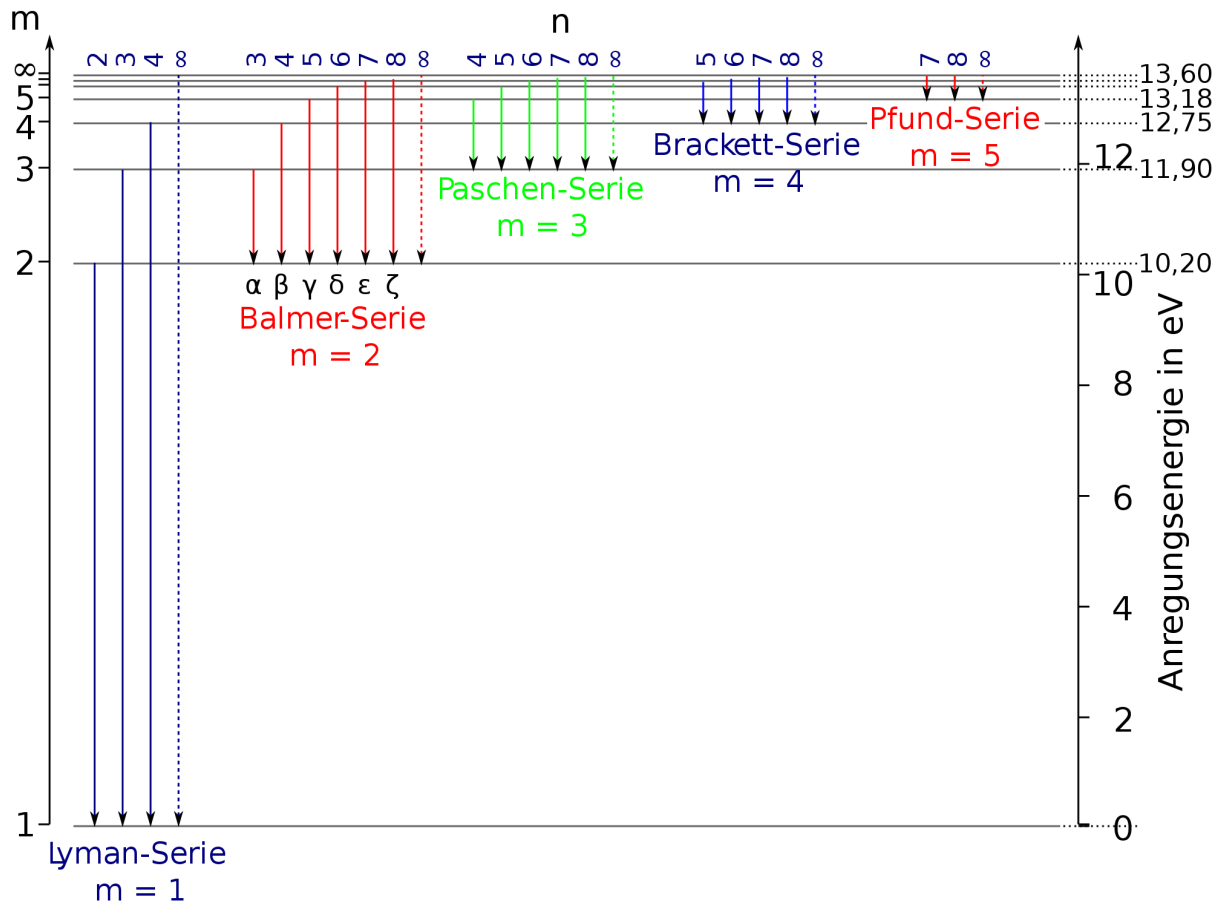


Abbildung 1.16: Energiezustände im Wasserstoffatom und Serien als Übergänge zwischen diesen Zuständen [15].

allen Übergängen von angeregten Zuständen E_n , $n > 1$, in den Grundzustand $E_1 = -E_R$. Die Balmer-Serie entspricht allen Übergängen von angeregten Zuständen E_n , $n > 2$, in den ersten angeregten Zustand $E_2 = -E_R/4$ usw.

Man kann die Rydberg-Energie E_R mit der Rydberg-Konstanten R_H in Beziehung setzen. Für einen Übergang vom Serienende in den Grundzustand (Lyman-Serie) gilt

$$\begin{aligned} \hbar\omega_{1\infty} &= E_\infty - E_1 = E_R \left(-0 + \frac{1}{1^2} \right) = E_R \\ &= \hbar \frac{2\pi c}{\lambda_{1\infty}} = \frac{hc}{\lambda_{1\infty}} \equiv hc R_\infty, \end{aligned}$$

wobei wir zunächst die Konstante $R_\infty \equiv 1/\lambda_{1\infty}$ definiert haben. Mit Hilfe des Ausdrucks (1.47) läßt sie sich berechnen,

$$R_\infty = \frac{E_R}{hc} = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 2\pi \hbar^3 c} = \frac{me^4}{4\pi(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = 1.0973731568160(21) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (1.48)$$

Dieser Wert stimmt nicht exakt mit R_H , Gl. (1.37) überein, wie wir es eigentlich gemäß dem Ritzschen Kombinationsprinzip (1.40) für einen Übergang von $m = \infty$ nach $\ell = 1$

erwartet hätten. Die Abweichung ergibt sich aus der Tatsache, dass man den Kern (d.h. beim Wasserstoffatom das Proton) bei der Berechnung von E_n , Gl. (1.46), als **ruhend** angenommen hat. Bei korrekter Berücksichtigung der Bewegung um den gemeinsamen Schwerpunkt von Proton und Elektron ist m in Gl. (1.46) durch die **reduzierte Masse** des Elektrons,

$$\mu = \frac{m M}{m + M} = \frac{m}{1 + m/M} \simeq 0.999\,455\,679\,424\,761\,21\,m$$

zu ersetzen, wobei $M = 938.272\,088\,16(29)\text{ MeV}/c^2$ die Masse des Protons ist. Damit folgt

$$R_H = \frac{\mu}{m} R_\infty \simeq 1.09\,677\,583\,402\,80 \cdot 10^7\text{ m}^{-1},$$

in Übereinstimmung mit Gl. (1.37).

1.2.3 Franck-Hertz-Versuch

Der von **J. Franck** und **G. Hertz** 1914 durchgeführte Versuch liefert einen eindrucksvollen Beweis für die Quantelung der atomaren Energiezustände. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 1.17 dargestellt.

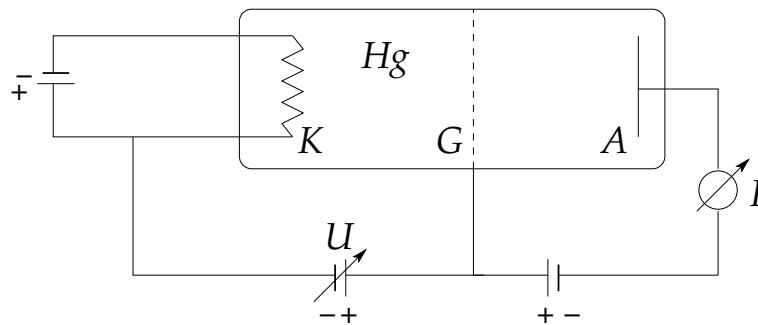
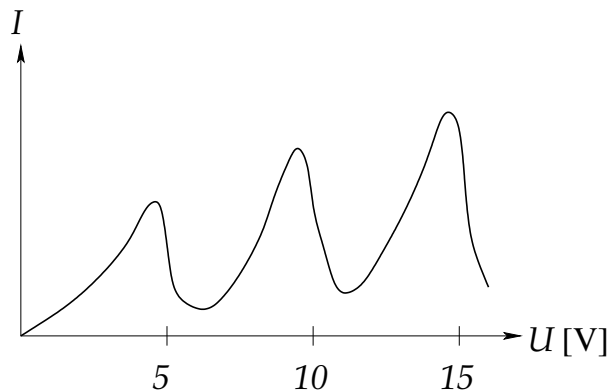


Abbildung 1.17: Der Franck-Hertz-Versuch.

Eine Glasröhre ist mit Quecksilberdampf (Hg) gefüllt. Elektronen werden aus der Glühkathode (K) ausgelöst und durch eine (regelbare) Spannung U zum Gitter (G) beschleunigt. Auf dem Weg dorthin stoßen sie elastisch mit Hg -Atomen zusammen. Um zur Anode (A) zu gelangen, müssen sie noch zwischen Gitter und Anode eine Gegenspannung von $\sim 0.5\text{ V}$ überwinden. Ihre kinetische Energie muss also beim Passieren des Gitters mindestens $T \sim 0.5\text{ eV}$ betragen. Erhöht man U , so steigt der Strom I zunächst linear an. Bei $U = 4.9\text{ V}$ nimmt der Strom jedoch sprunghaft ab, vgl. Abb. 1.18. Bei weiterer Erhöhung der Spannung steigt er wieder an, um dann bei $U = 9.8\text{ V}$ abzufallen etc.

Dies erklärt sich wie folgt: zunächst gilt, dass je größer die Spannung U ist, desto größer der Anteil von Elektronen, der nach den elastischen Stößen mit den Hg -Atomen noch die nötige kinetische Energie besitzt, die Anode zu erreichen. Daher steigt der Strom zunächst linear an. Der Abfall bei $U = 4.9\text{ V}$ rührt daher, dass die Elektronen **inelastisch** mit den Hg -Atomen zusammenstoßen und dabei Energie abgeben. Die Hg -Atome gehen in einen

Abbildung 1.18: Strom I als Funktion der Spannung U beim Franck-Hertz-Versuch.

angeregten Zustand über, der 4.9 eV über dem Grundzustand liegt. Die Elektronen besitzen nach dem Stoß nicht mehr genügend kinetische Energie, um gegen das Gegenfeld anzulaufen und an die Anode zu gelangen. Bei weiter wachsendem U wird dies wieder möglich und der Strom I steigt wieder an, bis $U = 2 \times 4.9 \text{ V} = 9.8 \text{ V}$ erreicht wird. Dieser erneute Abfall rührt daher, dass die Elektronen nun **zweimal** auf dem Weg zum Gitter Hg -Atome anregen können usw. Die angeregten Hg -Atome gehen unter Aussendung eines Lichtquants der Kreisfrequenz $\omega = 4.9 \text{ eV}/\hbar$ wieder in den Grundzustand über. Diese Lichtquanten haben eine Wellenlänge von $\lambda = 2\pi c/\omega = 2.53 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Dieses im UV-Bereich befindliche Licht konnte von Franck und Hertz nachgewiesen werden. Sie wurden für ihren Versuch 1925 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

1.3 Wellenaspekte der Materie

1.3.1 Beugung am Spalt

Monochromatisches Licht der Wellenlänge λ , das auf eine spaltförmige Blende der Breite d fällt, wird so gebrochen, dass hinter der Blende ein **Interferenzmuster** entsteht. Wir geben zunächst eine einfache heuristische Erklärung für dieses Interferenzmuster, bevor wir es dann mathematisch präziser erklären werden. Die heuristische Erklärung beginnt mit der Zerlegung des auf den Spalt auftreffenden, parallelen Lichtstrahles in eine **gerade** Anzahl von Lichtbündeln, also $2n$ Lichtbündel der Dicke $d/(2n)$, $n \in \mathbb{N}$, vgl. Abb. 1.19. Der um den Winkel α abgelenkte Lichtstrahl weist einen **Gangunterschied**

$$\Delta_n = \frac{d}{2n} \sin \alpha$$

zwischen benachbarten Bündeln auf, vgl. Abb. 1.19. Falls nun $\Delta_n \equiv \lambda/2$, so interferieren benachbarte Lichtbündel **destruktiv**, da sich Wellental und Wellenberg gerade überlagern. Da sich auf diese Weise **alle** $2n$ Lichtbündel gegenseitig aufheben, entstehen unter den durch die Beziehung

$$n \lambda = d \sin \alpha_n, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (1.49)$$

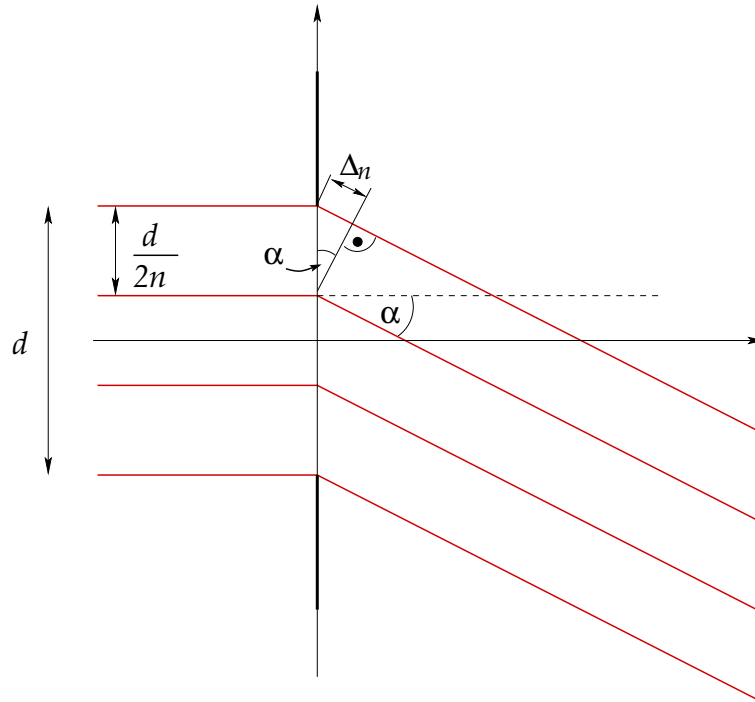


Abbildung 1.19: Beugung am Spalt.

gegebenen Winkeln α_n **Intensitätsminima** auf einem Schirm, der sich hinter der Blende befindet. (Anmerkung: Da der Streuwinkel den Bereich $-\pi/2 < \alpha < \pi/2$ abdeckt, sind eigentlich auch negative ganze Zahlen erlaubt. Es sind aber nicht beliebig große Werte von n möglich, $|n|$ ist durch die größte ganze Zahl, die gerade kleiner ist als d/λ , beschränkt.)

Zur heuristischen Erklärung der **Intensitätsmaxima** zerlegen wir den Lichtstrahl in eine **ungerade** Anzahl von Lichtbündeln, also $2n + 1$ Lichtbündel der Dicke $d/(2n + 1)$. Der Gangunterschied zwischen benachbarten Bündeln beträgt nun

$$\Delta_n = \frac{d}{2n + 1} \sin \beta .$$

Destruktive Interferenz tritt wiederum für eine gerade Anzahl $2n$ benachbarter Bündel auf, wenn $\Delta_n = \lambda/2$, also für

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda = d \sin \beta_n , \quad n \in \mathbb{N} . \quad (1.50)$$

Allerdings bleibt auf diese Weise **ein** Bündel übrig, das mit keinem anderen destruktiv interferieren kann. Somit treten unter den Winkeln β_n in Gl. (1.50) **Intensitätsmaxima** auf. (Wir werden sehen, dass diese Formel nur eine Näherung darstellt, die für große n immer präziser wird.) Dies sind allerdings nur **Nebenmaxima**, das **Hauptmaximum** liegt bei $\beta_0 = 0$, welches obige Formel nicht erfassen kann. Man beachte, dass Interferenz voraussetzt, dass Wellenlänge und Spaltbreite von derselben Größenordnung sind, $\lambda \sim d$.

Die mathematisch präzisere Erklärung der **Intensitätsverteilung** des Lichts hinter dem Spalt beruht auf dem **Huygensschen Prinzip**. Dieses besagt, dass **jeder Punkt**,

der von einer Welle erreicht wird, der Entstehungsort einer neuen Kugelwelle ist. Angewendet auf den Spalt bedeutet dies, dass von jedem Element dx des Spaltes eine Kugelwelle ausgeht, vgl. Abb. 1.20.

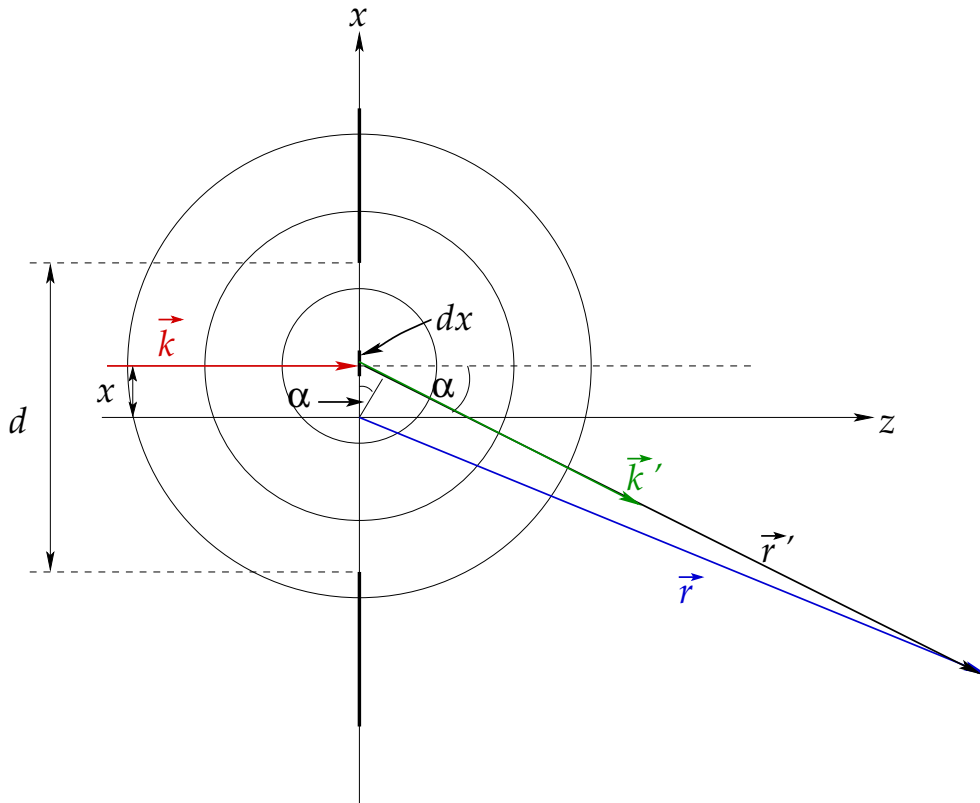


Abbildung 1.20: Zum Huygensschen Prinzip angewendet auf die Beugung am Spalt.

Die Amplitude dieser Kugelwelle im Abstand r' vom Element dx ist

$$dW_1 = W_0 \frac{dx}{r'} e^{i(\omega t - k'r')} , \quad (1.51)$$

wobei der Wellenzahlvektor \vec{k}' der Kugelwelle betragsmäßig gleich dem der einlaufenden Welle ist, $k' \equiv |\vec{k}'| = |\vec{k}| \equiv k$. (Anmerkung: eine vom Ursprung ausgehende Kugelwelle ist eine ebene Welle, deren Wellenzahlvektor \vec{k}' stets radial vom Ursprung weg, also in Richtung des Ortsvektors \vec{r}' zeigt, deshalb ist $\vec{k}' \cdot \vec{r}' \equiv k'r'$. Außerdem nimmt ihre Amplitude proportional zum Abstand vom Ursprung ab, $\sim 1/r'$.)

Die Amplitude werde nun im Abstand r vom Mittelpunkt des Spaltes (der im Ursprung des Koordinatensystems liegen soll) beobachtet. Falls $r \gg d$, so sind \vec{r}' und \vec{r} in guter Näherung parallel und für ihre Beträge gilt (vgl. Abb. 1.20)

$$r' \simeq r + x \sin \alpha .$$

Eingesetzt in die Amplitude (1.51) erhalten wir

$$dW_1 \simeq W_0 \frac{dx}{r} e^{i(\omega t - kr)} e^{-ikx \sin \alpha} , \quad (1.52)$$

wobei wir im Nenner $r' \simeq r$ genähert haben. Wir summieren nun alle von den Spaltelementen ausgesandten Amplituden, d.h. wir integrieren über x ,

$$\begin{aligned}
 W_1 &= \int_{-d/2}^{d/2} dx \frac{W_0}{r} e^{i(\omega t - kr)} e^{-ikx \sin \alpha} \\
 &\simeq -\frac{W_0}{r} e^{i(\omega t - kr)} \frac{1}{ik \sin \alpha} \left[\exp\left(-ik \frac{d}{2} \sin \alpha\right) - \exp\left(ik \frac{d}{2} \sin \alpha\right) \right] \\
 &= \frac{W_0}{r} e^{i(\omega t - kr)} \frac{2}{k \sin \alpha} \sin\left(\frac{kd}{2} \sin \alpha\right) \\
 &= W_0 \frac{d}{r} e^{i(\omega t - kr)} \frac{2}{kd \sin \alpha} \sin\left(\frac{kd}{2} \sin \alpha\right). \tag{1.53}
 \end{aligned}$$

Hierbei haben wir im ersten Schritt ausgenutzt, dass sich der Beobachter weit weg vom Spalt befindet, $r \gg d$, so dass wir die (schwache) x -Abhängigkeit von r bei der Integration vernachlässigen und alle r -abhängigen Terme vor das Integral ziehen konnten. Die **Intensitätsverteilung** berechnet sich aus dem Betragsquadrat der Amplitude,

$$I_1 \equiv |W_1|^2 = W_0^2 \frac{d^2}{r^2} \frac{\sin^2\left(\frac{kd}{2} \sin \alpha\right)}{\left(\frac{kd}{2} \sin \alpha\right)^2}. \tag{1.54}$$

Die **Extrema** der Intensitätsverteilung sind mit denen der Funktion $(\sin x/x)^2$ identisch ($x = (kd/2) \sin \alpha$) und liegen bei $x = 0$, $\sin x = 0$, sowie $\tan x = x$.

Die Bedingung $x = (kd/2) \sin \alpha = 0$ wird durch $\sin \alpha = 0$ erfüllt, d.h. $\alpha = 0$ (α läuft zwischen $\pi/2$ und $-\pi/2$, vgl. Abb. 1.20, d.h. der Sinus hat lediglich eine Nullstelle bei $\alpha = 0$). Dies ist das **Hauptmaximum** der Intensitätsverteilung. Wegen $\lim_{x \rightarrow 0} \sin x/x = 1$ gilt dort $I_1 = W_0^2 d^2/r^2$.

Die Bedingung $\sin x = 0$ liefert $x = n\pi$, $n \in \mathbb{Z}$, also

$$\frac{kd}{2} \sin \alpha_n = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm[kd/(2\pi)].$$

Mit $k = 2\pi/\lambda$ erhalten wir die schließlich die heuristisch hergeleitete Bedingung (1.49) für die **Minima** der Intensitätsverteilung (inklusive des korrekten Wertebereichs für n). Hier gilt $I_1 \equiv 0$.

Schließlich müssen wir noch die Bedingung $\tan x = x$ analysieren. Diese Bedingung wird näherungsweise dort erfüllt, wo der Tangens gegen Unendlich strebt, also (mit Ausnahme von $\pm\pi/2$) bei ungeradzahligem Vielfachen von $\pi/2$, $x \simeq (2n+1)\pi/2$, $n = 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Die Übereinstimmung mit der echten Lösung von $\tan x = x$ wird umso besser, je größer $|n|$ wird, vgl. Abb. 1.21. Wir erhalten also

$$\frac{kd}{2} \sin \beta_n \simeq \frac{2n+1}{2} \pi, \quad n = 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm[kd/(2\pi)] \mp 1,$$

bzw. mit $k = 2\pi/\lambda$ (näherungsweise) die Bedingung (1.50) für die **Nebenmaxima** der Intensitätsverteilung. Die Höhe der Nebenmaxima nimmt für wachsendes $\sin^2 \alpha$ stetig ab, da

$$\frac{\sin^2 x}{x^2} = \frac{\sin^2 x}{\tan^2 x} = \cos^2 x = \frac{1}{1 + \tan^2 x} = \frac{1}{1 + x^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{kd}{2}\right)^2 \sin^2 \alpha}.$$

Die Verteilung (1.54) ist in Abb. 1.22 dargestellt.

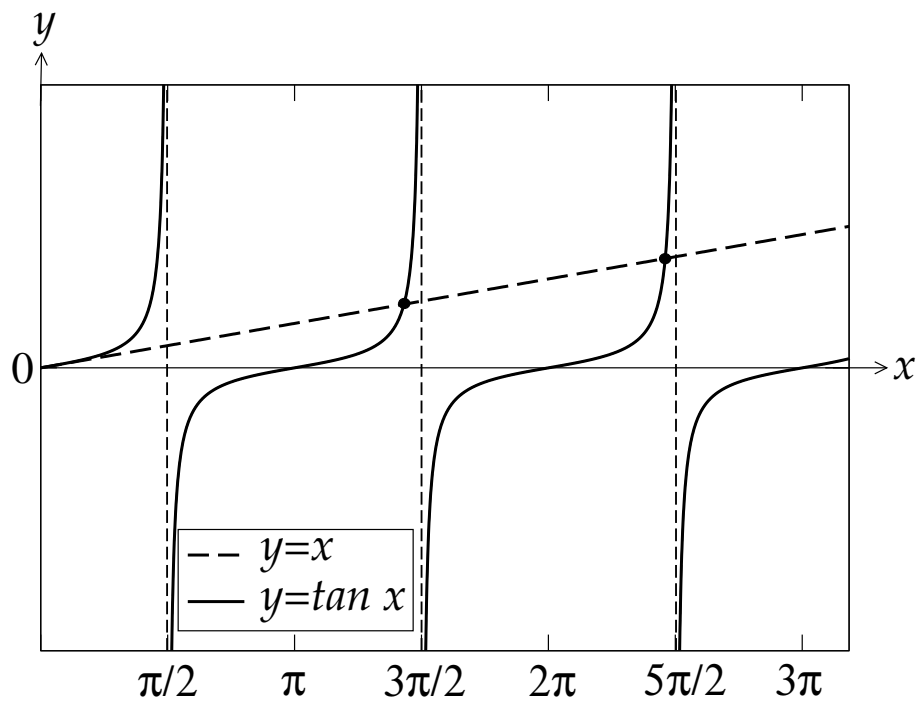


Abbildung 1.21: Zur graphischen Lösung der Gleichung $\tan x = x$.

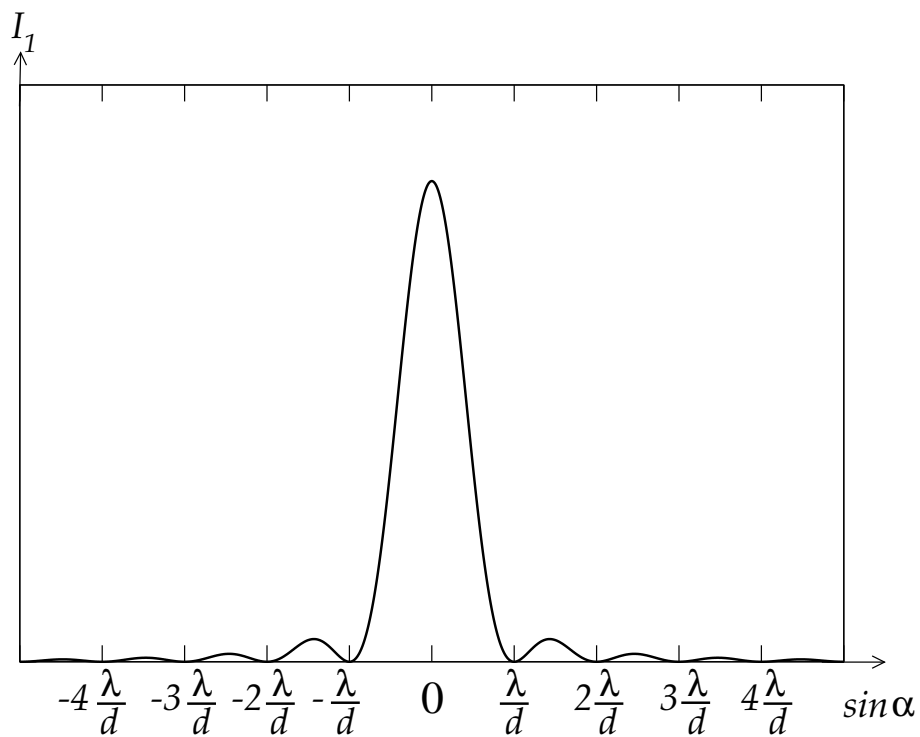


Abbildung 1.22: Intensitätsverteilung bei der Beugung am Spalt, für $d = 5 \lambda$.

1.3.2 Beugung am Mehrfachspalt

Die Betrachtung aus dem vorangegangenen Abschnitt lässt sich ohne weiteres auf die Beugung an einem Mehrfachspalt mit N Einzelspalten verallgemeinern. Es bezeichne a der Abstand zwischen zwei Spalten der Breite d , vgl. Abb. 1.23. Die Gesamtamplitude W_N ist die Summe aus N Amplituden W_1 der einzelnen Spalte, vgl. Gl. (1.53). Für den untersten Spalt in Abb. 1.23 können wir diese Gleichung direkt übernehmen. Für den nächsten müssen wir allerdings bedenken, dass der zugehörige Ortsvektor \vec{r}' um einen Betrag $a \sin \alpha$ länger ist, vgl. Abb. 1.23. Daher ist $x \sin \alpha$ in Gl. (1.52) durch $(x + a) \sin \alpha$ zu ersetzen sind. Dies setzt sich so fort, bis zum obersten Spalt, für den $x \sin \alpha$ durch $[x + (N - 1)a] \sin \alpha$ zu ersetzen ist.

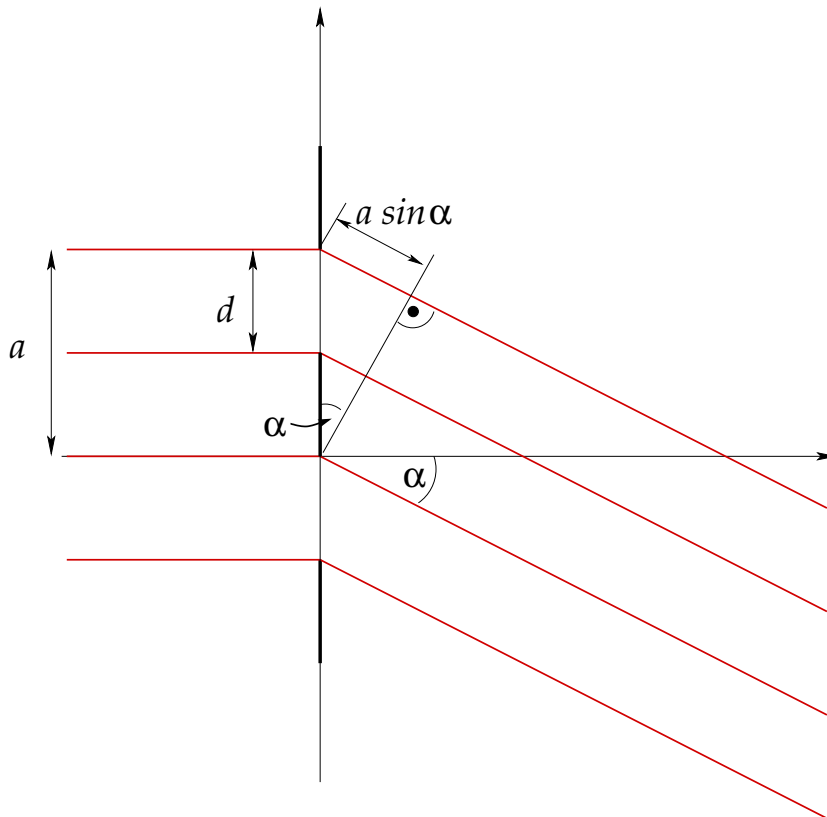


Abbildung 1.23: Zur Beugung am Mehrfachspalt.

Die gesamte Amplitude ist also

$$W_N = W_1 \sum_{n=1}^N e^{-ik(n-1)a \sin \alpha} = W_1 \frac{1 - \exp(-iNka \sin \alpha)}{1 - \exp(-ika \sin \alpha)},$$

wobei W_1 die Einzelspaltamplitude aus Gl. (1.53) ist und wir von der Formel

$$\sum_{n=1}^N x^{n-1} = \sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1 - x^N}{1 - x}$$

Gebrauch gemacht haben. Die Intensität ist das Betragsquadrat der Amplitude. Mit

$$|1 - e^{-ix}|^2 = (1 - e^{-ix})(1 - e^{ix}) = 1 - e^{-ix} - e^{ix} + 1 = 2 - 2 \cos x = 2(1 - \cos x)$$

erhalten wir

$$I_N = I_1 \frac{1 - \cos(Nka \sin \alpha)}{1 - \cos(ka \sin \alpha)} = I_1 \frac{\sin^2 \left(N \frac{ka}{2} \sin \alpha \right)}{\sin^2 \left(\frac{ka}{2} \sin \alpha \right)} = I_1 \frac{\sin^2 \left(N \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha \right)}, \quad (1.55)$$

wobei $I_1 = |W_1|^2$ die Intensitätsverteilung des Einzelspaltes ist und wir $k = 2\pi/\lambda$ sowie die Identität $1 - \cos(2x) = 1 - \cos^2 x + \sin^2 x = 2 \sin^2 x$ benutzt haben. Die Intensitätsverteilung des Mehrfachspalts ist also gegenüber der des Einzelspalts mit einem $\sin \alpha$ -abhängigen Faktor moduliert.

Die **Hauptmaxima** der Verteilung werden durch die Bedingung

$$\sin \alpha_n = n \frac{\lambda}{a}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm [a/\lambda], \quad (1.56)$$

definiert (der Wertebereich $-\pi/2 < \alpha < \pi/2$ schränkt den Bereich möglicher ganzer Zahlen n ein). Für diese Werte verschwindet sowohl der Zähler wie auch der Nenner des Modulationsfaktors,

$$\sin \left(N \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha_n \right) = \sin \left(N \frac{\pi a}{\lambda} n \frac{\lambda}{a} \right) = \sin(\pi n N) = 0,$$

und entsprechend für den Nenner mit $N = 1$. Trotz dieser scheinbaren Unbestimmtheit des Modulationsfaktor nimmt er dort den wohldefinierten Wert N^2 an, wie man sich wie folgt klarmacht. Wir betrachten Werte von $\sin \alpha$ in der Nähe der durch Gl. (1.56) definierten Werte,

$$\sin \alpha = \sin \alpha_n + \delta, \quad \delta \ll 1.$$

Wir können dann den Zähler und Nenner des Modulationsfaktors in eine Taylor-Reihe um $\sin \alpha_n = n\lambda/a$ entwickeln,

$$\sin \left(N \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha \right) = \sin(\pi n N) + \cos(\pi n N) N \frac{\pi a}{\lambda} \delta + O(\delta^2) = N \frac{\pi a}{\lambda} \delta + O(\delta^2),$$

und entsprechend für den Nenner mit $N = 1$. Der Modulationsfaktor ist dann

$$\frac{\sin^2 \left(N \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha \right)} \simeq \left(\frac{N \frac{\pi a}{\lambda} \delta}{\frac{\pi a}{\lambda} \delta} \right)^2 \equiv N^2.$$

Die Intensität der Hauptmaxima entspricht also der mit N^2 multiplizierten Intensität I_1 des Einzelspalts. Da stets $a > d$ (vgl. Abb. 1.23), ist $\lambda/d > \lambda/a$ und die Hauptmaxima liegen **dichter** beieinander als die durch Gl. (1.49) definierten Minima der Einzelspaltverteilung I_1 .

Zwischen den Hauptmaxima für n und $n + 1$ (bei denen der Nenner verschwindet) gibt es noch $N - 1$ Nullstellen des Zählers (bei denen der Nenner nicht verschwindet), nämlich bei den Werten

$$\sin \bar{\alpha}_m = \frac{m \lambda}{N a}, \quad m = Nn + 1, Nn + 2, \dots, N(n + 1) - 1.$$

Diese Nullstellen sind **Minima** der Intensitätsverteilung I_N . Wenn es $N - 1$ Minima zwischen zwei Hauptmaxima gibt, so muss es wegen der Stetigkeit und Positivität von I_N noch $N - 2$ **Nebenmaxima** zwischen den beiden Hauptmaxima geben. Allerdings ist dort die Intensität nur von der Ordnung I_1 , nicht $N^2 I_1$.

In Abb. 1.24 ist das Interferenzmuster für $N = 4$ und für $a = 3d$, $d = 5\lambda$ dargestellt. Die Einhüllende (gestrichelte Kurve) ist die mit $N^2 (= 16)$ multiplizierte Einzelspaltverteilung I_1 . Die ersten Hauptmaxima (neben dem bei $\alpha = 0$) liegen bei $\pm\lambda/a$, alle weiteren bei Vielfachen davon (sofern diese Werte nicht mit Nullstellen von I_1 übereinstimmen). Für $N = 4$ gibt es wegen $N - 2 = 4 - 2 = 2$ zwei Nebenmaxima zwischen den Hauptmaxima, die, wie man in Abb. 1.24 klar erkennt, bei weitem nicht die Intensität der gestrichelten Kurve, d.h. die Intensität $N^2 I_1 = 16 I_1$ erreichen.

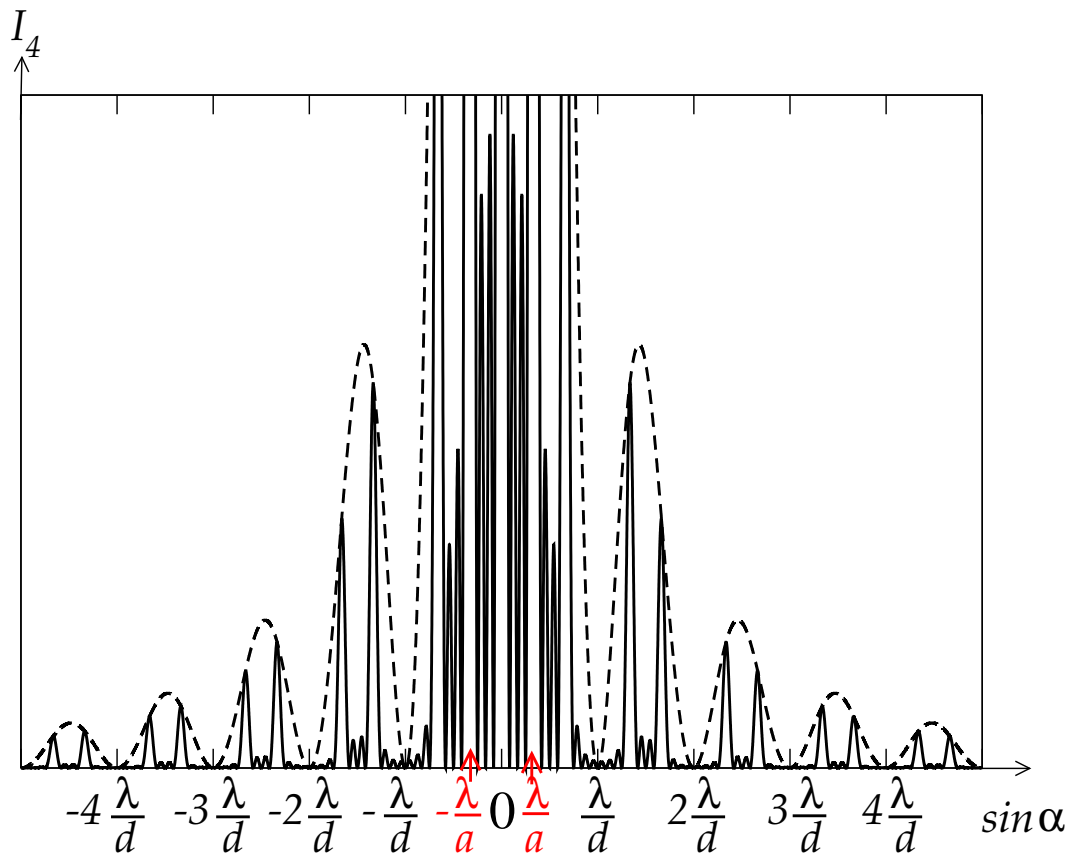


Abbildung 1.24: Intensitätsverteilung bei der Beugung am Mehrfachspalt, $N = 4$, für $a = 3d$ und $d = 5\lambda$.

Wichtig ist, dass man, um Interferenz zu beobachten, dafür sorgen muss, dass $\lambda \lesssim d$ und $\lambda \lesssim a$ ist, also die Spaltbreite und der Spaltabstand nicht um ein Vielfaches größer als die Wellenlänge des gestreuten Lichtes sind. Ansonsten würde die Interferenzstruktur so nahe um $\sin \alpha = 0$ zusammengedrängt werden, dass man sie nicht mehr auflösen könnte.

Dies bedeutet, dass man für **kurzwelliges** Licht ein **feinmaschigeres** Gitter als für **langwelliges** Licht nehmen muss. Für Röntgenstrahlung, mit $\lambda \sim 10^{-10}$ m, braucht man

also Gitter mit einem Gitterabstand in **atomarer** Größenordnung! Die Herstellung solcher Gitter wäre extrem schwierig. Man kann sich aber damit behelfen, dass man an **Kristallen** streut, deren Gitterabstände ganz natürlich in der richtigen Größenordnung liegen.

1.3.3 Beugung am Kristall

30.4.2024

Bei der Streuung von Röntgenlicht an Kristallen ergeben sich ebenfalls Interferenzmuster. Deren Form erlaubt Rückschlüsse über die Anordnung der Atome im Kristallgitter. Diese sog. **Röntgenstrukturanalyse** oder **Röntgen-Diffraktometrie** basiert auf den Arbeiten von **M. von Laue**, dem ersten Professor für Theoretische Physik an der J.W. Goethe-Universität, dem dafür 1914 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde. Die Röntgenstrukturanalyse ist nach wie vor eines der wichtigsten Verfahren zur Aufklärung mikroskopischer Strukturen, nicht nur von Kristallen, sondern auch von Molekülen u.ä.

Wir machen zunächst eine einfache Vorüberlegung, bevor wir die Beugung von elektromagnetischen Wellen am Kristallgitter wieder mit Hilfe des Huygensschen Prinzips berechnen. Eine ebene Welle falle unter einem Winkel ϑ auf eine Kristalloberfläche und werde von dort reflektiert, vgl. Abb. 1.25. Die **Gitterkonstante**, d.h. der Abstand zwischen Atomen im Kristallgitter, sei d .

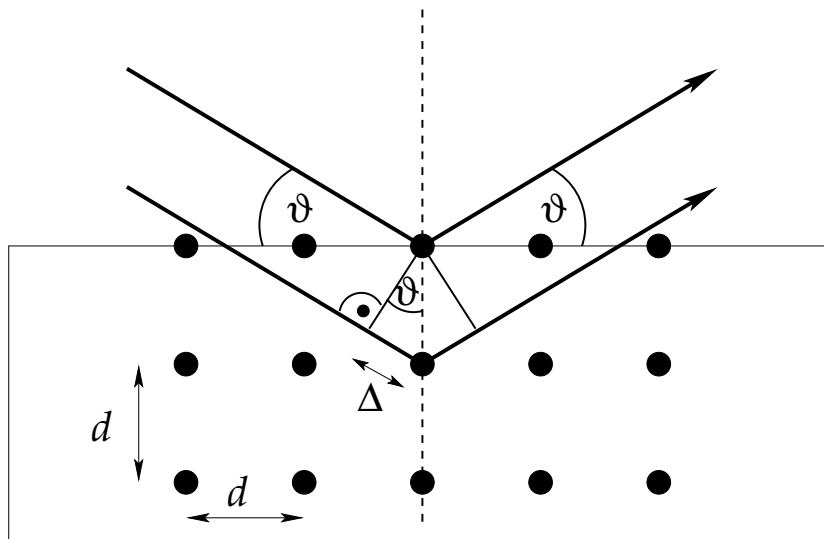


Abbildung 1.25: Zur Beugung am Kristall.

Konstruktive Interferenz der beiden in Abb. 1.25 dargestellten Lichtstrahlen ergibt sich, falls der doppelte Gangunterschied $2\Delta = 2d \sin \vartheta$ gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt,

$$2d \sin \vartheta_n = n \lambda, \quad n = 1, 2, \dots, [2d/\lambda]. \quad (1.57)$$

Dies ist die sog. **Braggsche Reflexionsbedingung**. Wir wollen dieses Ergebnis nun mit Hilfe des Huygensschen Prinzips bestätigen. Zunächst nehmen wir an, dass das Kristall-

gitter ein sog. **Bravais-Gitter** ist, d.h. die Positionen der einzelnen Gitteratome sind durch

$$\vec{R}_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad n_i = 0, \dots, N_i - 1, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.58)$$

festgelegt, wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die Vektoren der sog. **primitiven Translationen** sind. Für gegebene primitive Translationen ist die Position $\vec{R}_{\vec{n}}$ jedes einzelnen Atoms dann durch den Vektor $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ eindeutig bestimmt.

Beispiel: Kubisches Gitter. In diesem Fall sind die primitiven Translationen gerade die kartesischen Einheitsvektoren, multipliziert mit dem Gitterabstand d .

$$\vec{a}_i \equiv d \vec{e}_i, \quad i = x, y, z,$$

vgl. Abb. 1.26.

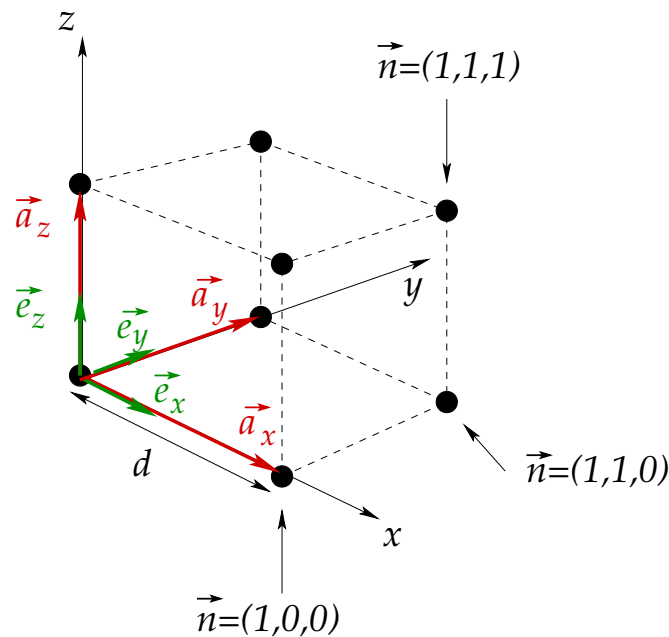


Abbildung 1.26: Kubisches Gitter und primitive Translationen.

Die Amplitude der einfallenden ebenen Welle ist

$$A(t, \vec{r}) = A_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}.$$

Wir nehmen an, dass die Welle zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r} = \vec{R}_{\vec{n}}$ des durch \vec{n} gekennzeichneten Gitteratoms ankommt,

$$A(0, \vec{R}_{\vec{n}}) = A_0 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{n}}}.$$

Gemäß dem Huygensschen Prinzip wird an dieser Stelle durch diese Welle eine Kugelwelle erzeugt, vgl. Abb. 1.27.

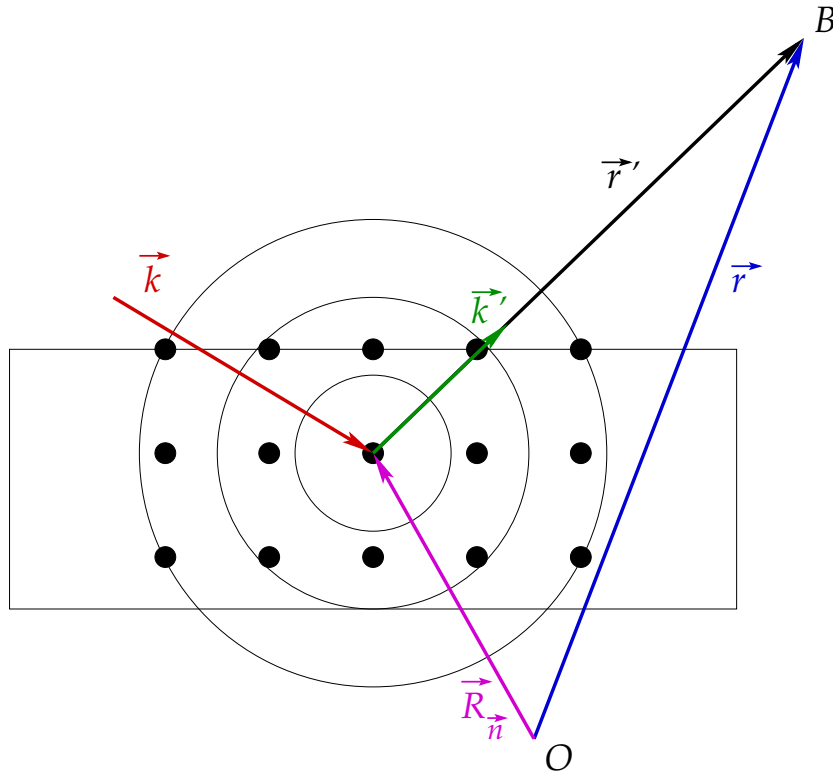


Abbildung 1.27: Die einlaufende Welle erzeugt am Ort $\vec{R}_{\vec{n}}$ des Gitteratoms eine Kugelwelle.

Zu einem späteren Zeitpunkt $t > 0$ erreicht diese Kugelwelle den Ort \vec{r} des Beobachters B . Sie hat dort die Form

$$A_{\vec{n}}(t, \vec{r}) = A(0, \vec{R}_{\vec{n}}) \frac{1}{r'} e^{i(\omega t - k' r')} = A_0 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{n}}} \frac{1}{r'} e^{i(\omega t - k' r')} .$$

Hierbei wurde benutzt, dass die Kugelwelle proportional zur sie erzeugenden einlaufenden Welle ist. Im weiteren werden wir wieder ausnutzen, dass $k' = k$ ist, und dass der Beobachter weit entfernt vom Gitter sein soll, so dass $r = |\vec{r}| \gg |\vec{R}_{\vec{n}}| = R_{\vec{n}}$. Dann gilt nämlich mit $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_{\vec{n}}$ in guter Näherung

$$r' = \sqrt{r^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{R}_{\vec{n}} + R_{\vec{n}}^2} \simeq r - R_{\vec{n}} \cos(\vec{r}, \vec{R}_{\vec{n}}) .$$

Im Vorfaktor der Exponentialfunktion können wir wie bei der Beugung am Spalt in guter Näherung $1/r' \simeq 1/r$ setzen, so dass

$$A_{\vec{n}}(t, \vec{r}) \simeq \frac{A_0}{r} \exp \left\{ i \left[\omega t - \vec{k} \cdot \vec{R}_{\vec{n}} - kr + k R_{\vec{n}} \cos(\vec{r}, \vec{R}_{\vec{n}}) \right] \right\} . \quad (1.59)$$

Für $r \gg R_{\vec{n}}$ sind \vec{r} und \vec{r}' nahezu parallel. Weil aber $\vec{r}' \parallel \vec{k}'$, gilt dann auch

$$\cos(\vec{r}, \vec{R}_{\vec{n}}) \simeq \cos(\vec{k}', \vec{R}_{\vec{n}}) ,$$

so dass mit $k = k'$

$$k R_{\vec{n}} \cos(\vec{r}, \vec{R}_{\vec{n}}) \simeq k' R_{\vec{n}} \cos(\vec{k}', \vec{R}_{\vec{n}}) \equiv \vec{k}' \cdot \vec{R}_{\vec{n}} .$$

Damit lautet die Amplitude (1.59) nun

$$A_{\vec{n}}(t, \vec{r}) \simeq \frac{A_0}{r} e^{i(\omega t - k r)} \exp \left[-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_{\vec{n}} \right] .$$

Um die gesamte Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts zu berechnen, müssen wir über alle Streuzentren, d.h. Gitterplätze, \vec{n} summieren und das Betragsquadrat bilden. Mit Gl. (1.58) erhalten wir

$$\begin{aligned} I_G &\sim \frac{1}{r^2} \left| \sum_{\vec{n}} \exp \left[-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_{\vec{n}} \right] \right|^2 = \frac{1}{r^2} \left| \sum_{n_1, n_2, n_3} \exp \left[-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{r^2} \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp \left[-i n_1 (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_1 \right] \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp \left[-i n_2 (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_2 \right] \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp \left[-i n_3 (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_3 \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{r^2} \prod_{i=1}^3 \left| \sum_{n_i=0}^{N_i-1} \exp \left[-i n_i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_i \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{r^2} \prod_{i=1}^3 \left| \frac{1 - \exp \left[-i N_i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_i \right]}{1 - \exp \left[-i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_i \right]} \right|^2 = \frac{1}{r^2} \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 \left[\frac{N_i}{2} (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_i \right]}{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{a}_i \right]} , \quad (1.60) \end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Zeile analoge Identitäten benutzt haben, die schon bei der Herleitung von Gl. (1.55) beim Mehrfachspalt angewendet wurden. Aus der Diskussion dieser Gleichung wissen wir auch, dass die **Hauptmaxima** des Intensitätsmuster dort zu finden sind, wo sowohl Zähler wie auch Nenner des Modulationsfaktors verschwinden, also für

$$\vec{a}_i \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi z_i , \quad z_i \in \mathbb{Z} , \quad i = 1, 2, 3 . \quad (1.61)$$

Die sind die sog. **Laue-Gleichungen**.

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass diese Gleichungen eine Verallgemeinerung der Braggschen Reflexionsbedingung (1.57) darstellen. Dazu nehmen wir der Einfachheit halber ein kubisches Gitter, bei dem die primitiven Translationen, wie in Abb. 1.26 dargestellt, in Richtung der kartesischen Einheitsvektoren zeigen, $\vec{a}_i = d \vec{e}_i$, $i = x, y, z$. Außerdem sollen \vec{k} und \vec{k}' in der (xz) -Ebene liegen, vgl. Abb. 1.28. Dann ist $\vec{k} - \vec{k}' \parallel \vec{e}_z$, so dass die Laue-Gleichungen (1.61) sich vereinfachen,

$$\vec{a}_x \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = \vec{a}_y \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 0 , \quad \vec{a}_z \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = d |\vec{k} - \vec{k}'| = 2\pi z , \quad z \in \mathbb{Z} .$$

Der Betrag des Differenzvektors $\vec{k} - \vec{k}'$ berechnet sich mit $k = k'$ zu

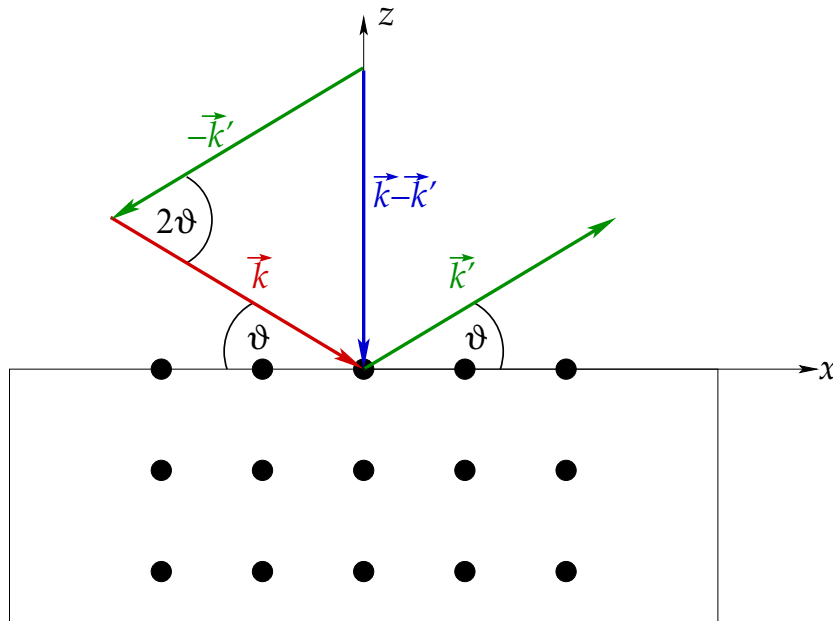


Abbildung 1.28: Zur Herleitung der Bragg'schen Reflexionsbedingung aus den Laue-Gleichungen.

$$\begin{aligned}
 |\vec{k} - \vec{k}'| &= \sqrt{k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{k}' + k'^2} = \sqrt{2k^2[1 - \cos(\vec{k}, \vec{k}')] } \\
 &= k\sqrt{2(1 - \cos 2\vartheta)} = k\sqrt{4\sin^2 \vartheta} = 2k \sin \vartheta .
 \end{aligned}$$

Eingesetzt in die Laue-Bedingung erhalten wir also

$$2k d \sin \vartheta = 2\pi z \iff 2d \sin \vartheta = z \lambda, \quad z = 1, 2, \dots, [2d/\lambda],$$

also genau die Bragg'sche Reflexionsbedingung (1.57). Die Beschränkung auf positive Werte von z kleiner $[2d/\lambda]$ ist notwendig, da $0 < \vartheta < \pi/2$.

Das Interessante ist nun, dass man anstelle von elektromagnetischer Röntgenstrahlung auch **Teilchenstrahlen**, z.B. Elektronen, an Kristallen beugen kann. Auch hier treten ganz ähnliche Intensitätsverteilungen, die auf **Interferenz** von Wellen beruhen, auf. Dies wird im folgenden Abschnitt weiter vertieft.

1.3.4 De Broglie-Wellen

Wir beginnen die Diskussion mit einem **Gedankenexperiment** an einem **Doppelspalt**, also dem Mehrfachspalt aus Abschnitt 1.3.2 für $N = 2$. Wir führen vier unabhängige Experimente am Doppelspalt aus.

- (i) Die auf den Doppelspalt auftreffende Strahlung bestehe aus **klassischen Teilchen**. In diesem Fall gehen Teilchen **entweder** durch den einen **oder** durch den anderen Spalt. Wenn das Teilchen an einem der beiden Spalte gebeugt wird, so ist dies **unabhängig** davon, was an dem jeweils anderen Spalt geschieht. Die resultierende

Intensitätsverteilung ist die **Summe** der einzelnen Intensitätsverteilungen für die Beugung am Spalt 1 und am Spalt 2,

$$I_2^{(i)} = I_1^{(1)} + I_1^{(2)} , \quad (1.62)$$

also die Summe aus zwei Einzelspalt-Intensitätsverteilungen. Wenn der Abstand des Schirms vom Doppelspalt viel größer ist als der Abstand a der beiden Spalte voneinander, so ist $I_1^{(1)} \simeq I_1^{(2)} \equiv I_1$ und wir haben

$$I_2^{(i)} \simeq 2 I_1 .$$

Diese Verteilung entspricht der schwarzen gestrichelten Kurve in Abb. 1.29.

- (ii) Der Doppelspalt wird mit Licht bestrahlt. Die Intensitätsverteilung entspricht der in Gl. (1.55) für $N = 2$ berechneten. Sie ist das Betragsquadrat der Summe zweier Einzelspalt-**Amplituden**,

$$I_2^{(ii)} = |W_1^{(1)} + W_1^{(2)}|^2 = |W_1^{(1)}|^2 + |W_1^{(2)}|^2 + 2 \operatorname{Re}(W_1^{(1)} W_1^{(2)*}) \equiv I_1^{(1)} + I_1^{(2)} + I_{12} .$$

Der **Interferenzterm** I_{12} sorgt für einen Unterschied zum klassischen Ergebnis (1.62) aus dem ersten Experiment (i), vgl. rote durchgezogene Kurve in Abb. 1.29.

- (iii) Die Strahlung sei elektromagnetischer Natur, aber extrem schwacher Intensität, so dass lediglich einzelne Lichtquanten ausgesendet werden. Klassisch würde man eine Verteilung wie in (i) erwarten. Jedoch ist die sich über einen hinreichend langen Beobachtungszeitraum ergebende Intensitätsverteilung identisch mit der in (ii)!
- (iv) Wir benutzen Elektronen- oder ähnliche Teilchenstrahlen zur Beugung am Doppelspalt. Diese Teilchen verhalten sich **genauso** wie die Lichtquanten in Experiment (iii)! Auch hier kommt es zur **Interferenz**, obwohl es sich um Teilchen und nicht um Licht handelt.

Eine Variante des Experimentes (iv) wurde von **C. Davisson** und **L. Germer** 1927 durchgeführt. Sie untersuchten die Reflexion von Elektronenstrahlen an Kristallen. Die beobachtete Intensitätsverteilung entsprach genau der in einem Laueschen Röntgendiffraktionsexperiment gemessenen! Demnach werden Elektronen wie Röntgenstrahlen am Kristallgitter gebeugt. Bei bekannter Gitterkonstanten d und bekannten Winkeln ϑ_n für die Maxima der Intensitätsverteilung läßt sich gemäß der Bragg'schen Reflexionsbedingung (1.57),

$$2 d \sin \vartheta_n = n \lambda , \quad (1.63)$$

dem Elektron eine "**Wellenlänge**" zuordnen. Da man die Energie E der Elektronen über eine Beschleunigungsspannung U vorgeben kann, läßt sich der Impuls p der Elektronen experimentell festlegen,

$$\frac{p^2}{2m} = E = eU \quad \implies \quad p = \sqrt{2 m e U} .$$

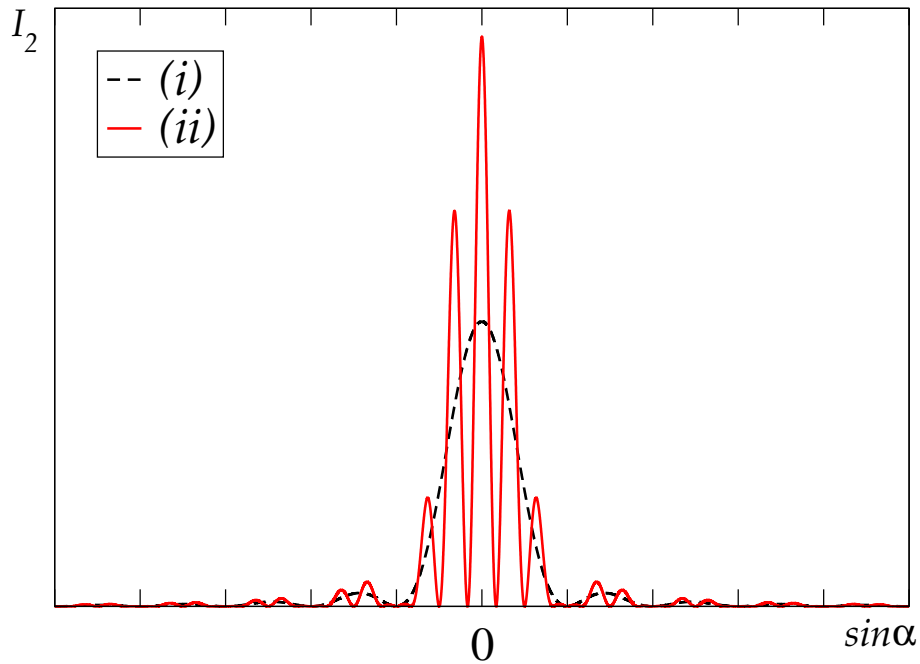


Abbildung 1.29: Zum Doppelspaltexperiment.

Experimentell fanden Davisson und Germer die Beziehung

$$2d \sin \vartheta_n = n \frac{h}{p},$$

was durch Vergleich mit Gl. (1.63) auf die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi \hbar}{p} \quad (1.64)$$

führt. Diese Relation war schon 1924 von de Broglie vorgeschlagen worden, weshalb man $\lambda = h/p$ auch **de Broglie-Wellenlänge** nennt. Das Davisson-Germer-Experiment war die Bestätigung für die Wellennatur von Elektronen und die de Brogliesche Formel (1.64).

Wenn man die Relation zwischen Wellenlänge und Wellenzahl, $\lambda = 2\pi/k$ benutzt, so kann man dem Elektron wie einer Lichtwelle auch einen Wellenzahlvektor \vec{k} zuordnen,

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (1.65)$$

Die Bohrsche Quantisierungsbedingung (1.45) und ihr offenkundiger Erfolg in der Beschreibung der Energiezustände des Wasserstoffatoms ist ein weiteres Indiz dafür, dass man Elektronen eine de-Broglie-Wellenlänge zuordnen kann.

Zum Abschluß dieses Abschnitts wollen wir uns noch Klarheit über die Größenordnung der de Broglie-Wellenlänge des Elektrons verschaffen. Nichtrelativistisch gilt $E = p^2/(2m)$,

also $p = \sqrt{2 m E}$, so dass

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{2\pi \hbar}{p} = \frac{2\pi \hbar}{\sqrt{2 m E}} = \frac{2\pi}{\sqrt{2}} \frac{\hbar c}{\sqrt{m c^2}} \frac{1}{\sqrt{E}} \\ &\simeq \frac{2\pi}{\sqrt{2}} \frac{197.33 \text{ MeV fm}}{\sqrt{m c^2}} \frac{1}{\sqrt{E}} \simeq \frac{876.71}{\sqrt{m c^2 [\text{MeV}]} \sqrt{E [\text{MeV}]} } \cdot 10^{-15} \text{ m} .\end{aligned}$$

Für ein Elektron ist $m c^2 \simeq 0.511 \text{ MeV}$, so dass

$$\lambda_{e^-} \simeq \frac{1.226}{\sqrt{E [\text{eV}]} } \cdot 10^{-9} \text{ m} = \frac{1.226}{\sqrt{U [\text{V}]} } \cdot 10^{-9} \text{ m} ,$$

während für ein Proton oder Neutron mit $m c^2 \simeq 938 \text{ MeV}$ gilt

$$\lambda_{p,n} \simeq \frac{2.863}{\sqrt{E [\text{eV}]} } \cdot 10^{-11} \text{ m} = \frac{2.863}{\sqrt{U [\text{V}]} } \cdot 10^{-11} \text{ m} ,$$

Für eine Beschleunigungsspannung von z.B. $U = 10^4 \text{ V}$ ist

$$\lambda_{e^-} = 1.226 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.1226 \cdot 10^{-10} \text{ m} .$$

Für Röntgenstrahlung der Energie $E = \hbar \omega$ gilt

$$\begin{aligned}\lambda_X &= \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi \hbar c}{\hbar \omega} = \frac{2\pi \hbar c}{E} \\ &= 2\pi \frac{197.33 \text{ MeV fm}}{E} = \frac{1.240}{E [\text{MeV}]} \cdot 10^{-12} \text{ m} = \frac{1.240}{E [\text{keV}]} \cdot 10^{-9} \text{ m} .\end{aligned}$$

Für harte Röntgenstrahlung mit beispielsweise $E = 100 \text{ keV}$ erhalten wir

$$\lambda_X = 1.240 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.1240 \cdot 10^{-10} \text{ m} ,$$

was nahezu identisch mit der de Broglie-Wellenlänge der mit $U = 10^4 \text{ V}$ beschleunigten Elektronen ist!

2 Wellenmechanik

3.5.2024

Wie wir im vorangegangenen Kapitel gesehen haben, verhalten sich Elementarteilchen unter gewissen Bedingungen wie elektromagnetische Wellen. Die maßgeblich von E. Schrödinger entwickelte **Wellenmechanik** versucht, diese experimentellen Befunde auf eine theoretische Grundlage zu stellen. Wir besprechen die **Schrödinger-Gleichung**, die wir hier zunächst heuristisch begründen (eine rigorose Herleitung folgt dann im nächsten Kapitel). Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind sog. **Wellenfunktionen**, die den zu beschreibenden Teilchen zugeordnet werden, selbst aber nicht meßbar sind. Man kann allerdings das Betragsquadrat einer Wellenfunktion als **Wahrscheinlichkeitsdichte** interpretieren, die dann eine **statistische Interpretation** der Wellenfunktion ermöglicht. Strikt meßbar sind **Erwartungswerte** von sog. **Operatoren**. Die **Nicht-Vertauschbarkeit** von Operatoren führt dann zwangsläufig auf die **Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation**.

2.1 Schrödinger-Gleichung

2.1.1 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Der Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen liegt in der de Broglieschen Erkenntnis, dass man Teilchen eine Wellenlänge zuordnen kann. Dann sollten sie u.U. auch einer **Wellengleichung** genügen, mit einer sog. **Wellenfunktion** als Lösung. Wir werden diese Wellengleichung nun heuristisch ableiten.

Betrachten wir beispielsweise die homogene Wellengleichung für das skalare Potential in der Elektrodynamik (in Lorentz-Eichung),

$$\square\varphi = \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \varphi = 0 .$$

Spezielle Lösungen dieser Gleichung sind, wie wir aus der Vorlesung "Theoretische Physik III: Elektrodynamik" wissen, **ebene Wellen**,

$$\varphi(t, \vec{r}) = \varphi_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} . \quad (2.1)$$

Für diese Lösungen gilt

$$\Delta\varphi + \frac{\omega^2}{c^2} \varphi = 0 ,$$

bzw., mit der **Dispersionsrelation** der ebenen Wellen, $\omega^2 = c^2 k^2$, und mit $k = 2\pi/\lambda$,

$$\Delta\varphi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \varphi = 0 . \quad (2.2)$$

Diese Gleichung bildet den Ausgangspunkt für die heuristische Herleitung der Schrödinger-Gleichung. Wir nehmen an, dass die gesuchte **Wellenfunktion** $\psi(t, \vec{r})$ die **Wellengleichung** (2.2) erfüllt, wenn wir die Wellenlänge λ durch die de Brogliesche Relation (1.64) ersetzen,

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta\psi(t, \vec{r}) + \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi(t, \vec{r}) = \Delta\psi(t, \vec{r}) + \frac{p^2}{2m} \frac{2m}{\hbar^2} \psi(t, \vec{r}) \\ &= \Delta\psi(t, \vec{r}) + [E - V(\vec{r})] \frac{2m}{\hbar^2} \psi(t, \vec{r}); \end{aligned}$$

wobei wir die kinetische Energie $p^2/(2m) \equiv T = E - V(\vec{r})$ ersetzt haben. Multiplizieren wir noch mit $\hbar^2/(2m)$ und ordnen die Terme etwas um, so erhalten wir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(t, \vec{r}) = E \psi(t, \vec{r}) . \quad (2.3)$$

Dies ist die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung**.

2.1.2 Hamilton-Operator

Der **Differentialoperator** auf der linken Seite der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.3),

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

ist der sog. **Hamilton-Operator**. Mathematisch gesehen ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (2.3) eine **Eigenwert-Gleichung** für \hat{H} ,

$$\hat{H} \psi = E \psi . \quad (2.5)$$

Die Gesamtenergie E ist der **Eigenwert** des Hamilton-Operators. Die Wellenfunktion ψ , welche eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung darstellt, ist eine **Eigenfunktion** des Hamilton-Operators \hat{H} zum Eigenwert E . Zum selben Eigenwert kann es mehrere Eigenfunktionen geben; man spricht dann von **Entartung**.

Wenn wir in der Schrödinger-Gleichung (2.3) die Differenz $E - V(\vec{r})$ wieder durch die kinetische Energie T ersetzen, so können wir schreiben

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi = T \psi .$$

Diese Gleichung legt nahe, den **Operator der kinetischen Energie** als

$$\hat{T} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (2.6)$$

zu definieren. Er erfüllt dann die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{T} \psi_T = T \psi_T ,$$

mit den Eigenwerten $T = p^2/(2m)$ und den zugehörigen Eigenfunktionen ψ_T .

2.1.3 Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Die Zeitabhängigkeit der ebenen Welle (2.1) kann man wegen der Relation (1.30) auch schreiben als

$$\varphi(t, \vec{r}) \sim \exp(-i\omega t) \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right).$$

Wir nehmen an, dass die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$, welche eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.3) darstellt, die gleiche Zeitabhängigkeit besitzt,

$$\psi(t, \vec{r}) \equiv \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \psi(\vec{r}),$$

wobei $\psi(\vec{r})$ der rein ortsabhängige Anteil der Wellenfunktion ist. Dann können wir schreiben

$$E \psi(t, \vec{r}) = E \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \psi(\vec{r}) \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \psi(\vec{r}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}). \quad (2.7)$$

Ersetzen wir E durch $i\hbar\partial/\partial t$ in der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.3), so erhalten wir die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$\hat{H} \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi. \quad (2.8)$$

Gleichung (2.7) läßt sich als **Eigenwert-Gleichung** interpretieren; der **Energie-Operator** ist

$$\hat{E} \equiv i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (2.9)$$

mit Eigenwerten E und Eigenfunktionen $\psi_E \sim \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right)$, so dass Gl. (2.7) lautet

$$\hat{E} \psi_E = E \psi_E. \quad (2.10)$$

Die ebene Welle (2.1) ist eine mögliche Eigenfunktion des Energie-Operators, mit Eigenwert $E = \hbar\omega$.

2.1.4 Impuls-Operator

Die Ortsabhängigkeit der ebenen Welle (2.1) kann man aufgrund der Relation (1.65) auch schreiben als

$$\varphi(t, \vec{r}) \sim \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \equiv \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right). \quad (2.11)$$

Wir nehmen an, dass die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ die gleiche Ortsabhängigkeit besitzt,

$$\psi(t, \vec{r}) \equiv \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \psi(t), \quad (2.12)$$

wobei $\psi(t)$ den rein zeitabhängigen Anteil der Wellenfunktion darstellt. Wir betrachten nun den **Impuls-Operator**

$$\hat{\vec{p}} \equiv -i\hbar \vec{\nabla}. \quad (2.13)$$

Wenden wir diesen Operator auf die Wellenfunktion (2.12) an, so erhalten wir

$$\hat{p}\psi(t, \vec{r}) = -i\hbar \vec{\nabla} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \psi(t) = \vec{p} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \psi(t) = \vec{p}\psi(t, \vec{r}) . \quad (2.14)$$

Dies ist ganz offensichtlich eine **Eigenwert-Gleichung** für den Impuls-Operator \hat{p} , mit den Eigenwerten \vec{p} und Eigenfunktionen $\psi_{\vec{p}} \sim \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right)$, welche in kompakter Form die Gestalt

$$\hat{p}\psi_{\vec{p}} = \vec{p}\psi_{\vec{p}} \quad (2.15)$$

annimmt. Die ebene Welle (2.1) ist offensichtlich eine Eigenfunktion des Impuls-Operators zum Eigenwert $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

Die Definition (2.13) ist konsistent mit der Definition des Operators der kinetischen Energie, Gl. (2.6), denn es gilt

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla}\right) \cdot \left(-i\hbar \vec{\nabla}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta . \quad (2.16)$$

2.2 Wellenfunktion

2.2.1 Statistische Interpretation der Wellenfunktion

Wenn wir uns an das Doppelspaltexperiment (iv) aus Abschnitt 1.3.4 erinnern, so ergab sich für Elektronen bei hinreichend langer Beobachtungszeit ein ähnliches Interferenzmuster auf dem Schirm wie für elektromagnetische Strahlung. An den Stellen hoher Intensität treffen mehr Elektronen auf den Schirm, während an den Stellen niedriger Intensität weniger Elektronen landen. Die Intensitätsverteilung I_2 , d.h. das Interferenzmuster, ist damit offenbar proportional zur **Wahrscheinlichkeit**, ein einzelnes Elektron auf dem Schirm zu beobachten. Wie kann man diese Wahrscheinlichkeit berechnen? M. Born schlug vor, das **Betragsquadrat der Wellenfunktion** $|\psi|^2$ als **Wahrscheinlichkeitsdichte** zu interpretieren, so dass die Intensitätsverteilung

$$I_2 \sim |\psi|^2 .$$

Wegen $I_2 = |W_2|^2$ hat die Wellenfunktion ψ dann eine ähnliche Bedeutung wie die Amplitude W_2 bei der Beugung am Doppelspalt. M. Born bezeichnete ψ auch als **Wahrscheinlichkeitsamplitude** oder **Führungsfeld**, welches den Elektronen “den richtigen Platz” auf dem Schirm zuweist.

Wenn $|\psi|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist, so ist

$$dP(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} \geq 0$$

die (differentielle) **Wahrscheinlichkeit**, ein Teilchen, welches durch die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ beschrieben wird, zum Zeitpunkt t im Volumen $d^3\vec{r}$ am Ort \vec{r} zu finden. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung muss auf Eins normiert sein,

$$\int dP(t, \vec{r}) = \int d^3\vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 \equiv 1 , \quad (2.17)$$

denn bei Integration über den gesamten Raum muss das Teilchen mit Sicherheit irgendwo anzutreffen sein. Gleichung (2.17) ist eine Bedingung an die Wellenfunktion, die sog. **Normierungsbedingung**. In der Mathematik heißen Funktionen, die auf diese Weise normiert werden können, **quadratintegrabel**.

2.2.2 Wahrscheinlichkeitserhaltung

Nach dem oben Gesagten ist die **Wahrscheinlichkeitsdichte**

$$\rho(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2 . \quad (2.18)$$

Sie genügt einer Bewegungsgleichung, die wir im folgenden ableiten wollen. Dazu differenzieren wir $\rho(t, \vec{r})$ nach der Zeit,

$$\partial_t \rho = \partial_t (\psi^* \psi) = (\partial_t \psi^*) \psi + \psi^* \partial_t \psi . \quad (2.19)$$

Nun benutzen wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.8) in der Form

$$\partial_t \psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi , \quad (2.20)$$

bzw. ihr komplex konjugiertes,

$$\partial_t \psi^* = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \psi)^* = \frac{i}{\hbar} \hat{H}^\dagger \psi^* \equiv \frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi^* . \quad (2.21)$$

Hier bezeichnet \hat{H}^\dagger den **adjungierten** Hamilton-Operator. Der Hamilton-Operator ist jedoch ein sog. **selbstadjungierter** Operator, $\hat{H}^\dagger \equiv \hat{H}$, d.h. er hat ausschließlich reelle Eigenwerte (nämlich die möglichen Energien E). Man erkennt dies sofort an der expliziten Form (2.4) des Operator; \hat{H} ist (in dieser Darstellung) reellwertig. Setzen wir die Glgen. (2.20) und (2.21) in Gl. (2.19) ein, so erhalten wir mit Gl. (2.4)

$$\begin{aligned} \partial_t \rho &= \frac{i}{\hbar} \left[(\hat{H} \psi^*) \psi - \psi^* \hat{H} \psi \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* \right) \psi + V(\vec{r}) \psi^* \psi - \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \right) - \psi^* V(\vec{r}) \psi \right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} [(\Delta \psi^*) \psi - \psi^* \Delta \psi] . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung läßt sich als 3-Divergenz eines Vektors schreiben. Wir definieren die sog. **Wahrscheinlichkeitsstromdichte**

$$\vec{j} \equiv \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right] . \quad (2.23)$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} \psi + \psi^* \Delta \psi - (\Delta \psi^*) \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot \vec{\nabla} \psi \right] \\ &\equiv -\frac{i\hbar}{2m} [\psi^* \Delta \psi - (\Delta \psi^*) \psi] . \end{aligned}$$

Der Vergleich mit Gl. (2.22) ergibt

$$\partial_t \rho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} ,$$

bzw.

$$\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 . \quad (2.24)$$

Dies hat die Form einer **Kontinuitätsgleichung**. Die zugehörige **Erhaltungsgröße** ist die **Wahrscheinlichkeit**, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden. Dies läßt sich auch als **Teilchenzahlerhaltung** interpretieren.

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (2.24) kann man zeigen, dass das Normierungsintegral (2.17) für **alle Zeiten** auf Eins normiert bleibt. Dazu integrieren wir die Kontinuitätsgleichung (2.24) über den gesamten \mathbb{R}^3 und wenden den Satz von Gauß an,

$$0 = \partial_t \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \rho(t, \vec{r}) + \oint_{S(\mathbb{R}^3)} d\vec{f} \cdot \vec{j}(t, \vec{r}) .$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, denn im Unendlichen muss für quadratintegrale Funktionen ψ auch die dazugehörige Stromdichte \vec{j} verschwinden. Damit erhalten wir

$$0 = \partial_t \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \rho(t, \vec{r}) \implies \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \rho(t, \vec{r}) = \text{const.} . \quad (2.25)$$

Wenn $\rho(t, \vec{r})$ nun zu einem bestimmten Zeitpunkt t auf Eins normiert ist, dann gilt dies gemäß Gl. (2.25) auch für alle anderen Zeiten, q.e.d.

7.5.2024

2.2.3 Freie Wellen

Wir betrachten die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.8) in Abwesenheit eines Potentials, $V(\vec{r}) \equiv 0$. Der Hamilton-Operator wird zum sog. **freien** Hamilton-Operator, der identisch mit dem Operator der kinetischen Energie ist,

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \equiv \hat{T} .$$

Zur Lösung der sog. **freien** Schrödinger-Gleichung,

$$i\hbar \partial_t \psi(t, \vec{r}) = \hat{H}_0 \psi(t, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}) = \hat{T} \psi(t, \vec{r}) , \quad (2.26)$$

machen wir einen geeigneten **Lösungsansatz**. Wir versuchen es mit **ebenen Wellen**,

$$\psi_0(t, \vec{r}) = \mathcal{N} \exp \left[-i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right] , \quad \mathcal{N} \in \mathbb{R} . \quad (2.27)$$

Eingesetzt in die freie Schrödinger-Gleichung (2.26) ergibt sich

$$i\hbar \partial_t \psi_0 = \hbar \omega \psi_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} (i\vec{k})^2 \psi_0 = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} \psi_0 . \quad (2.28)$$

Damit dies erfüllt werden kann, muss die folgende **Dispersionsrelation** gelten,

$$\hbar\omega = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} \iff \omega(k) = \hbar \frac{k^2}{2m}. \quad (2.29)$$

Gleichung (2.28) kann auch so interpretiert werden, dass die ebenen Wellen (2.27) **Eigenfunktionen** zum Operator \hat{T} der kinetischen Energie mit den Eigenwerten $T = (\hbar\vec{k})^2/(2m)$ sind,

$$\hat{T} \psi_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_0 = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m} \psi_0 = T \psi_0.$$

Da aber $T \equiv \vec{p}^2/(2m)$, gilt auch die Relation (1.65), $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Andererseits ist für ein freies Teilchen $T = p^2/(2m) \equiv E$. Eingesetzt in Gl. (2.29) erhalten wir

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

d.h. die Relation (1.30), $E = \hbar\omega$, gilt auch für Teilchen, die der (freien) Schrödinger-Gleichung gehorchen. Die Dispersionsrelation (2.29) ist also identisch mit der Energie-Impuls-Beziehung für freie, nichtrelativistische Teilchen,

$$E(p) = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.30)$$

Ebene Wellen sind im strengen Sinn **nicht** quadratintegrabel, da $|\psi_0|^2 = \mathcal{N}^2 = const.$, so dass $\int d^3\vec{r} |\psi_0|^2 \rightarrow \infty$. Daher betrachten wir das System in einem **endlichen** Volumen $V < \infty$, $V \subset \mathbb{R}^3$. Wir fordern wieder die Wahrscheinlichkeitserhaltung (2.17), allerdings beschränkt auf das Volumen V ,

$$1 = \int_V d^3\vec{r} |\psi_0|^2 = \int_V d^3\vec{r} \mathcal{N}^2 = V \mathcal{N}^2 \implies \mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{V}}.$$

Dies bezeichnet man als sog. **Boxnormierung**. Die Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung (2.26) lauten also

$$\psi_0(t, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ -i \left[\omega(k) t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right] \right\} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[E(p) t - \vec{p} \cdot \vec{r} \right] \right\}, \quad (2.31)$$

wobei $\omega(k)$ durch die Dispersionsrelation (2.29) gegeben ist, bzw. $E(p)$ durch die Energie-Impuls-Beziehung (2.30).

Nach dem in Abschnitt 2.1.4 Gesagtem ist klar, dass die ebenen Wellen (2.31) **Eigenfunktionen** zum **Impuls-Operator** $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}$, Gl. (2.13), mit **Eigenwert** $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ sind,

$$\begin{aligned} \hat{\vec{p}} \psi_0(t, \vec{r}) &= -i\hbar \vec{\nabla} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[E(p) t - \vec{p} \cdot \vec{r} \right] \right\} \\ &= \vec{p} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left[E(p) t - \vec{p} \cdot \vec{r} \right] \right\} = \vec{p} \psi_0(t, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Die Form der ebenen Wellen haben wir ausführlich in der Vorlesung ‘‘Theoretische Physik III: Elektrodynamik’’ diskutiert. Wir fassen hier nur das wichtigste zusammen und wenden es auf die Wellenfunktion (2.31) an. Ebene Wellen besitzen eine **Ausbreitungsrichtung**, die durch den Wellenzahlvektor \vec{k} , bzw. wegen $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ durch den Impuls \vec{p} gegeben ist. Flächen **konstanter Phase** $\varphi \equiv \omega(k)t - \vec{k} \cdot \vec{r} = (E(p)t - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar$ sind Ebenen senkrecht zu \vec{k} , vgl. Abb. 2.1.

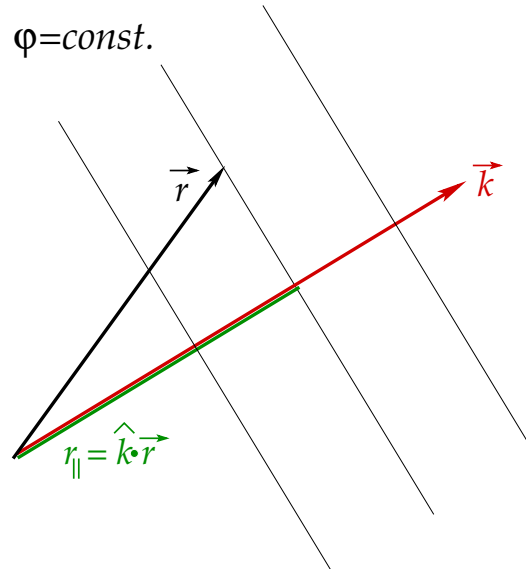


Abbildung 2.1: Ebene Wellen.

Die **Wellenlänge** λ ist der Abstand zweier solcher Ebenen, deren Phase sich bei konstanter Zeit t um 2π unterscheidet,

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi \hbar}{\hbar k} = \frac{h}{p},$$

was wieder der de Broglie-Relation (1.64) entspricht.

Die **Periode** ist die Zeit, nach der die Phase beim gleichen Ort \vec{r} sich um 2π vom ursprünglichen Wert unterscheidet,

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi \hbar}{\hbar \omega} = \frac{h}{E}.$$

Die **Phasengeschwindigkeit** ist die Änderung von $r_{\parallel} = \hat{k} \cdot \vec{r}$ mit der Zeit,

$$u(k) = \frac{d}{dt} \hat{k} \cdot \vec{r} = \frac{d}{dt} \frac{\omega(k)t - \varphi}{k} = \frac{d}{dt} \frac{\omega(k)t}{k} \equiv \frac{\omega(k)}{k},$$

wobei wir $\varphi = \omega(k)t - \vec{k} \cdot \vec{r} = \text{const.}$ benutzt haben. Mit der Dispersionsrelation (2.29) erhalten wir

$$u(k) = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m} \equiv \frac{v}{2}, \quad (2.33)$$

wobei $v = p/m$ die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Man beachte, dass im Gegensatz zu elektromagnetischen ebenen Wellen die Phasengeschwindigkeit nicht konstant, sondern eine Funktion von k ist.

Die **Gruppengeschwindigkeit** ist

$$v_g(k) \equiv \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} \equiv v. \quad (2.34)$$

Die Gruppengeschwindigkeit entspricht also der Teilchengeschwindigkeit, während die Phasengeschwindigkeit lediglich halb so groß ist.

Offenbar beschreiben die ebenen Wellen (2.31) die Bewegung von Teilchen mit **wohl-definiertem Impuls** bzw. **wohldefinierter Geschwindigkeit**. Der **Aufenthaltsort** des Teilchens ist aber **vollständig unbestimmt**, denn eine ebene Welle ist gleichmäßig über den Raum verteilt. Zu gegebener Zeit t ist die Wahrscheinlichkeit

$$dP(t, \vec{r}) = |\psi_0(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \frac{1}{V} d^3\vec{r},$$

das Teilchen am Ort \vec{r} im Volumen $d^3\vec{r}$ zu finden, **konstant**, d.h. für **alle** Orte \vec{r} die **gleiche**. Dies ist eine erste Manifestation der **Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation**

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

Eine **exakte** Kenntnis des Impulses, also eine verschwindende Impulsunbestimmtheit, $\Delta p \rightarrow 0$, erfordert eine **vollständige** Unbestimmtheit des Ortes, $\Delta x \rightarrow \infty$, um diese Relation zu erfüllen.

2.2.4 Superpositionsprinzip

Die freie Schrödinger-Gleichung (2.26) ist eine homogene, lineare (partielle) Differentialgleichung (erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung im Raum), daher gilt das **Superpositionsprinzip**:

Falls ψ_1, ψ_2 Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, so ist auch $a\psi_1 + b\psi_2$ eine Lösung, wobei a, b (komplexwertige) Konstanten sind.

Die **allgemeine Lösung** der freien Schrödinger-Gleichung bestimmt man aus einer **Superposition** ebener Wellen vom Typ (2.31), vgl. Gl. (4.38) der Vorlesung "Elektrodynamik",

$$\psi(t, \vec{r}) = \int d\omega \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\omega, \vec{k}) e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}. \quad (2.35)$$

Eingesetzt in die Schrödinger-Gleichung (2.26) ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= i\hbar \partial_t \psi(t, \vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}) \\ &= \int d\omega \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\omega, \vec{k}) \left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}. \end{aligned}$$

Um diese Gleichung für beliebige Fourier-Koeffizienten $\tilde{\psi}(\omega, \vec{k})$ zu erfüllen, müssen wir also fordern, dass Kreisfrequenz und Wellenzahl der Dispersionsrelation (2.29) genügen. Diese Bedingung läßt sich in die Fourier-Koeffizienten inkorporieren,

$$\tilde{\psi}(\omega, \vec{k}) \equiv \tilde{\psi}(\vec{k}) \delta(\omega - \omega(k)) , \quad (2.36)$$

so dass die **allgemeine Lösung** der freien Schrödinger-Gleichung lautet

$$\psi(t, \vec{r}) = \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{-i[\omega(k)t - \vec{k} \cdot \vec{r}]} . \quad (2.37)$$

Dieses Vorgehen ist ganz ähnlich dem, mit dem wir in der Elektrodynamik die Lösungen der homogenen Wellengleichung konstruiert hatten.

2.2.5 Wellenpakete

Für die Wahl

$$\tilde{\psi}_0(\vec{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (2.38)$$

erhalten wir aus der allgemeinen Lösung (2.37) wieder die ebene Welle (2.31),

$$\psi_0(t, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i[\omega(k_0)t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}]} ,$$

mit wohldefiniertem Wellenzahlvektor $\vec{k} \equiv \vec{k}_0$, bzw. wohldefiniertem Impuls $\vec{p}_0 = \hbar \vec{k}_0$. Wie schon erwähnt, ist der Impuls genau bestimmt, aber der Ort des Teilchen völlig unbestimmt.

Durch geeignete Wahl von $\tilde{\psi}(\vec{k})$ kann man erreichen, dass der Ort **besser lokalisiert** wird, aber dies geht auf Kosten einer **größeren Unbestimmtheit** des Impulses. Dazu konstruieren wir **Wellenpakete**, indem wir die δ -Funktion in Gl. (2.38) ein wenig um \vec{k}_0 "ausschmieren", z.B. in Form einer Gauß-Kurve (s. Vorlesung "Elektrodynamik"), oder in Form einer **Kastenfunktion**. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf eine Raumdimension, mit einer Kastenfunktion der Breite $2\Delta k$, so dass die Fourier-Koeffizienten lauten

$$\tilde{\psi}(k) = \begin{cases} A = const. , & k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k , \\ 0 & \text{sonst} , \end{cases} \quad (2.39)$$

vgl. Abb. 2.2. Die Impulsunschärfe beträgt also $2\Delta k$.

Für $\Delta k \ll k_0$ kann man den Integranden in Gl. (2.37) um k_0 in eine Taylor-Reihe entwickeln, also insbesondere

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0) \left. \frac{d\omega(k)}{dk} \right|_{k=k_0} + \dots \equiv \omega_0 + (k - k_0) v_g(k_0) + \dots .$$

Damit folgt für die Wellenfunktion (2.37)

$$\begin{aligned} \psi(t, x) &= \int dk \tilde{\psi}(k) e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} e^{-i(k - k_0) v_g(k_0) t} e^{i(k - k_0) x} \\ &= e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \int dq \tilde{\psi}(k_0 + q) e^{iq[x - v_g(k_0) t]} \equiv e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)} \psi_0(x - v_g(k_0) t) , \end{aligned}$$

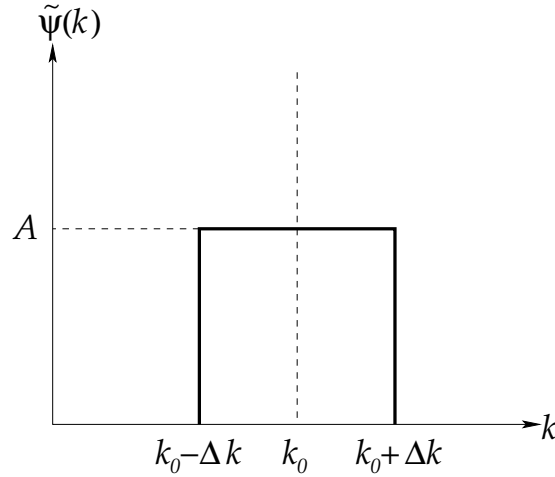


Abbildung 2.2: Kastenfunktion.

wobei wir $q = k - k_0$ substituiert und die **Modulationsfunktion**

$$\psi_0(x - v_g(k_0)t) = \int dq \tilde{\psi}(k_0 + q) e^{iq[x - v_g(k_0)t]}$$

eingeführt haben. Die resultierende Funktion ist also eine **ebene Welle** mit Kreisfrequenz $\omega_0 \equiv \omega(k_0)$ und Wellenzahl k_0 , deren Amplitude mit der Modulationsfunktion $\psi_0(x - v_g(k_0)t)$ moduliert wird. Die Phasengeschwindigkeit ist damit

$$u(k_0) = \frac{\omega(k_0)}{k_0} = \frac{\hbar k_0}{2m},$$

wie in Gl. (2.33), während die Gruppengeschwindigkeit der Geschwindigkeit entspricht, mit der sich Werte konstanter Modulationsfunktion fortbewegen,

$$\begin{aligned} \psi_0(x - v_g(k_0)t) = \text{const.} &\implies x - v_g(k_0)t = \text{const.} \\ \iff \frac{dx}{dt} = v_g(k_0) &\equiv \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}, \end{aligned}$$

wie in Gl. (2.34).

Die Modulationsfunktion läßt sich mit Gl. (2.39) analytisch berechnen,

$$\begin{aligned} \psi_0(x - v_g(k_0)t) &= A \int_{-\Delta k}^{\Delta k} dq e^{iq[x - v_g(k_0)t]} \\ &= \frac{A}{i[x - v_g(k_0)t]} \{e^{i\Delta k[x - v_g(k_0)t]} - e^{-i\Delta k[x - v_g(k_0)t]}\} \\ &= 2A\Delta k \frac{\sin\{\Delta k[x - v_g(k_0)t]\}}{\Delta k[x - v_g(k_0)t]}. \end{aligned}$$

Sie ist in Abb. 2.3 (rote gestrichelte Kurve) dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich damit zu

$$\rho(t, x) = |\psi(t, x)|^2 = 4A^2\Delta k^2 \frac{\sin^2\{\Delta k[x - v_g(k_0)t]\}}{\Delta k^2[x - v_g(k_0)t]^2}. \quad (2.40)$$

Sie ist ebenfalls in Abb. 2.3 (schwarze durchgezogene Kurve) gezeigt. Das gesamte Wellenpaket bewegt sich im Laufe der Zeit mit der Gruppengeschwindigkeit $v_g(k_0)$ in x -Richtung fort. Der größte Beitrag zur **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** kommt vom Bereich $-\pi \leq \Delta k[x - v_g(k_0)t] \leq \pi$, aber auch darüberhinaus gibt es eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit, das Teilchen anzutreffen. Die **effektive Breite** Δx des Wellenpakets erfüllt also die Relation

$$\Delta x \Delta k \geq 2\pi ,$$

bzw. mit $k = p/\hbar$

$$\Delta x \Delta p \geq h .$$

Dies ist wieder eine Manifestation der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation. Je schärfer der Impuls bzw. die Wellenzahl um k_0 fokussiert ist, also je kleiner Δk ist, desto größer ist die Unbestimmtheit Δx des Ortes des Teilchens. Umgekehrt bedingt eine schärfere Lokalisierung des Teilchens im Ortsraum eine Verbreiterung der Unbestimmtheit im Impuls. Für $\Delta k \rightarrow \infty$ wird $\rho(t, x) \sim \delta(x - v_g(k_0)t)$, also proportional zu einer Delta-Funktion am Ort $x = v_g(k_0)t$. Allerdings ist der Impuls dann komplett unbestimmt.

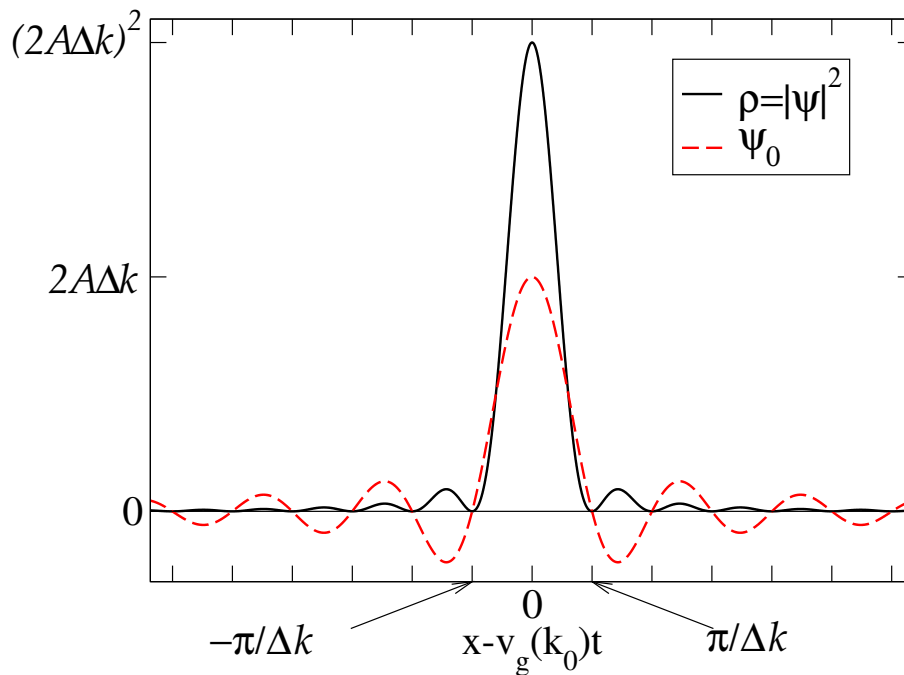


Abbildung 2.3: Modulationsfunktion $\psi_0(x - v_g(k_0)t)$ (rot gestrichelt) und Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(t, x)|^2$ (schwarz durchgezogen).

2.2.6 Wellenfunktion im Impulsraum

Man kann die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ per **Fourier-Transformation** vom Orts- in den Impuls-Raum (und umgekehrt) transformieren,

$$\begin{aligned}\psi(t, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right), \\ \tilde{\psi}(t, \vec{p}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{r} \psi(t, \vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right).\end{aligned}\quad (2.41)$$

Für freie Lösungen (2.37) ergibt dies

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(t, \vec{p}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{-i[\omega(k)t - \vec{k}\cdot\vec{r}]} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{-i\omega(k)t} \int d^3\vec{r} e^{i(\vec{k} - \vec{p}/\hbar)\cdot\vec{r}}.\end{aligned}$$

Nun benutzen wir die **Vollständigkeitsrelation** der ebenen Wellen, vgl. Vorlesung “Elektrodynamik”, Gl. (2.92),

$$2\pi \delta(k - q) = \int dx e^{i(k-q)x}. \quad (2.42)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(t, \vec{p}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{-i\omega(k)t} (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{p}/\hbar) \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}}^3 \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{-iE(p)t/\hbar},\end{aligned}$$

wobei $E(p) = \hbar\omega(k)$. Die **Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum** definieren wir als

$$w(t, \vec{p}) \equiv |\tilde{\psi}(t, \vec{p})|^2. \quad (2.43)$$

Sie erfüllt die **Parsevalsche Gleichung**, vgl. Vorlesung “Elektrodynamik”, Gl. (2.76),

$$\begin{aligned}\int d^3\vec{p} w(t, \vec{p}) &= \int d^3\vec{p} |\tilde{\psi}(t, \vec{p})|^2 = \int d^3\vec{p} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' e^{i(\vec{p}/\hbar)\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \\ &= \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i(\vec{p}/\hbar)\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \int d^3\vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2,\end{aligned}$$

wobei wir wieder die Vollständigkeitsrelation, diesmal in der Form

$$\int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i(\vec{p}/\hbar)\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \equiv \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.44)$$

benutzt haben. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit auch im Impulsraum erhalten ist. Außerdem impliziert dies, dass auch $\tilde{\psi}(t, \vec{p})$ quadratintegrabel ist. Die Beschreibung der Eigenschaften von Teilchen, die der Schrödinger-Gleichung genügen, ist sowohl im Orts- wie im Impulsraum möglich.

2.2.7 Periodische Randbedingungen

Wir betrachten eine Wellenfunktion in einem quaderförmigen Volumen $V = L_x L_y L_z$. Wir fordern, dass sie **periodische Randbedingungen** erfüllt, d.h.

$$\begin{aligned}\psi\left(t, -\frac{L_x}{2}, y, z\right) &= \psi\left(t, \frac{L_x}{2}, y, z\right), \\ \psi\left(t, x, -\frac{L_y}{2}, z\right) &= \psi\left(t, x, \frac{L_y}{2}, z\right), \\ \psi\left(t, x, y, -\frac{L_z}{2}\right) &= \psi\left(t, x, y, \frac{L_z}{2}\right).\end{aligned}\quad (2.45)$$

Betrachten wir nun die erste dieser Gleichungen in der Fourier-Darstellung,

$$\begin{aligned}\psi\left(t, -\frac{L_x}{2}, y, z\right) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(-p_x \frac{L_x}{2} + p_y y + p_z z\right)\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(p_x \frac{L_x}{2} + p_y y + p_z z\right)\right] \\ &= \psi\left(t, \frac{L_x}{2}, y, z\right).\end{aligned}$$

Dies bedeutet, dass $p_x[L_x/2 - (-L_x/2)]/\hbar \equiv p_x L_x/\hbar$ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sein muss. Für die anderen Gleichungen (2.45) gilt analoges, so dass wir die Bedingungen

$$\frac{p_j L_j}{\hbar} = 2\pi n_j, \quad n_j \in \mathbb{Z}, \quad j = x, y, z,$$

erhalten. Die Impulse sind also **diskretisiert**,

$$p_j = \frac{2\pi\hbar}{L_j} n_j, \quad n_j \in \mathbb{Z}, \quad j = x, y, z. \quad (2.46)$$

Die möglichen Werte für \vec{p} spannen im Impulsraum ein **kubisches Gitter** auf, ganz ähnlich dem aus Abb. 1.7. Die Gitterpunkte können als Eckpunkte eines dreidimensionalen Volumens

$$\Delta^3\vec{p} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{L_x L_y L_z} \equiv \frac{(2\pi\hbar)^3}{V} \quad (2.47)$$

aufgefasst werden. Im Limes $V \rightarrow \infty$ wird

$$\frac{1}{V} \equiv \frac{\Delta^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \longrightarrow \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (V \rightarrow \infty). \quad (2.48)$$

In einem endlichen Volumen wird das Fourier-Integral in der ersten Gl. (2.41) zu einer **Fourier-Summe**,

$$\psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} c_{\vec{p}}(t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right). \quad (2.49)$$

Die Fourier-Koeffizienten lauten

$$c_{\vec{p}}(t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V d^3\vec{r}' \psi(t, \vec{r}') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}'\right). \quad (2.50)$$

Die Glgen. (2.49) und (2.50) sind die direkten Verallgemeinerungen der Glgen. (2.87) und (2.88) aus der Vorlesung “Theoretische Physik III: Elektrodynamik” auf drei Dimensionen. Dort wurde im Ortsraum ein endliches Intervall der Länge $2L$ betrachtet und die Fourier-Zerlegung einer Funktion $f(x)$ lautete, vgl. Gl. (2.87),

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2L}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp\left(i \frac{2\pi n}{2L} x\right),$$

wobei die Fourier-Koeffizienten durch das Integral

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} \int_{-L}^L dx f(x) \exp\left(-i \frac{2\pi n}{2L} x\right).$$

definiert waren, vgl. Gl. (2.88). Ersetzen wir $L \rightarrow L_j/2$, benutzen den Zusammenhang (2.46) zwischen p_j und n_j und verallgemeinern das Resultat auf drei Dimensionen, so erhalten wir mit $V = L_x L_y L_z$ sofort die Glgen. (2.49) und (2.50).

Die Vollständigkeitsrelation (2.89) aus der Vorlesung “Elektrodynamik”,

$$\frac{1}{2L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left[i \frac{2\pi n}{2L} (x - y)\right] = \delta(x - y),$$

lautet in der dreidimensionalen Verallgemeinerung

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\right] = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.51)$$

Dies gilt auch im Limes $V \rightarrow \infty$. Dazu benutzen wir Gl. (2.47) und ersetzen $1/V$ auf der linken Seite,

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\right] &\equiv \sum_{\vec{p}} \frac{\Delta^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\right] \\ &\xrightarrow{V \rightarrow \infty} \int \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\right] \equiv \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Vollständigkeitsrelation (2.44) benutzt haben.

Auch die Orthonormalitätsrelation, Gl. (2.82) aus der Vorlesung “Elektrodynamik”,

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\xi \exp[i(m - n)\xi] = \delta_{nm},$$

läßt sich entsprechend auf drei Dimensionen verallgemeinern. Wir ersetzen die Integrationsvariable

$$\xi \equiv \frac{2\pi}{L_x} x,$$

so dass

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\xi \exp [i(m-n)\xi] &= \frac{1}{L_x} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \exp \left[\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi\hbar}{L_x} (m-n)x \right] \\ &\equiv \frac{1}{L_x} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (p_x - p'_x)x \right], \end{aligned}$$

wobei wir die x -Komponenten des diskretisierten Impulses (2.46) mit $p_x = (2\pi\hbar/L_x)n$ und $p'_x = (2\pi\hbar/L_x)m$ bezeichnet haben. Die dreidimensionale Verallgemeinerung lautet

$$\frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r} \right] = \delta_{\vec{p}, \vec{p}'}^{(3)}, \quad (2.52)$$

mit dem dreidimensionalen Kronecker-Delta auf der rechten Seite.

Das Betragsquadrat der Fourier-Koeffizienten (2.50) gibt die **Wahrscheinlichkeit** an, dass ein Teilchen zum Zeitpunkt t den Impuls \vec{p} trägt,

$$|c_{\vec{p}}(t)|^2 = \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right].$$

Summieren wir über alle diskreten Werte von \vec{p} , so erhalten wir wieder die **Parsevalsche Gleichung**,

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{p}} |c_{\vec{p}}(t)|^2 &= \int_V d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right] \\ &= \int_V d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \int_V d^3\vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 \equiv 1, \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Vollständigkeitsrelation (2.51) benutzt haben. Diese Rechnung läßt sich mit Hilfe der Orthonormalitätsrelation (2.52) auch umgekehrt durchführen,

$$\begin{aligned} \int_V d^3\vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 &= \sum_{\vec{p}, \vec{p}'} c_{\vec{p}}^*(t) c_{\vec{p}'}(t) \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r} \right] \\ &= \sum_{\vec{p}, \vec{p}'} c_{\vec{p}}^*(t) c_{\vec{p}'}(t) \delta_{\vec{p}, \vec{p}'}^{(3)} = \sum_{\vec{p}} |c_{\vec{p}}(t)|^2 = 1. \end{aligned}$$

2.3 Operatoren und Erwartungswerte

2.3.1 Erwartungswerte, Schwankungen

Wie wir in der Diskussion der Wellenpakete gesehen haben, läßt sich der Aufenthaltsort eines Teilchens nicht präzise festlegen, zumindest wenn der Impuls nicht vollständig unbestimmt sein soll. Der **statistischen Interpretation der Wellenfunktion** folgend kann man jedoch einen **mittleren Aufenthaltsort** definieren, und zwar als **statistischen Mittelwert**,

$$\langle \vec{r} \rangle_t \equiv \frac{\int d^3\vec{r} \vec{r} \rho(t, \vec{r})}{\int d^3\vec{r} \rho(t, \vec{r})}. \quad (2.53)$$

Hierbei fungiert die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2$ als Gewichtsfunktion bei der Mittelwertbildung. Aufgrund der Normierung (2.17) vereinfacht sich Gl. (2.53) zu

$$\langle \vec{r} \rangle_t = \int d^3 \vec{r} \vec{r} \rho(t, \vec{r}) = \int d^3 \vec{r} \vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 = \int d^3 \vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \vec{r} \psi(t, \vec{r}) . \quad (2.54)$$

Man spricht vom **Erwartungswert des Operators \vec{r} im Zustand ψ** . In diesem Fall ist der Operator ganz besonders einfach (ein 3-Vektor aus reellen Zahlen). Im Sinne der Mathematik spricht man von einem sog. **Multiplikationsoperator**.

Der Ort \vec{r} eines Teilchens ist im Sinne der klassischen Physik eine Eigenschaft, die man messen kann, eine sog. **Meßgröße**. Ganz analog kann man Erwartungswerte für andere physikalische Meßgrößen definieren, die vom Ort oder der Zeit abhängen. Sei $A(t, \vec{r})$ eine solche Meßgröße, dann ist

$$\langle A(t, \vec{r}) \rangle_t \equiv \int d^3 \vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) A(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \quad (2.55)$$

der **Erwartungswert** von $A(t, \vec{r})$ im Zustand ψ . Selbst wenn $A(t, \vec{r})$ nicht explizit von der Zeit abhängt, $A(\vec{r})$, kann der Erwartungswert zeitabhängig sein, aufgrund der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$. Der Ortsoperator \vec{r} ist das einfachste Beispiel für diesen Fall.

Neben dem Erwartungswert als statistischem Mittelwert kann man auch die **Schwankungsbreite** berechnen,

$$\begin{aligned} \Delta A_t^2 &\equiv \langle A^2(t, \vec{r}) \rangle_t - \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t^2 \\ &= \langle A^2(t, \vec{r}) \rangle_t - 2 \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t + \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t^2 \\ &= \langle [A^2(t, \vec{r}) - 2 A(t, \vec{r}) \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t + \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t^2] \rangle_t = \langle [A(t, \vec{r}) - \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t]^2 \rangle_t \\ &= \int d^3 \vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) [A(t, \vec{r}) - \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t]^2 \psi(t, \vec{r}) . \end{aligned} \quad (2.56)$$

Hierbei haben wir $\langle \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t^n \rangle_t \equiv \langle A(t, \vec{r}) \rangle_t^n$ für $n \in \mathbb{N}$ benutzt.

Analog zur Bestimmung des wahrscheinlichsten Aufenthaltsortes $\langle \vec{r} \rangle_t$ kann man auch den **wahrscheinlichsten** Wert des Impulses bestimmen,

$$\langle \vec{p} \rangle_t \equiv \int d^3 \vec{p} \vec{p} w(t, \vec{p}) = \int d^3 \vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) \vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) , \quad (2.57)$$

mit der **Wahrscheinlichkeitsdichte** (2.43) **im Impulsraum** als Gewichtsfunktion. Gleichung (2.57) stellt den **Erwartungswert des Operators \vec{p} im Zustand $\tilde{\psi}$** dar. Entsprechend lautet der Erwartungswert einer physikalischen Meßgröße $B(t, \vec{p})$, die von Zeit und Impuls abhängt, im Zustand $\tilde{\psi}$

$$\langle B(t, \vec{p}) \rangle_t = \int d^3 \vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) B(t, \vec{p}) \tilde{\psi}(t, \vec{p}) . \quad (2.58)$$

Auch hier kann man die Schwankungsbreite berechnen,

$$\Delta B_t^2 \equiv \langle B^2(t, \vec{p}) \rangle_t - \langle B(t, \vec{p}) \rangle_t^2 = \int d^3 \vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) [B(t, \vec{p}) - \langle B(t, \vec{p}) \rangle_t]^2 \tilde{\psi}(t, \vec{p}) . \quad (2.59)$$

Die Frage, die sich nun stellt ist, wie man bei der Berechnung von Erwartungswerten und Schwankungsbreiten von Meßgrößen $F(t, \vec{r}, \vec{p})$ verfährt, die **sowohl** vom Ort \vec{r} **als auch** vom Impuls \vec{p} (und ggfs. der Zeit t) abhängen. Dies werden wir im folgenden Abschnitt besprechen.

2.3.2 Orts- und Impulsdarstellung von Operatoren

Bislang beruht die Definition des Erwartungswertes einer physikalischen Meßgröße noch darauf, dass sie **entweder** vom Ort **oder** vom Impuls abhängt. Dementsprechend ist der Erwartungswert entweder bezüglich des Zustands ψ oder des Zustands $\tilde{\psi}$ zu berechnen. Diese Zustände sind jedoch über eine **Fourier-Transformation** miteinander verknüpft, vgl. Gl. (2.41). Prinzipiell sollte man also auch in der Lage sein, den Erwartungswert des Impulses bezüglich des Zustands ψ bzw. den Erwartungswert des Ortes bezüglich des Zustands $\tilde{\psi}$ zu berechnen. Wir formen also den Erwartungswert (2.57) des Impuls unter Verwendung der Fourier-Transformation (2.41) um,

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle_t &= \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) \vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \int d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}') e^{(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}'} \int d^3\vec{r} \vec{p} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(t, \vec{r}) . \end{aligned} \quad (2.60)$$

Das letzte Integral formen wir wie folgt um,

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{r} \vec{p} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(t, \vec{r}) &= i\hbar \int d^3\vec{r} \left(\vec{\nabla}_r e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \right) \psi(t, \vec{r}) \\ &= i\hbar \int d^3\vec{r} \vec{\nabla}_r \left[e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(t, \vec{r}) \right] - i\hbar \int d^3\vec{r} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla}_r \psi(t, \vec{r}) \\ &= i\hbar \oint d\vec{f} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(t, \vec{r}) + \int d^3\vec{r} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} (-i\hbar \vec{\nabla}_r) \psi(t, \vec{r}) , \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt eine Verallgemeinerung des Satzes von Gauß benutzt haben, vgl. Vorlesung “Theoretische Mechanik III: Elektrodynamik”, Gl. (1.157). Das Oberflächenintegral verschwindet sowohl für den Fall, dass wir über den gesamten \mathbb{R}^3 integrieren (dann ist die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ aufgrund ihrer Quadratintegrabilität null), als auch für den Fall, dass wir lediglich ein endliches (quaderförmiges) Volumen V mit periodischen Randbedingungen für $\psi(t, \vec{r})$ betrachten (dann heben sich die Beiträge von gegenüberliegenden Seiten des Volumens gegenseitig auf). Wir setzen das Resultat in Gl. (2.60) ein und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle_t &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \int d^3\vec{r}' \psi^*(t, \vec{r}') e^{(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}'} \int d^3\vec{r} e^{-(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} (-i\hbar \vec{\nabla}_r) \psi(t, \vec{r}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}') \left[-i\hbar \vec{\nabla}_r \psi(t, \vec{r}) \right] \int d^3\vec{p} e^{(i/\hbar)\vec{p}\cdot(\vec{r}'-\vec{r})} \\ &= \int d^3\vec{r}' d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}') \left[-i\hbar \vec{\nabla}_r \psi(t, \vec{r}) \right] \delta^{(3)}(\vec{r}'-\vec{r}) \\ &= \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) (-i\hbar \vec{\nabla}_r) \psi(t, \vec{r}) \equiv \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \hat{p} \psi(t, \vec{r}) \equiv \langle \hat{p} \rangle_t , \end{aligned} \quad (2.61)$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile die Vollständigkeitsrelation (2.44) und in der letzten Zeile die Definition (2.13) des Impuls-Operators benutzt haben. Gleichung (2.61) bedeutet, dass der **Erwartungswert des Impuls-Operators** $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_r$ **bezüglich des Zustands** ψ identisch ist mit dem **Erwartungswert des Impulses** \vec{p} **im Zustand** $\tilde{\psi}$, der mit ψ über die Fourier-Transformation (2.41) verknüpft ist.

Man spricht bei Gl. (2.13), $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}_r$, vom **Impuls-Operator in Ortsdarstellung**. Der **Impuls-Operator in Impulsdarstellung**, \vec{p} , ist lediglich ein Multiplikations- und kein Differentialoperator. Betrachten wir nun die physikalische Meßgröße $B(t, \vec{p})$, die von Zeit und Impuls abhängt. Den zugehörigen **Operator in Ortsdarstellung** konstruiert man nach der Vorschrift

$$\hat{B}(t, \vec{p}) = B(t, \hat{p}) = B(t, -i\hbar \vec{\nabla}_r) , \quad (2.62)$$

d.h. man ersetzt den Impuls \vec{p} einfach durch den Impuls-Operator \hat{p} in Ortsdarstellung. Ein Beispiel dafür ist der Operator der kinetischen Energie, Gl. (2.6), wo wir uns von der Gültigkeit der Relation (2.62) bereits in Gl. (2.16) überzeugt haben. Der Erwartungswert des Operators (2.62) bezüglich des Zustands ψ berechnet sich dann als

$$\langle \hat{B}(t, \vec{p}) \rangle_t = \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) B(t, -i\hbar \vec{\nabla}_r) \psi(t, \vec{r}) , \quad (2.63)$$

und entsprechend für die Schwankungsbreite ΔB_t^2 . Für Operatoren, die von \vec{r} abhängen, ist in der Ortsdarstellung keine Ersetzung vorzunehmen. Der Operator des Ortes ist in Ortsdarstellung einfach der Ortsvektor selbst,

$$\hat{r} \equiv \vec{r} ,$$

so dass

$$\hat{A}(t, \vec{r}) = A(t, \hat{r}) \equiv A(t, \vec{r}) .$$

Für einen Operator, der **sowohl** vom Ort **als auch** vom Impuls abhängt, gilt folglich in **Ortsdarstellung**

$$\hat{F}(t, \vec{r}, \vec{p}) = F(t, \vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla}_r) . \quad (2.64)$$

14.5.2024

Ganz analog kann man Operatoren aber auch in **Impulsdarstellung** angeben. Für den Operator des Impulses in Impulsdarstellung ist dies einfach

$$\hat{p} = \vec{p} ,$$

und entsprechend für alle Operatoren, die nur von der Zeit und vom Impuls abhängen,

$$\hat{B}(t, \vec{p}) = B(t, \hat{p}) \equiv B(t, \vec{p}) .$$

Wie aber verhält es sich mit dem **Ortsoperator in Impulsdarstellung**? Dazu berechnen wir mit der Fourier-Darstellung (2.41)

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle_t &= \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \vec{r} \psi(t, \vec{r}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{p}' \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}') e^{-(i/\hbar)\vec{p}'\cdot\vec{r}'} \int d^3\vec{p} \vec{r} e^{(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r}' \int d^3\vec{p}' \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}') e^{-(i/\hbar)\vec{p}'\cdot\vec{r}'} \int d^3\vec{p} \left(-i\hbar \vec{\nabla}_p e^{(i/\hbar)\vec{p}\cdot\vec{r}'} \right) \tilde{\psi}(t, \vec{p}) , \end{aligned}$$

wobei wir den Gradienten bezüglich \vec{p} ,

$$\vec{\nabla}_p \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right),$$

eingeführt haben. Die gleichen Annahmen wie bei der Herleitung von Gl. (2.61) (z.B. Quadratintegrabilität der Wellenfunktion $\tilde{\psi}(t, \vec{p})$) führen nun auf

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} \rangle_t &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p}' d^3\vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}') \left[i\hbar \vec{\nabla}_p \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \right] \int d^3\vec{r} e^{-i(\hbar)^{-1}(\vec{p}' - \vec{p}) \cdot \vec{r}} \\ &= \int d^3\vec{p}' d^3\vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}') \left[i\hbar \vec{\nabla}_p \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \right] \delta^{(3)}(\vec{p}' - \vec{p}) \\ &= \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) (i\hbar \vec{\nabla}_p) \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \equiv \int d^3\vec{p} \tilde{\psi}^*(t, \vec{p}) \hat{r} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \equiv \langle \hat{r} \rangle_t, \end{aligned} \quad (2.65)$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Vollständigkeitsrelation (2.44) benutzt und in der letzten Zeile den **Ortsoperator in Impulsdarstellung**,

$$\hat{r} = i\hbar \vec{\nabla}_p, \quad (2.66)$$

eingeführt haben. Für einen Operator, der sowohl von Impuls wie von Ort abhängt, gilt also in **Impulsdarstellung**

$$\hat{F}(t, \vec{r}, \vec{p}) = F(t, \hat{r}, \vec{p}) = F(t, i\hbar \vec{\nabla}_p, \vec{p}). \quad (2.67)$$

Man muss also darauf achten, in welcher Darstellung (Orts- oder Impulsdarstellung) und mit welchen Zuständen (ψ oder $\tilde{\psi}$) man rechnet. In Tabelle 2.1 sind einige gängige Operatoren sowohl in Orts- wie in Impulsdarstellung aufgeführt.

Name	Operator	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
kinetische Energie	$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r$	$\frac{\vec{p}^2}{2m}$
Drehimpuls	$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$	$\vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}_r$	$\hat{r} \times \vec{p} = i\hbar \vec{\nabla}_p \times \vec{p}$ $= -i\hbar \vec{p} \times \vec{\nabla}_p$
Hamilton	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r})$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(\vec{r})$	$\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(i\hbar \vec{\nabla}_p)$

Tabelle 2.1: Beispiele für Operatoren in Orts- und Impulsdarstellung.

Zum Drehimpuls-Operator in Impulsdarstellung ist noch folgende Anmerkung zu machen. Ein Operator wirkt stets auf die Funktion, die hinter ihm steht, der Drehimpuls-Operator tritt also in Kombination mit einer Wellenfunktion auf, z.B. in Impulsdarstellung

lung:

$$\begin{aligned}
 \hat{L} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) &= i\hbar \vec{\nabla}_p \times \vec{p} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) = i\hbar \epsilon_{ijk} \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial p_j} \left[p_k \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \right] \\
 &= i\hbar \epsilon_{ijk} \vec{e}_i \left[\frac{\partial p_k}{\partial p_j} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) + p_k \frac{\partial \tilde{\psi}(t, \vec{p})}{\partial p_j} \right] \\
 &= i\hbar \epsilon_{ijk} \vec{e}_i \left[\delta_{jk} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) + p_k \frac{\partial \tilde{\psi}(t, \vec{p})}{\partial p_j} \right] \\
 &= i\hbar \epsilon_{ijk} \vec{e}_i p_k \frac{\partial}{\partial p_j} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) = -i\hbar \epsilon_{ikj} \vec{e}_i p_k \frac{\partial}{\partial p_j} \tilde{\psi}(t, \vec{p}) \equiv -i\hbar \vec{p} \times \vec{\nabla}_p \tilde{\psi}(t, \vec{p}) ,
 \end{aligned}$$

wobei wir die Antisymmetrie des Levi-Civita-Tensors benutzt haben.

2.3.3 Operatoren in krummlinigen Koordinaten

Es stellt sich im Hinblick auf das im vorangegangenen Abschnitt Diskutierte die Frage, ob die Konstruktion des Impuls-Operators in Ortsdarstellung durch die Ersetzung $p_j \rightarrow -i\hbar \partial_j$ auch in krummlinigen Koordinaten funktioniert. Betrachten wir z.B. Kugelkoordinaten, $\vec{p} = (p_r, p_\vartheta, p_\varphi)$. Wir würden dann naiv so vorgehen: in einer Funktion $G(\vec{p}) = G(p_r, p_\vartheta, p_\varphi)$ würden wir die Ersetzung

$$p_r \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}, \quad p_\vartheta \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \quad p_\varphi \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.68)$$

vornehmen. Wir überprüfen dies am Hamilton-Operator. Dazu müssen wir uns zunächst die Hamilton-Funktion in Kugelkoordinaten beschaffen. Wir starten mit dem Ausdruck für die Lagrange-Funktion in Kugelkoordinaten, vgl. Gl. (1.45) der Vorlesung ‘‘Theoretische Physik II: Analytische Mechanik und Spezielle Relativitätstheorie’’,

$$L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}) = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2 \right) - V(r, \vartheta, \varphi) .$$

Die generalisierten Impulse lauten

$$\begin{aligned}
 p_r &= \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m \dot{r} , \\
 p_\vartheta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\vartheta}} = m r^2 \dot{\vartheta} , \\
 p_\varphi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = m r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\varphi} .
 \end{aligned}$$

Die Hamilton-Funktion ist die Legendre-Transformierte der Lagrange-Funktion bezüglich der generalisierten Geschwindigkeiten,

$$\begin{aligned}
 H(\vec{r}, \vec{p}) &= p_r \dot{r} + p_\vartheta \dot{\vartheta} + p_\varphi \dot{\varphi} - L(\vec{r}, \dot{\vec{r}}(\vec{p})) \\
 &= \frac{p_r^2}{m} + \frac{p_\vartheta^2}{m r^2} + \frac{p_\varphi^2}{m r^2 \sin^2 \vartheta} - \frac{m}{2} \left(\frac{p_r^2}{m^2} + \frac{p_\vartheta^2}{m^2 r^2} + \frac{p_\varphi^2}{m^2 r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + V(r, \vartheta, \varphi) \\
 &= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + V(r, \vartheta, \varphi) .
 \end{aligned}$$

Gemäß der Ersetzungsregel (2.68) würde der Hamilton-Operator dann die Form

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{naiv}}(\vec{r}, \vec{p}) &= \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{p}_\vartheta^2}{r^2} + \frac{\hat{p}_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + V(r, \vartheta, \varphi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V(r, \vartheta, \varphi)\end{aligned}$$

annehmen. Dies ist jedoch **nicht korrekt**. Den richtigen Ausdruck erhalten wir, wenn wir den Laplace-Operator im Hamilton-Operator, Gl. (2.4), in Kugelkoordinaten ausdrücken. Mit Gl. (1.174) aus der Vorlesung ‘‘Theoretische Physik I: Mechanik I’’ gilt

$$\begin{aligned}\hat{H}(\vec{r}, \vec{p}) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r, \vartheta, \varphi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cot \vartheta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) + V(r, \vartheta, \varphi). \quad (2.69)\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist ganz offensichtlich nicht mit \hat{H}_{naiv} identisch. Wir dürfen also **nicht** die Komponenten des Impulses in krummlinigen Koordinaten entsprechend Gl. (2.68) durch die entsprechenden Operatoren ersetzen. Diese Ersetzung funktioniert **ausschließlich** in **kartesischen Koordinaten**.

2.3.4 Produkte von Orts- und Impuls-Operator

Ein ähnlich gelagertes Problem ergibt sich bei Produkten von Ort und Impuls. Die Hamilton-Funktion für ein Teilchen der Ladung \mathbf{q} in einem äußeren Vektorpotential $\vec{A}(t, \vec{r})$ lautet (vgl. Gl. (2.21) der Vorlesung ‘‘Theoretische Physik II: Analytische Mechanik und Spezielle Relativitätstheorie’’),

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - \mathbf{q} \vec{A}(t, \vec{r}) \right]^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{\mathbf{q}}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) + \frac{\mathbf{q}^2}{2m} A^2(t, \vec{r}). \quad (2.70)$$

Um daraus den Hamilton-Operator in Ortsdarstellung zu konstruieren, müssen wir \vec{p} durch den Impuls-Operator $\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}_r$ ersetzen. Nun kommt es aber auf die Reihenfolge der Faktoren im Skalarprodukt $\vec{p} \cdot \vec{A}(t, \vec{r})$ an. Wir denken uns wieder eine Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ hinzu, auf die dieser Teil des Hamilton-Operators wirkt. Wir haben dann einerseits

$$\begin{aligned}\hat{\vec{p}} \cdot \left[\vec{A}(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \right] &= -i\hbar \vec{\nabla}_r \cdot \left[\vec{A}(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \right] \\ &= -i\hbar \left[\psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) + \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_r \psi(t, \vec{r}) \right]\end{aligned} \quad (2.71)$$

oder für die umgekehrte Reihenfolge

$$\vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \hat{\vec{p}} \psi(t, \vec{r}) = -i\hbar \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_r \psi(t, \vec{r}).$$

Im ersten Fall wird das Vektorpotential mitdifferenziert, im zweiten Fall nicht. Welches ist die korrekte Version, aus der Hamilton-Funktion den Hamilton-Operator abzuleiten?

Der Schlüssel liegt darin, die Ersetzung $\vec{p} \rightarrow \hat{p}$ schon im ursprünglichen Ausdruck (2.70), vor dem Ausmultiplizieren der Klammer, zu machen,

$$\begin{aligned}\hat{H}(\vec{r}, \vec{p}, t) &= \frac{1}{2m} \left[\hat{p} - \mathbf{q} \vec{A}(t, \vec{r}) \right]^2 = \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \vec{\nabla}_r - \mathbf{q} \vec{A}(t, \vec{r}) \right]^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + \frac{i\hbar \mathbf{q}}{2m} \left[\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) + \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_r \right] + \frac{\mathbf{q}^2}{2m} A^2(t, \vec{r}).\end{aligned}\quad (2.72)$$

Auch hier beachte man, dass der Hamilton-Operator üblicherweise noch auf eine Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ wirkt, die rechts von ihm steht, vgl. Gl. (2.71). Der erste Term in eckigen Klammern führt dann auf zwei Terme, einen, bei dem ausschließlich $\vec{A}(t, \vec{r})$ differenziert wird, und einen, der genauso wie der zweite Term in eckigen Klammern aussieht, bei dem also lediglich die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ differenziert wird,

$$\begin{aligned}\hat{H}(\vec{r}, \vec{p}, t) \psi(t, \vec{r}) &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + \frac{i\hbar \mathbf{q}}{2m} \left[\vec{\nabla}_r \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) \right] + \frac{i\hbar \mathbf{q}}{m} \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{\mathbf{q}^2}{2m} A^2(t, \vec{r}) \right\} \psi(t, \vec{r}).\end{aligned}$$

2.3.5 Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

Schon jetzt ist es möglich, einen Beweis der **Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation** zu geben, der ausschließlich auf den Eigenschaften der Wellenfunktion im Ortsraum beruht. Wir betrachten die Schwankungsbreiten

$$\begin{aligned}\Delta p_i^2 &\equiv \langle p_i^2 \rangle_t - \langle p_i \rangle_t^2, \quad i = x, y, z, \\ \Delta x_i^2 &\equiv \langle x_i^2 \rangle_t - \langle x_i \rangle_t^2, \quad i = x, y, z,\end{aligned}$$

vgl. Gl. (2.56), wobei wir den Index “t” an der Schwankungsbreite, der auf die Zeitabhängigkeit dieser Größe hinweisen soll, der Einfachheit halber unterdrückt haben.

Wir wählen außerdem das **Schwerpunktsystem**, in welchem $\langle p_i \rangle_t \equiv 0$, $i = x, y, z$, und legen den Ursprung des Koordinatensystems in den Schwerpunkt, $\langle x_i \rangle_t \equiv 0$, $i = x, y, z$. Damit ist

$$\Delta p_i^2 = \langle p_i^2 \rangle_t = \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \hat{p}_i^2 \psi(t, \vec{r}) = \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi(t, \vec{r}), \quad (2.73)$$

$$\Delta x_i^2 = \langle x_i^2 \rangle_t = \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) x_i^2 \psi(t, \vec{r}). \quad (2.74)$$

Wir betrachten nun die Hilfsfunktion

$$I_i(\alpha) \equiv \int d^3\vec{r} \left| \alpha x_i \psi(t, \vec{r}) + \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} \right|^2, \quad (2.75)$$

die per Definition positiv semi-definit ist,

$$I_i(\alpha) \geq 0.$$

Wir berechnen nun $I_i(\alpha)$ explizit,

$$I_i(\alpha) = \int d^3\vec{r} \left[\alpha^2 \psi^*(t, \vec{r}) x_i^2 \psi(t, \vec{r}) + \alpha \psi^*(t, \vec{r}) x_i \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial \psi^*(t, \vec{r})}{\partial x_i} x_i \psi(t, \vec{r}) + \frac{\partial \psi^*(t, \vec{r})}{\partial x_i} \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} \right]. \quad (2.76)$$

Der erste Term ist gemäß Gl. (2.74) einfach $\alpha^2 \Delta x_i^2$. Die Terme linear proportional zu α lassen sich wie folgt umformen,

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{r} x_i \left[\psi^*(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi^*(t, \vec{r})}{\partial x_i} \psi(t, \vec{r}) \right] &= \int d^3\vec{r} x_i \frac{\partial}{\partial x_i} |\psi(t, \vec{r})|^2 \\ &= \int d^2\vec{r}_\perp x_i |\psi(t, \vec{r})|^2 \Big|_{x_i=-\infty}^{x_i=\infty} - \int d^3\vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 = -1. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Hier haben wir bezüglich dx_i partiell integriert und dabei das Flächenelement $d^2\vec{r}_\perp = dx_j dx_k$, $j \neq i \neq k \neq j$, eingeführt. Da $\psi(t, \vec{r})$ quadratintegrabel und der Mittelwert des Ortes wohldefiniert ist, verschwindet $x_i |\psi(t, \vec{r})|^2$ für $x_i \rightarrow \pm\infty$ hinreichend schnell und der erste Term vor dem letzten Gleichheitszeichen ist null. Der zweite Term ist aufgrund der Normierungsbedingung (2.17) für die Wellenfunktion einfach = 1.

Der Term mit den Gradienten in Gl. (2.76) läßt sich nun wie folgt weiter auswerten,

$$\begin{aligned} &\int d^3\vec{r} \frac{\partial \psi^*(t, \vec{r})}{\partial x_i} \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} \\ &= \int d^2\vec{r}_\perp \psi^*(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x_i} \Big|_{x_i=-\infty}^{x_i=\infty} - \int d^3\vec{r} \psi^*(t, \vec{r}) \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{\hbar^2} \Delta p_i^2. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Auch hier verschwindet der erste Term vor dem letzten Gleichheitszeichen aufgrund der Quadratintegrabilität der Wellenfunktion. Der zweite Term ist bis auf einen Faktor $-1/\hbar^2$ identisch mit der Schwankungsbreite Δp_i^2 , vgl. Gl. (2.73).

Wir setzen nun die Zwischenergebnisse (2.77) und (2.78) in Gl. (2.76) ein und erhalten

$$I_i(\alpha) = \alpha^2 \Delta x_i^2 - \alpha + \frac{1}{\hbar^2} \Delta p_i^2 \geq 0. \quad (2.79)$$

Für gegebene Schwankungsbreiten Δx_i^2 , Δp_i^2 ist $I_i(\alpha)$ also eine quadratische Funktion von $\alpha \in \mathbb{R}$, die stets oberhalb der α -Achse liegen muss (schwarze Kurve in Abb. 2.4). Das Gleichheitszeichen in Gl. (2.79) besagt, dass $I_i(\alpha)$ auch null werden kann. Dies kann aber höchstens in einem Punkt α_0 auf der α -Achse geschehen (rote Kurve in Abb. 2.4), andernfalls, wenn zwei reelle Lösungen α_\pm der Gleichung $I_i(\alpha) = 0$ existieren, würde die Funktion $I_i(\alpha)$ zwischen α_- und α_+ negativ werden (grüne Kurve in Abb. 2.4), was der Bedingung (2.79) widerspräche.

Die Lösungen der Gleichung $I_i(\alpha) = 0$ sind

$$\alpha_\pm = \frac{1}{2 \Delta x_i^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{\hbar^2} \Delta p_i^2 \Delta x_i^2} \right). \quad (2.80)$$

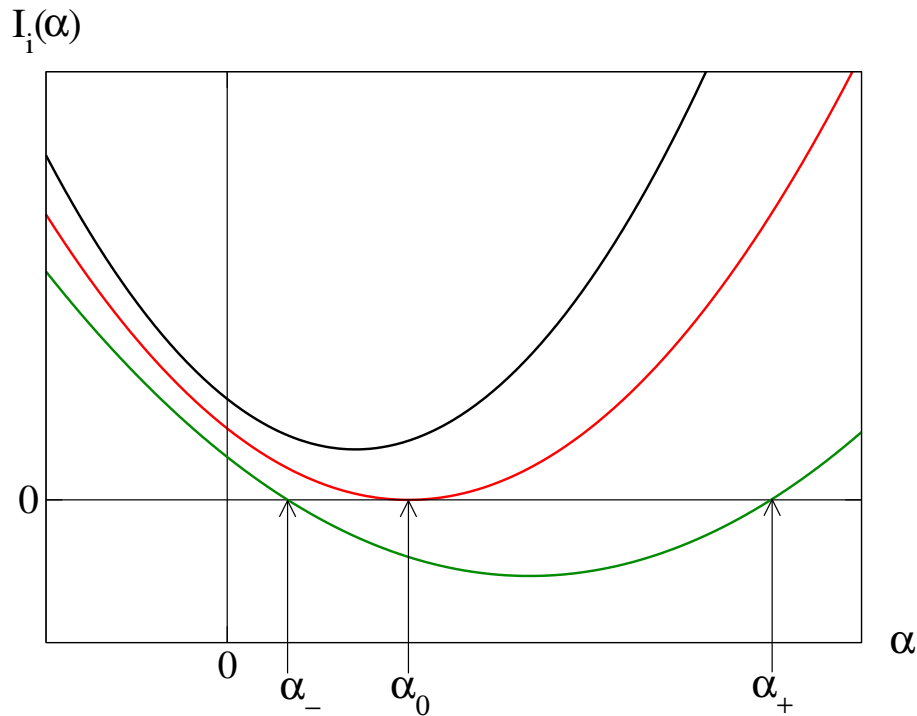


Abbildung 2.4: Die Funktion $I_i(\alpha)$. Erlaubt sind Schwankungsbreiten $\Delta x_i^2, \Delta p_i^2$, die auf die schwarze oder höchstens auf die rote Kurve führen. Verboten dagegen sind Werte für $\Delta x_i^2, \Delta p_i^2$, die auf die grüne Kurve führen.

Die Bedingung (2.79) besagt, dass es höchstens eine reelle Lösung $\alpha_{\pm} \equiv \alpha_0$ geben darf, aber eben nicht zwei. Dies ist gleichbedeutend mit der Bedingung, dass die Wurzel in Gl. (2.80) verschwindet oder rein imaginär wird, also

$$\Delta p_i^2 \Delta x_i^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (2.81)$$

Für das Gleichheitszeichen haben wir die Situation in Abb. 2.4, die der roten Kurve entspricht, für das “>” Zeichen die, die der schwarzen Kurve entspricht. Mit der Definition

$$\Delta p_i \equiv \sqrt{\Delta p_i^2}, \quad \Delta x_i \equiv \sqrt{\Delta x_i^2}$$

wird daraus die **Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation**,

$$\Delta p_i \Delta x_i \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.82)$$

2.3.6 Nicht-Vertauschbarkeit von Operatoren

17.5.2024

Man definiert den **Kommutator** zweier Operatoren \hat{A}, \hat{B} als

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}. \quad (2.83)$$

Er ist **antisymmetrisch** in seinen beiden Argumenten,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] . \quad (2.84)$$

Es ist offensichtlich, dass der Kommutator für Operatoren im allgemeinen nicht verschwindet. Der Kommutator ist i.a. **operatorwertig**, d.h. man muss sich eine Wellenfunktion rechts von ihm denken, auf die er wirkt. Betrachten wir z.B. $\hat{A} \equiv z$ und $\hat{B} \equiv \hat{p}_z = -i\hbar \partial_z$. Dann ist

$$\begin{aligned} [z, \hat{p}_z] \psi &= -i\hbar (z \partial_z - \partial_z z) \psi \\ &= -i\hbar [z (\partial_z \psi) - \partial_z (z \psi)] \\ &= -i\hbar [z (\partial_z \psi) - z (\partial_z \psi) - \psi (\partial_z z)] \\ &= i\hbar \psi . \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis läßt sich symbolisch auch so schreiben,

$$[z, \hat{p}_z] = i\hbar ,$$

oder auch für die anderen Komponenten des Orts- und Impuls-Operators,

$$[x_j, \hat{p}_j] = i\hbar , \quad j = x, y, z . \quad (2.85)$$

Ganz analog berechnet man

$$[x_j, x_k] = 0 , \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 , \quad j, k = x, y, z , \quad (2.86)$$

sowie

$$[x_j, \hat{p}_k] = 0 , \quad j \neq k , \quad j, k = x, y, z . \quad (2.87)$$

All dies läßt sich kompakt als

$$[x_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} , \quad j, k = x, y, z , \quad (2.88)$$

schreiben. Diese Gleichung hat große Ähnlichkeiten mit den **fundamentalen Poisson-Klammern** der Analytischen Mechanik, vgl. Gl. (2.32) der Vorlesung "Theoretische Physik II". Der Kommutator wird durch die Poisson-Klammer ersetzt; der Faktor $i\hbar$ tritt nicht auf.

3 Grundlagen der Quantenmechanik

Im vergangenen Abschnitt hatten wir die Schrödingersche Wellenmechanik kennengelernt, die eine mögliche Formulierung der Quantenmechanik darstellt. Sie wurde allerdings lediglich **heuristisch** begründet, was letztlich wenig befriedigend ist. Es stellt sich daher die Frage, ob es möglich ist, die Wellenmechanik aus **fundamentalen Prinzipien** abzuleiten. Dies ist Gegenstand dieses Kapitels, in dem die **formalen Grundlagen der Quantenmechanik** besprochen werden.

Zum tieferen Verständnis der Quantenmechanik müssen wir uns von in der klassischen Physik lieb gewordenen Konzepten, wie z.B. Phasenraumtrajektorien von Teilchen verabschieden. Diese setzen voraus, dass man **Ort und Impuls** eines Teilchens mit **beliebiger Genauigkeit gleichzeitig** bestimmen kann, was, wie wir schon gesehen haben, der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation widerspricht. In der Quantenmechanik braucht man lediglich die Annahme, dass ein gegebenes System gewisse **Zustände** annehmen kann, die bestimmte Eigenschaften besitzen, über die man durch einen **Meßprozess** Information erhalten kann.

Um dies mathematisch zu formulieren, müssen wir zunächst einige Begriffe aus der Funktionalanalysis diskutieren. Der **Raum der Zustände**, die ein System annehmen kann, ist ein sog. **Hilbert-Raum**. Auf diesem Raum lassen sich **Operatoren** definieren, die auf die Zustände wirken. Eine bestimmte Klasse von Zuständen ist dabei von besonderer Bedeutung, nämlich die **Eigenzustände** des jeweils betrachteten Operators. Wie wir schon wissen, ergibt die Wirkung eines Operators auf einen seiner Eigenzustände den dazugehörigen **Eigenwert**.

Die **Axiome der Quantenmechanik** übersetzen diese mathematische Vorschrift nun in die Sprache der Physik: der physikalische **Meßprozess** ist äquivalent zu einem mathematischen **Eigenwertproblem**. Eine physikalische **Observable** entspricht einem **Operator**. Die **Wirkung** eines Operators auf einen Zustand des Hilbert-Raums entspricht dem **Meßprozess**, der resultierende **Meßwert** ist der **Eigenwert** des zugehörigen Operators.

Eine zentrale Fragestellung der klassischen Physik ist die **Zeitentwicklung** von Systemen. Zum Abschluß dieses Kapitels beschäftigen wir uns daher mit der **Dynamik von Quantensystemen**. Wir werden sehen, dass es grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten gibt, die Zeitentwicklung zu behandeln, je nachdem ob man die Operatoren oder die Zustände als zeitlich veränderlich ansieht. Den Bezug zur klassischen Physik stellt schließlich das **Ehrenfestsche Theorem** her.

3.1 Hilbert-Raum und Operatoren

3.1.1 Hilbert-Raum

Wir betrachten einen Raum, der aus sog. **Zustandsvektoren**, oder kurz **Zuständen**, gebildet wird, die wir mit

$$|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots$$

bezeichnen. Ein **Hilbert-Raum** \mathcal{H} ist ein solcher Raum von Zuständen, der gewisse Eigenschaften erfüllt, die wir im folgenden aufzählen. (Es ist instruktiv, sich die Analogie mit dem Vektorraum \mathbb{R}^3 , mit Elementen \vec{a}, \vec{b}, \dots bewußt zu machen. Wir führen daher in Klammern immer die entsprechenden Eigenschaften für den \mathbb{R}^3 auf.)

- (i) \mathcal{H} ist ein **komplexer, linearer Vektorraum**. Dies bedeutet, dass es zwei Verknüpfungen für Elemente von \mathcal{H} gibt, die **Addition** solcher Elemente und die **Multiplikation** mit komplexen Zahlen, die folgende Eigenschaften erfüllen (\mathbb{R}^3 ist ein **reeller, linearer Vektorraum** mit den gleichen Verknüpfungseigenschaften):

- (a) \mathcal{H} ist **abgeschlossen** bezüglich der Addition, d.h.

$$\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H} \implies |\alpha\rangle + |\beta\rangle \equiv |\gamma\rangle \in \mathcal{H}.$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall \vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3 \implies \vec{a} + \vec{b} \equiv \vec{c} \in \mathbb{R}^3$.)

- (b) \mathcal{H} ist **abgeschlossen** bezüglich der Multiplikation, d.h.

$$\forall c \in \mathbb{C}, |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \implies c|\alpha\rangle \equiv |\alpha'\rangle \in \mathcal{H}.$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall s \in \mathbb{R}, \vec{a} \in \mathbb{R}^3 \implies s\vec{a} \equiv \vec{a}' \in \mathbb{R}^3$.)

- (c) **Kommutativität** bezüglich der Addition, d.h.

$$\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H} \implies |\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle.$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall \vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3 \implies \vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a}$.)

- (d) **Assoziativität** bezüglich der Addition und Multiplikation, d.h.

$$\begin{aligned} \forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle \in \mathcal{H} &\implies |\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle) = (|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle, \\ \forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, |\alpha\rangle \in \mathcal{H} &\implies c_1(c_2|\alpha\rangle) = (c_1c_2)|\alpha\rangle. \end{aligned}$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall \vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \in \mathbb{R}^3 \implies \vec{a} + (\vec{b} + \vec{c}) = (\vec{a} + \vec{b}) + \vec{c}$, sowie $\forall s, r \in \mathbb{R}, \vec{a} \in \mathbb{R}^3 \implies s(r\vec{a}) = (sr)\vec{a}$.)

- (e) Existenz des **Nullelements**, d.h. $\exists |0\rangle \in \mathcal{H}$ so dass $\forall c \in \mathbb{C}, |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ gilt:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle + |0\rangle &= |\alpha\rangle, \\ 0|\alpha\rangle &= |0\rangle, \\ c|0\rangle &= |0\rangle. \end{aligned}$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend die Existenz des **Nullvektors** $\vec{0}$ mit den Eigenschaften $\vec{a} + \vec{0} = \vec{0}$, $0\vec{a} = \vec{0}$, $s\vec{0} = \vec{0}$, $\forall s \in \mathbb{R}, \vec{a} \in \mathbb{R}^3$.)

(f) Existenz des **inversen Elements**, d.h.

$$\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \quad \exists |-\alpha\rangle \in \mathcal{H}, \quad \text{so dass } |\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |0\rangle.$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall \vec{a} \in \mathbb{R}^3 \quad \exists -\vec{a} \in \mathbb{R}^3$ mit $\vec{a} + (-\vec{a}) = \vec{0}$.)

(g) **Distributivität**, d.h. $\forall c, c_1, c_2 \in \mathbb{C}, |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ gilt:

$$\begin{aligned} c(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) &= c|\alpha\rangle + c|\beta\rangle, \\ (c_1 + c_2)|\alpha\rangle &= c_1|\alpha\rangle + c_2|\alpha\rangle. \end{aligned}$$

(Für \mathbb{R}^3 gilt entsprechend $\forall r, s \in \mathbb{R}, \vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$ gilt $s(\vec{a} + \vec{b}) = s\vec{a} + s\vec{b}$, $(r + s)\vec{a} = r\vec{a} + s\vec{a}$.)

Bemerkungen:

1. Die Elemente $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_n\rangle \in \mathcal{H}$ sind **linear unabhängig**, falls

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

nur durch $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$ erfüllt werden kann.

(Die Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_n \in \mathbb{R}^3$ sind linear unabhängig, falls aus $\sum_{i=1}^n s_i \vec{a}_i = 0$ folgt, dass $s_1 = s_2 = \dots = s_n = 0$.)

2. Die **Dimension** $\dim \mathcal{H}$ von \mathcal{H} ist die **maximale Zahl** linear unabhängiger Zustandsvektoren.

(Die Dimension des \mathbb{R}^3 ist $\dim \mathbb{R}^3 = 3$, denn es gibt maximal drei linear unabhängige Vektoren, z.B. die drei kartesischen Einheitsvektoren $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$.)

(ii) \mathcal{H} ist ein **unitärer** Raum, d.h. ein komplexer, linearer Vektorraum mit **Skalarprodukt**, d.h.

$$\forall |\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H} \quad \exists \langle \alpha | \beta \rangle \in \mathbb{C}$$

mit den nachfolgend aufgeführten Eigenschaften (\mathbb{R}^3 ist ein reeller, linearer Vektorraum mit einem Skalarprodukt: $\forall \vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3 \quad \exists \vec{a} \cdot \vec{b} \in \mathbb{R}$ mit den nachfolgend in Klammern aufgeführten Eigenschaften):

(a) $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^*$.

(Für das Skalarprodukt im \mathbb{R}^3 gilt: $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}$.)

(b) Für $|\beta_1 + \beta_2\rangle \equiv |\beta_1\rangle + |\beta_2\rangle$ ist

$$\langle \alpha | \beta_1 + \beta_2 \rangle = \langle \alpha | \beta_1 \rangle + \langle \alpha | \beta_2 \rangle.$$

(Für das Skalarprodukt im \mathbb{R}^3 gilt: $\vec{a} \cdot (\vec{b} + \vec{c}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{a} \cdot \vec{c}$.)

(c) Für $|c\beta\rangle \equiv c|\beta\rangle, c \in \mathbb{C}, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$, ist

$$\langle c\beta | \alpha \rangle^* = \langle \alpha | c\beta \rangle = c \langle \alpha | \beta \rangle = c \langle \beta | \alpha \rangle^* = (c^* \langle \beta | \alpha \rangle)^* = \langle \beta | c^* \alpha \rangle^* = \langle c^* \alpha | \beta \rangle,$$

wobei $c^*|\alpha\rangle = |c^*\alpha\rangle \in \mathcal{H}$.

(Für das Skalarprodukt im \mathbb{R}^3 gilt: $(s\vec{b}) \cdot \vec{a} = \vec{a} \cdot (s\vec{b}) = s\vec{a} \cdot \vec{b} = s\vec{b} \cdot \vec{a} = \vec{b} \cdot (s\vec{a}) = (s\vec{a}) \cdot \vec{b}$, mit $s \in \mathbb{R}, \vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$.)

(d) $\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ gilt:

$$0 \leq \langle \alpha | \alpha \rangle \in \mathbb{R} ,$$

wobei das Gleichheitszeichen genau dann gilt, wenn $|\alpha\rangle = |0\rangle$.

(Für das Skalarprodukt im \mathbb{R}^3 gilt $\vec{a} \cdot \vec{a} \geq 0$, und $\vec{a} \cdot \vec{a} = 0$ genau dann, wenn $\vec{a} = \vec{0}$.)

Bemerkungen:

1. Man nennt $\langle \alpha |$ auch den **dualen Vektor** zu $|\alpha\rangle$. Er ist ein Element des **dualen** Hilbert-Raums \mathcal{H}^* . Man kann den dualen Raum \mathcal{H}^* über das Skalarprodukt definieren, für Details s. [1].
2. Nach P.M. Dirac bezeichnet man das Skalarprodukt $\langle \alpha | \beta \rangle$ als **“bra-ket”** (*engl.* “bracket” $\hat{=}$ Klammer), und einen Zustandsvektor $|\beta\rangle$ daher als **“ket”**, während ein dualer Zustandsvektor $\langle \alpha |$ **“bra”** heißt.
3. Zwei Zustandsvektoren $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ sind **orthogonal**, falls

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0 .$$

(Zwei Vektoren $\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$ sind orthogonal, falls $\vec{a} \cdot \vec{b} = 0$.)

4. Die **Norm** eines Zustandsvektors $|\alpha\rangle$ ist

$$\|\alpha\| \equiv \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle} .$$

Ein Zustandsvektor heißt **normiert**, falls $\|\alpha\| = 1$.

(Die Norm eines Vektors $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$ entspricht gerade seinem **Betrag**, $|\vec{a}| \equiv \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}}$.)

5. Es gilt die **Schwarzsche Ungleichung**:

$$|\langle \alpha | \beta \rangle| \leq \|\alpha\| \|\beta\| .$$

(Im \mathbb{R}^3 gilt die Schwarzsche Ungleichung in der Form $|\vec{a} \cdot \vec{b}| \leq |\vec{a}| |\vec{b}|$, was anschaulich sofort klar ist.)

6. Es gilt die **Dreiecksungleichung**:

$$|\|\alpha\| - \|\beta\|| \leq \|\alpha + \beta\| \leq \|\alpha\| + \|\beta\| .$$

(Im \mathbb{R}^3 lautet die Dreiecksungleichung $||\vec{a}| - |\vec{b}|| \leq |\vec{a} + \vec{b}| \leq |\vec{a}| + |\vec{b}|$.)

Solange $\dim \mathcal{H} = n < \infty$, sind die beiden Eigenschaften (i) und (ii) ausreichend. Ein **vollständiges Orthonormalsystem** bzw. eine **Orthonormalbasis**

$$|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_n\rangle$$

von \mathcal{H} ist durch folgende Eigenschaften definiert (eine Orthonormalbasis des \mathbb{R}^3 sind z.B. die kartesischen Einheitsvektoren $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$):

1. Die Basiszustände sind **orthonormiert**,

$$\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}, \quad 1 \leq i, j \leq n.$$

(Für die kartesischen Einheitsvektoren des \mathbb{R}^3 gilt: $\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$.)

2. Man kann **jedes** Element $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ nach dieser Basis entwickeln,

$$|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^n c_j |\alpha_j\rangle.$$

(Im \mathbb{R}^3 sind die Entwicklungskoeffizienten einfach die Komponenten eines Vektors \vec{a} in einer gegebenen Basis, z.B. in der Basis der kartesischen Einheitsvektoren: $\vec{a} = \sum_{j=1}^3 a_j \vec{e}_j$.) Die Entwicklungskoeffizienten c_i ergeben sich dann aus dem **Skalarprodukt**

$$\langle \alpha_i | \varphi \rangle = \sum_{j=1}^n c_j \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \sum_{j=1}^n c_j \delta_{ij} = c_i,$$

so dass

$$|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^n |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \varphi \rangle.$$

(Die kartesischen Komponenten a_i von \vec{a} ergeben sich als Skalarprodukt $\vec{e}_i \cdot \vec{a} = \sum_{j=1}^3 a_j \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \sum_{j=1}^3 a_j \delta_{ij} = a_i$, so dass $\vec{a} = \sum_{j=1}^3 \vec{e}_j (\vec{e}_j \cdot \vec{a})$.)

Falls aber $\dim \mathcal{H} = \infty$, brauchen wir zwei weitere Eigenschaften, damit \mathcal{H} ein Hilbert-Raum ist:

- (iii) \mathcal{H} ist **vollständig**, d.h. **jede Cauchy-Folge konvergiert**.

Eine **Cauchy-Folge** $\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_n\rangle, \dots\}$ ist eine Folge von Zustandsvektoren aus \mathcal{H} , für die gilt:

$$\forall \epsilon > 0 \exists n_0 \in \mathbb{N}, \text{ so dass } \forall n, m > n_0 \text{ gilt } \|\alpha_n - \alpha_m\| < \epsilon.$$

Eine Cauchy-Folge konvergiert in der Regel gegen einen Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$, d.h.

$$\forall \epsilon > 0 \exists n \in \mathbb{N}, \text{ so dass } \|\alpha_n - \alpha\| < \epsilon.$$

Die Vollständigkeit von \mathcal{H} bedeutet, dass **jede** Cauchy-Folge gegen (irgend)einen Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ konvergiert. Die Frage ist nun, ob auch die Umkehrung gilt, also **jeder** Zustandsvektor $|\alpha\rangle$ von \mathcal{H} als Grenzwert einer Cauchy-Folge darstellbar ist, oder mit anderen Worten, ob für jeden Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ (mindestens) eine Cauchy-Folge existiert, die diesem Zustandsvektor beliebig nahe kommt. Dies wird durch die noch verbleibende Eigenschaft sichergestellt:

21.5.2024

(iv) \mathcal{H} ist **separabel**.

Dies bedeutet, dass eine **abzählbare** Teilmenge \mathcal{G} von \mathcal{H} existiert, die in \mathcal{H} **dicht** ist, d.h. grob gesprochen mindestens ein Element $|\alpha_n\rangle \in \mathcal{G}$ einem **beliebigen** Element $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ **beliebig** nahe kommt. Die Separabilität garantiert nun die Existenz (mindestens) einer Cauchy-Folge (als Teilmenge von \mathcal{G}), die einem **beliebigen** Element $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ **beliebig** nahe kommt:

$$\forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H} \text{ und } \forall \epsilon > 0 \exists n \in \mathbb{N}, \text{ so dass } \|\varphi - \alpha_n\| < \epsilon.$$

Mit den Eigenschaften (i) – (iv) läßt sich nun eine **Orthonormalbasis** des Hilbert-Raums \mathcal{H} aus **abzählbar** unendlich vielen Zustandsvektoren

$$|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_n\rangle, \dots \quad (3.1)$$

(aus der dichten Teilmenge \mathcal{G}) konstruieren, mit

$$\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}, \quad i, j \in \mathbb{N}, \quad (3.2)$$

(die Orthonormalität kann man z.B. mit Hilfe des Schmidtschen Orthonormalisierungsverfahrens sicherstellen).

Jeder Zustandsvektor $|\varphi\rangle$ kann dann als **Linearkombination**

$$|\varphi\rangle = \sum_j c_j |\alpha_j\rangle$$

mit den **Entwicklungskoeffizienten**

$$\langle \alpha_i | \varphi \rangle = \sum_j c_j \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$$

dargestellt werden, so dass

$$|\varphi\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \varphi \rangle. \quad (3.3)$$

Der Entwicklungskoeffizient $c_i = \langle \alpha_i | \varphi \rangle$ ist ein Maß für den **Anteil** des Basisvektors $|\alpha_i\rangle$ am Zustand $|\varphi\rangle$. Man spricht in der Quantenmechanik auch vom **Überlapp** des Zustands $|\alpha_i\rangle$ mit dem Zustand $|\varphi\rangle$.

Das Skalarprodukt zweier Zustandsvektoren

$$|\varphi\rangle = \sum_j c_j |\alpha_j\rangle, \quad |\psi\rangle = \sum_k d_k |\alpha_k\rangle,$$

also

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{j,k} c_j^* d_k \langle \alpha_j | \alpha_k \rangle = \sum_j c_j^* d_j,$$

läßt sich aufgrund der Orthonormalität (3.2) der Basiszustände allein durch die Entwicklungskoeffizienten ausdrücken. Insbesondere sind die beiden Zustände $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$ **identisch**,

wenn alle Entwicklungskoeffizienten gleich sind, $c_j \equiv d_j \quad \forall j \in \mathbb{N}$. Dann lautet das Skalarprodukt

$$\|\varphi\|^2 \equiv \langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_j |c_j^2|.$$

(Dies ist natürlich völlig analog zum \mathbb{R}^3 , wo $|\vec{a}|^2 = \vec{a} \cdot \vec{a} = \sum_{j=1}^3 a_j^2$.)

Aufgrund der Identität

$$|\varphi\rangle \equiv \mathbb{1} |\varphi\rangle \quad (3.4)$$

muss der “Operator” auf der rechten Seite von Gl. (3.3), der auf den Zustand $|\varphi\rangle$ wirkt, identisch Eins sein,

$$\sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| \equiv \mathbb{1}. \quad (3.5)$$

Man bezeichnet den Ausdruck (3.5) als “**vollständige Eins**”. Man kann diese vollständige Eins nach Belieben vor Zustände des Hilbert-Raums einfügen. Dies nennt man “**Einfügen**” oder “**Einschieben**” einer **vollständigen Eins**, so geschehen z.B. in Gl. (3.3), wo wir sie vor dem Zustandsvektor $|\varphi\rangle$ eingefügt haben, vgl. Gl. (3.4).

Die Orthonormalbasis ist nicht **eindeutig** bestimmt, es gibt viele Möglichkeiten, eine solche Basis zu wählen. Dies werden wir uns später zunutze machen, um Rechnungen zu vereinfachen. Dabei werden dann vollständige Einsen der jeweils zweckmäßigsten Basis eingeschoben.

Zum Abschluß dieses Abschnittes wollen wir noch ein Beispiel für einen Hilbert-Raum nennen, den Raum \mathcal{L}^2 der **quadratintegralen Funktionen** über dem \mathbb{R}^3 . Dies sind alle komplexwertigen Funktionen $\psi(\vec{r})$, die normierbar sind,

$$\mathcal{L}^2 = \left\{ \psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \vec{r} \mapsto \psi(\vec{r}); \int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 < \infty \right\}.$$

Die auf Eins normierten quadratintegralen Funktionen, die gleichzeitig Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, sind natürlich die uns interessierenden **Wellenfunktionen** physikalischer Teilchen. Wir können jetzt sukzessive überprüfen, ob \mathcal{L}^2 die o.g. Eigenschaften (i) – (iv) eines Hilbert-Raums erfüllt. Wir wollen hier nur die wichtigsten aufzählen:

1. Addition: Sind $\psi_1(\vec{r}), \psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2$, dann ist auch $\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2$.

2. Multiplikation: Für $c \in \mathbb{C}$ und $\psi(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2$ ist auch $c\psi(\vec{r}) \in \mathcal{L}^2$.

3. Nullelement: $\psi_0(\vec{r}) \equiv 0$.

4. Inverses Element: $-\psi(\vec{r})$.

5. Skalarprodukt: $\langle \varphi | \psi \rangle \equiv \int d^3\vec{r} \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})$. (3.6)

6. Norm: $\|\psi\| \equiv \left(\int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 \right)^{1/2}$.

3.1.2 Uneigentliche Zustandsvektoren

Die Zustände $|\alpha_j\rangle$ der Orthonormalbasis (3.1) tragen gewisse Eigenschaften, die wir physikalisch **messen** können. Wie das geschieht, wird in den nächsten Abschnitten im Detail erläutert werden. Es ist nun oft so, dass diese meßbare Eigenschaft ein **Kontinuum** von Werten durchlaufen kann, z.B. der **Ort** \vec{r} eines Teilchens oder sein **Impuls** \vec{p} . Für den Ortsvektor eines Teilchens ist dies unmittelbar einsichtig. Der Impuls nimmt i.a. ebenfalls kontinuierliche Werte an, wenn wir das Teilchen nicht gerade in ein endliches Volumen V einschließen, in dem die möglichen Werte des Impulses – bei periodischen Randbedingungen – lediglich diskrete Werte annehmen können, vgl. Gl. (2.46). Die zugehörigen Zustände des Hilbert-Raums bezeichnen wir mit

$$\{|\vec{r}\rangle\} \text{ Ortszustände , } \{|\vec{p}\rangle\} \text{ Impulszustände .}$$

Die in der Entwicklung (3.3) geforderte **Abzählbarkeit** der Zustandsvektoren müssen wir für physikalische Anwendungen also mitunter auf ein **Kontinuum**, d.h. eine **überabzählbare** Menge erweitern.

Dazu betrachten wir die Verteilung des Betrags der Entwicklungskoeffizienten $c_j = \langle \alpha_j | \varphi \rangle$ als Funktion des Index j der Zustände $|\alpha_j\rangle$, s. Abb. 3.1.

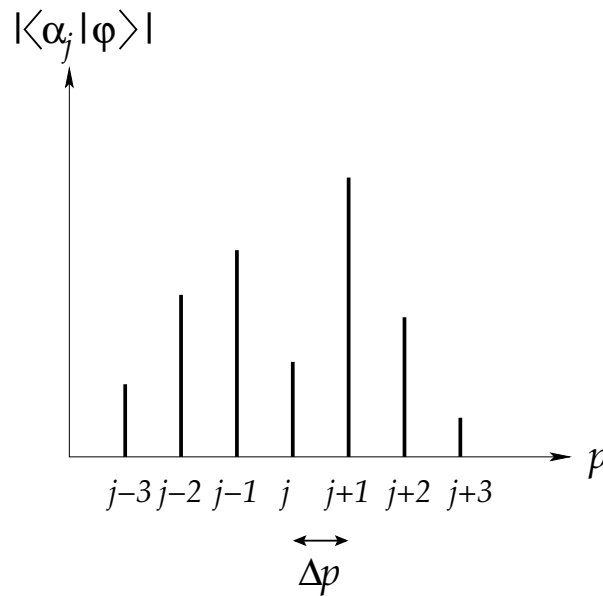


Abbildung 3.1: Verteilung des Betrags $|c_j| = |\langle \alpha_j | \varphi \rangle|$.

Für diskrete Werte j ist $\langle \alpha_j | \varphi \rangle$ wohldefiniert. Wir machen nun aus der diskreten Variablen j die kontinuierliche Variable p und führen die Differenz Δp zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten von j ein. Ursprünglich ist einfach $p = j$ und $\Delta p = 1$. Nun schreiben wir den Zustand $|\alpha_j\rangle$ als $|\alpha_{p,\Delta p}\rangle$. Der **Grenzwert**

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\langle \alpha_{p,\Delta p} | \varphi \rangle}{\sqrt{\Delta p}} \equiv \varphi(p) \quad (3.7)$$

definiert eine **kontinuierliche** komplexwertige Funktion der Variablen p ,

$$\begin{aligned}\varphi &: \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{C}, \\ p &\longmapsto \varphi(p).\end{aligned}$$

Wir führen den sog. **uneigentlichen Zustandsvektor**

$$|\bar{\alpha}_p\rangle \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{|\alpha_{p,\Delta p}\rangle}{\sqrt{\Delta p}} \quad (3.8)$$

ein, mit dessen Hilfe wir die Funktion $\varphi(p)$ aus Gl. (3.7) als **Überlapp** des Zustands $|\varphi\rangle$ mit dem uneigentlichen Zustandsvektor $|\bar{\alpha}_p\rangle$ schreiben können,

$$\varphi(p) \equiv \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle. \quad (3.9)$$

Die Entwicklung (3.3) des Zustands $|\varphi\rangle$ nach der Basis $\{|\alpha_j\rangle\}$ läßt sich mit Hilfe der Definition (3.8) in eine Entwicklung nach uneigentlichen Zustandsvektoren umschreiben. Alles was wir dafür annehmen müssen ist, dass die Entwicklung (3.3) auch im Limes $\Delta p \rightarrow 0$ gilt,

$$\begin{aligned}|\varphi\rangle &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \varphi \rangle \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \sum_p |\alpha_{p,\Delta p}\rangle \langle \alpha_{p,\Delta p} | \varphi \rangle \\ &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \sum_p \Delta p |\bar{\alpha}_p\rangle \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle \equiv \int dp |\bar{\alpha}_p\rangle \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle \equiv \int dp \varphi(p) |\bar{\alpha}_p\rangle.\end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind nun offenbar die in Gl. (3.7) eingeführten kontinuierlichen Funktionen $\varphi(p)$. Aus dieser Gleichung läßt sich wieder eine **vollständige Eins** ablesen, diesmal für eine Basis aus uneigentlichen Zustandsvektoren,

$$\int dp |\bar{\alpha}_p\rangle \langle \bar{\alpha}_p| \equiv \mathbb{1}. \quad (3.11)$$

Auch diese darf man jederzeit vor Zustandsvektoren einschieben.

Bilden wir das Skalarprodukt von Gl. (3.10) mit $|\bar{\alpha}_q\rangle$, so erhalten wir die Identität

$$\varphi(q) \equiv \langle \bar{\alpha}_q | \varphi \rangle = \int dp \langle \bar{\alpha}_q | \bar{\alpha}_p \rangle \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle \equiv \int dp \langle \bar{\alpha}_q | \bar{\alpha}_p \rangle \varphi(p).$$

Damit linke und rechte Seite dieser Gleichung übereinstimmen, muss gelten

$$\langle \bar{\alpha}_q | \bar{\alpha}_p \rangle \equiv \delta(p - q), \quad (3.12)$$

die uneigentlichen Zustandsvektoren sind also auf δ -Funktionen normiert.

Das Skalarprodukt von zwei Zuständen $|\varphi\rangle$, $|\psi\rangle$ lautet aufgrund der Orthonormalität (3.12)

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \psi \rangle &= \int dp dq \langle \varphi | \bar{\alpha}_p \rangle \langle \bar{\alpha}_p | \bar{\alpha}_q \rangle \langle \bar{\alpha}_q | \psi \rangle \\ &= \int dp \langle \varphi | \bar{\alpha}_p \rangle \langle \bar{\alpha}_p | \psi \rangle \equiv \int dp \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle^* \langle \bar{\alpha}_p | \psi \rangle \equiv \int dp \varphi^*(p) \psi(p).\end{aligned} \quad (3.13)$$

Durch Einschieben einer vollständigen Eins (3.11) zwischen $\langle\varphi|$ und $|\psi\rangle$ auf der linken Seite wird die erste Zeile eigentlich überflüssig, wir kommen damit direkt zur letzten Zeile.

Die Gleichungen (3.10), (3.11) und (3.12) besagen, dass die uneigentlichen Zustandsvektoren ebenfalls eine **Orthonormalbasis** des Hilbert-Raums bilden, nach der beliebige Zustandsvektoren $|\varphi\rangle$ entwickelt werden können.

Wir geben zwei wichtige Beispiele für Basen aus uneigentlichen Zustandsvektoren:

(i) **Ortszustände** $|\vec{r}\rangle$. Für diese lauten die Glgen. (3.11) und (3.12):

$$\int d^3\vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle\vec{r}'| = \mathbb{1}, \quad (3.14)$$

$$\langle\vec{r}'|\vec{r}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}). \quad (3.15)$$

Die Entwicklung (3.10) eines Zustands $|\varphi\rangle$ lautet

$$|\varphi\rangle = \int d^3\vec{r}' |\vec{r}'\rangle \langle\vec{r}'|\varphi\rangle. \quad (3.16)$$

Das Skalarprodukt mit einem anderen Zustand ψ kann man durch Einschieben einer vollständigen Eins (3.14), bzw. aufgrund von Gl. (3.13), wie folgt schreiben:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d^3\vec{r}' \langle\varphi|\vec{r}'\rangle \langle\vec{r}'|\psi\rangle = \int d^3\vec{r}' \langle\vec{r}'|\varphi\rangle^* \langle\vec{r}'|\psi\rangle. \quad (3.17)$$

Durch Vergleich mit Gl. (3.6) erkennen wir, dass der Überlapp $\langle\vec{r}'|\psi\rangle$ identisch mit der **Wellenfunktion** $\psi(\vec{r})$ ist,

$$\psi(\vec{r}) \equiv \langle\vec{r}|\psi\rangle, \quad \psi^*(\vec{r}) \equiv \langle\vec{r}|\psi\rangle^* = \langle\psi|\vec{r}\rangle. \quad (3.18)$$

(ii) **Impulszustände** $|\vec{p}\rangle$. Für diese lauten die Glgen. (3.11) und (3.12):

$$\int d^3\vec{p}' |\vec{p}'\rangle \langle\vec{p}'| = \mathbb{1}, \quad (3.19)$$

$$\langle\vec{p}'|\vec{p}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{p}' - \vec{p}). \quad (3.20)$$

Die Entwicklung (3.10) eines Zustands $|\varphi\rangle$ lautet

$$|\varphi\rangle = \int d^3\vec{p}' |\vec{p}'\rangle \langle\vec{p}'|\varphi\rangle. \quad (3.21)$$

Wie in Gl. (3.18) identifizieren wir den Überlapp $\langle\vec{p}'|\varphi\rangle$ mit der **Wellenfunktion**, diesmal allerdings im **Impulsraum**,

$$\varphi(\vec{p}) \equiv \langle\vec{p}|\varphi\rangle, \quad \varphi^*(\vec{p}) = \langle\vec{p}|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|\vec{p}\rangle. \quad (3.22)$$

Das Skalarprodukt zweier Zustände lautet, nach Einschieben einer vollständigen Eins (3.19),

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \int d^3\vec{p}' \langle\varphi|\vec{p}'\rangle \langle\vec{p}'|\psi\rangle = \int d^3\vec{p}' \varphi^*(\vec{p}') \psi(\vec{p}'). \quad (3.23)$$

Bilden wir das Skalarprodukt von Gl. (3.21) mit einem **Ortszustand**, so erhalten wir unter Benutzung der Glgen. (3.18), (3.22)

$$\varphi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \varphi \rangle = \int d^3\vec{p} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \varphi \rangle = \int d^3\vec{p} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \varphi(\vec{p}). \quad (3.24)$$

Nun gibt es aber einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Wellenfunktionen im Orts- und Impulsraum, nämlich die Fourier-Transformation (2.41). Ohne explizite Zeitabhängigkeit lautet diese für die Wellenfunktion $\varphi(\vec{r})$

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \int d^3\vec{p} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right) \tilde{\varphi}(\vec{p}).$$

Durch Vergleich mit Gl. (3.24) identifizieren wir $\tilde{\varphi}(\vec{p}) \equiv \varphi(\vec{p})$, aber, was noch viel wichtiger ist

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \equiv \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right)}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}, \quad (3.25)$$

der **quantenmechanische Überlapp zwischen Orts- und Impulszuständen ist identisch mit einer ebenen Welle** ! Analog erhält man

$$\langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle^* = \frac{\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}\right)}{\sqrt{2\pi\hbar}^3}.$$

Diese Relationen sind konsistent mit der Orthonormalität der ebenen Wellen,

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{q}) \cdot \vec{r}\right] = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{q}),$$

und der Orthonormalität (3.20) der Impulszustände,

$$\langle \vec{q} | \vec{p} \rangle = \int d^3\vec{r} \langle \vec{q} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\vec{p} - \vec{q}) \cdot \vec{r}\right] = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{q}).$$

Sie sind ebenfalls konsistent mit der Vollständigkeit (2.44) der ebenen Wellen und der Orthonormalität (3.15) der Ortszustände,

$$\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \int d^3\vec{p} \langle \vec{r}' | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})\right] = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}).$$

3.1.3 Weylsche Eigendifferentiale

24.5.2024

Die Entwicklung (3.10) nach uneigentlichen Zustandsvektoren kann man auch auf die ursprünglichen Basiszustände $|\alpha_j\rangle \equiv |\alpha_{p,\Delta}\rangle$ anwenden:

$$|\alpha_{p,\Delta p}\rangle = \int dq |\bar{\alpha}_q\rangle \langle \bar{\alpha}_q | \alpha_{p,\Delta p} \rangle. \quad (3.26)$$

Der Überlapp $\langle \bar{\alpha}_q | \alpha_{p,\Delta p} \rangle$ läßt sich mit Hilfe der Definition (3.8) des uneigentlichen Zustandsvektors auswerten,

$$\langle \bar{\alpha}_q | \alpha_{p,\Delta p} \rangle = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\langle \alpha_{q,\Delta p} | \alpha_{p,\Delta p} \rangle}{\sqrt{\Delta p}} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\delta_{q,p}}{\sqrt{\Delta p}},$$

wobei wir die Orthonormalität (3.2) der ursprünglichen Basisvektoren ausgenutzt haben. Aufgrund des Kronecker-Deltas können wir nun in Gl. (3.26) den Integrationsbereich auf ein Intervall der Breite Δp um p herum einschränken, zudem ist in diesem Intervall $\delta_{q,p} \equiv 1$:

$$|\alpha_{p,\Delta p}\rangle = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\Delta p}} \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} dq |\bar{\alpha}_q\rangle. \quad (3.27)$$

Dies ist das sog. **Weylsche Eigendifferential**. Diese Eigendifferentiale erfüllen alle Eigenschaften von Zustandsvektoren eines Hilbert-Raums. Insbesondere sind sie auf Eins normiert,

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{p,\Delta p} | \alpha_{p,\Delta p} \rangle &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} ds \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} dr \langle \bar{\alpha}_s | \bar{\alpha}_r \rangle \\ &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} ds \int_{p-\Delta p/2}^{p+\Delta p/2} dr \delta(r-s) \\ &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{\infty} dr \Theta\left(r-p+\frac{\Delta p}{2}\right) \Theta\left(p+\frac{\Delta p}{2}-r\right) \\ &\equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Theta(t) \Theta(\Delta p-t) \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta p} \int_0^{\Delta p} dt \equiv \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta p}{\Delta p} \equiv 1, \end{aligned}$$

wobei wir von der vorletzten zur letzten Zeile die Integrationsvariable $t = r - p + \Delta p/2$ substituiert haben.

Die Physik erfordert es unter bestimmten Umständen, nach einer Basis zu entwickeln, die **sowohl** eigentliche **wie** uneigentliche Zustandsvektoren enthält. In diesem Fall wird über die eigentlichen Zustände summiert und über die uneigentlichen integriert,

$$|\varphi\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \varphi \rangle + \int dp |\bar{\alpha}_p\rangle \langle \bar{\alpha}_p | \varphi \rangle. \quad (3.28)$$

Man beachte, dass in diesem Fall **weder** die Summe **noch** das Integral **für sich genommen vollständig** sind, nur die Kombination beider ergibt eine vollständige Eins. Wir führen hierfür ein neues Symbol ein,

$$\sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| \equiv \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| + \int dp |\bar{\alpha}_p\rangle \langle \bar{\alpha}_p| \equiv \mathbb{1}, \quad (3.29)$$

so dass die Entwicklung (3.28) lautet

$$|\varphi\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \varphi \rangle. \quad (3.30)$$

Wir werden dieses Symbol der Einfachheit immer verwenden, unabhängig davon, ob die Basis aus eigentlichen Zustandsvektoren, uneigentlichen, oder einer Kombination von beiden besteht. Außerdem führen wir das Symbol

$$\delta(i, j) = \begin{cases} \delta_{ij} & |\alpha_j\rangle \text{ eigentlich ,} \\ \delta(i - j) & |\alpha_j\rangle \text{ uneigentlich ,} \end{cases} \quad (3.31)$$

ein, um die Normierung der Basisvektoren,

$$\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta(i, j) , \quad (3.32)$$

einheitlich schreiben zu können.

3.1.4 Lineare Operatoren

Ein **Operator** \hat{A} ist eine **Abbildungsvorschrift**, die einem Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in D_A \subset \mathcal{H}$ einen anderen Zustandsvektor $|\beta\rangle \in W_A \subset \mathcal{H}$ zuordnet,

$$\begin{aligned} \hat{A} : D_A &\longrightarrow W_A , \\ |\alpha\rangle &\longmapsto \hat{A}|\alpha\rangle = |\hat{A}\alpha\rangle = |\beta\rangle . \end{aligned}$$

Hierbei ist D_A der Definitions- und W_A der Wertebereich von Zustandsvektoren für den Operator \hat{A} . Seien \hat{A}_1, \hat{A}_2 zwei Operatoren und $|\alpha\rangle$ ein Zustandsvektor. Dann gilt

$$\begin{aligned} (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)|\alpha\rangle &= \hat{A}_1|\alpha\rangle + \hat{A}_2|\alpha\rangle , \\ (\hat{A}_1 \hat{A}_2)|\alpha\rangle &= \hat{A}_1(\hat{A}_2|\alpha\rangle) . \end{aligned}$$

Der **Nulloperator** $\hat{0}$ bildet **jeden** Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ auf den Nullvektor $|0\rangle$ ab,

$$\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \text{ gilt: } \hat{0}|\alpha\rangle = |0\rangle .$$

Der **Einheits-** bzw. **Identitätsoperator** $\mathbb{1}$ bildet **jeden** Zustandsvektor $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ auf sich selbst ab,

$$\forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \text{ gilt: } \mathbb{1}|\alpha\rangle = |\alpha\rangle .$$

Der Einheitsoperator ist natürlich identisch mit der schon eingeführten vollständigen Eins. Umgekehrt ist diese als ein Operator anzusehen, der einen Zustand $|\alpha\rangle$ auf sich selbst abbildet.

Der zum Operator \hat{A} **adjungierte Operator** \hat{A}^\dagger ist wie folgt definiert. Zunächst bildet er wie jeder andere Operator einen Zustand $|\gamma\rangle \in D_{\hat{A}^\dagger} \subset \mathcal{H}$ auf einen anderen Zustand, z.B. $|\bar{\gamma}\rangle \in W_{\hat{A}^\dagger} \subset \mathcal{H}$ ab,

$$\begin{aligned} \hat{A}^\dagger : D_{\hat{A}^\dagger} &\longrightarrow W_{\hat{A}^\dagger} , \\ |\gamma\rangle &\longmapsto \hat{A}^\dagger|\gamma\rangle = |\hat{A}^\dagger\gamma\rangle = |\bar{\gamma}\rangle . \end{aligned}$$

Die Verknüpfung zum Operator \hat{A} wird dabei über die folgende Eigenschaft des Zustands $|\bar{\gamma}\rangle$ hergestellt:

$$\langle \bar{\gamma} | \alpha \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \gamma | \alpha \rangle \equiv \langle \gamma | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \gamma | \hat{A} \alpha \rangle .$$

Dies hat zur Folge, dass

$$\langle \gamma | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \gamma | \alpha \rangle = \langle \bar{\gamma} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \bar{\gamma} \rangle^* = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger \gamma \rangle^* = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \gamma \rangle^* , \quad (3.33)$$

oder mit anderen Worten, das komplex Konjugierte eines Operators \hat{A} ist der adjungierte Operator \hat{A}^\dagger . Gleichung (3.33) läßt sich auch so interpretieren, dass \hat{A}^\dagger die gleiche Wirkung im **dualen Hilbert-Raum** \mathcal{H}^* , also im Raum der “bra”s, hat wie \hat{A} im ursprünglichen Hilbert-Raum \mathcal{H} , also im Raum der “ket”s,

$$|\bar{\alpha}\rangle = \hat{A} |\alpha\rangle = |\hat{A} \alpha\rangle \iff \langle \bar{\alpha} | = \langle \hat{A} \alpha | = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger . \quad (3.34)$$

Es gilt

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A} ,$$

denn

$$\langle \gamma | \hat{A} | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{A}^\dagger | \gamma \rangle^* = \left(\langle \gamma | (\hat{A}^\dagger)^\dagger | \alpha \rangle^* \right)^* = \langle \gamma | (\hat{A}^\dagger)^\dagger | \alpha \rangle .$$

Ferner gilt

$$(\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger , \quad (3.35)$$

denn

$$\langle \gamma | (\hat{A} \hat{B})^\dagger | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{A} \hat{B} | \gamma \rangle^* = \langle \hat{A}^\dagger \alpha | \hat{B} | \gamma \rangle^* = \langle \hat{B}^\dagger (\hat{A}^\dagger \alpha) | \gamma \rangle^* = \langle \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \alpha | \gamma \rangle^* = \langle \gamma | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger | \alpha \rangle .$$

Schließlich gilt außerdem

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger , \\ (c \hat{A})^\dagger &= c^* \hat{A}^\dagger . \end{aligned}$$

Ein **selbstadjungierter** oder **hermitescher Operator** ist definiert durch

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

28.5.2024

Ein **linearer Operator** \hat{A} hat die Eigenschaft, dass für $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$, $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle \in D_A$ gilt

$$\hat{A} (c_1 |\alpha_1\rangle + c_2 |\alpha_2\rangle) = c_1 \hat{A} |\alpha_1\rangle + c_2 \hat{A} |\alpha_2\rangle .$$

Ein Operator \hat{A} heißt **beschränkt**, falls $\exists c > 0$, so dass $\forall |\alpha\rangle \in D_A$ gilt

$$\| \hat{A} \alpha \| = \sqrt{\langle \hat{A}^\dagger \alpha | \hat{A} \alpha \rangle} \leq c \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle} = c \| \alpha \| .$$

Ein Operator \hat{A} heißt **stetig**, wenn für jede Cauchy-Folge von Zustandsvektoren $\{|\alpha_n\rangle\} \rightarrow |\alpha\rangle$ gilt

$$\left\{ \hat{A} |\alpha_n\rangle \right\} \longrightarrow \hat{A} |\alpha\rangle .$$

3.1.5 Eigenwertprobleme

Die **Eigenwert-Gleichung** für den Operator \hat{A} lautet

$$\hat{A}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (3.36)$$

Dabei ist α der **Eigenwert** des Operators \hat{A} zum **Eigenzustand** $|\alpha\rangle$.

Das **Spektrum** von \hat{A} ist die Gesamtheit aller Eigenwerte von \hat{A} , z.B. seien $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ die Eigenwerte zu den Eigenzuständen $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots$. Falls alle Eigenzustände $|\alpha_i\rangle, i = 1, 2, \dots$, **eigentliche** Zustandsvektoren sind, so enthält das Spektrum höchstens **abzählbar unendlich viele** Eigenwerte.

Falls zu einem Eigenwert α_i **mehrere** Zustandsvektoren $|\alpha_{i,k}\rangle, k = 1, 2, \dots, m$, gehören, so bezeichnet man diese Zustände als **entartet** bezüglich des Eigenwertes α_i . Sie spannen einen **Unterraum** $\mathcal{U} \subset \mathcal{H}$ des Hilbert-Raumes \mathcal{H} auf, den sog. **Eigenraum** zum Eigenwert α_i , mit $\dim \mathcal{U} = m$.

Falls \hat{A} ein **hermitescher** Operator ist, $\hat{A} \equiv \hat{A}^\dagger$, so gilt folgendes:

- (i) Die **Erwartungswerte** des Operators \hat{A} in einem **beliebigen** Zustand $|\alpha\rangle$ sind **reell**. Dies sieht man wie folgt. Wir betrachten zunächst

$$\langle\alpha|\hat{A}|\beta\rangle^* = \langle\beta|\hat{A}^\dagger|\alpha\rangle = \langle\beta|\hat{A}|\alpha\rangle.$$

Für $|\beta\rangle \equiv |\alpha\rangle$ erhalten wir dann

$$\langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle^* = \langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle \in \mathbb{R}, \quad \text{q.e.d.}$$

- (ii) Die **Eigenwerte** des Operators \hat{A} sind **reell**. Hierzu betrachten wir die Eigenwert-Gleichung (3.36). Bilden wir das Skalarprodukt dieser Gleichung mit dem gleichen Eigenzustand $|\alpha\rangle$, so folgt

$$\langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha|\alpha\rangle = \alpha \langle\alpha|\alpha\rangle.$$

Nach dem unter (i) Bewiesenen ist die linke Seite reell. Auch das Skalarprodukt $\langle\alpha|\alpha\rangle \equiv \|\alpha\|^2$ auf der rechten Seite ist reell. Daher ist auch der Eigenwert

$$\alpha \equiv \frac{\langle\alpha|\hat{A}|\alpha\rangle}{\langle\alpha|\alpha\rangle} \in \mathbb{R}, \quad \text{q.e.d.}$$

- (iii) Die Eigenzustände des Operators \hat{A} sind **orthogonal**. Zum Beweis betrachten wir zunächst den Fall ohne Entartung. Es gilt einerseits

$$\langle\alpha_i|\hat{A}|\alpha_j\rangle = \alpha_j \langle\alpha_i|\alpha_j\rangle, \quad (3.37)$$

und andererseits, weil $\hat{A} \equiv \hat{A}^\dagger$ ist,

$$\langle\alpha_i|\hat{A}|\alpha_j\rangle \equiv \langle\alpha_i|\hat{A}^\dagger|\alpha_j\rangle = \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle^* = \alpha_i^* \langle\alpha_j|\alpha_i\rangle^* = \alpha_i \langle\alpha_i|\alpha_j\rangle, \quad (3.38)$$

weil die Eigenwerte α_i nach dem unter (ii) Bewiesenen reell sind. Subtrahieren wir die beiden Gleichungen (3.37), (3.38) voneinander, so erhalten wir

$$(\alpha_i - \alpha_j)\langle\alpha_i|\alpha_j\rangle = 0 .$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt werden, falls

$$\langle\alpha_i|\alpha_j\rangle \sim \delta(i, j) , \quad \text{q.e.d.}$$

Im Fall mit Entartung verläuft der Beweis analog für Eigenzustände, die nicht zum selben Eigenraum gehören. Falls die Eigenzustände zum selben Eigenraum gehören, also $|\alpha_{i,j}\rangle, |\alpha_{i,k}\rangle$ Eigenzustände zum **selben** Eigenwert α_i sind, muss man diese mittels eines gängigen Orthogonalisierungsverfahrens orthogonalisieren.

- (iv) Die Eigenzustände bilden eine **Orthonormalbasis** von \mathcal{H} . Hierzu normiert man die Eigenzustände, z.B. durch Division mit ihrer Norm,

$$|\alpha_i\rangle \longrightarrow |\bar{\alpha}_i\rangle \equiv \frac{|\alpha_i\rangle}{\|\alpha_i\|} ,$$

so dass

$$\langle\bar{\alpha}_i|\bar{\alpha}_j\rangle \equiv \delta(i, j) .$$

Im folgenden lassen wir den Querstrich der Kürze halber wieder weg.

Es ist a priori nicht klar, dass die Eigenzustände eines hermiteschen Operators den **gesamten** Hilbert-Raum \mathcal{H} aufspannen. Falls dies aber gilt, kann man einen beliebigen Zustand $|\varphi\rangle$ nach den Eigenzuständen $|\alpha_j\rangle$ von \hat{A} entwickeln,

$$|\varphi\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\varphi\rangle , \quad (3.39)$$

d.h. auch die Eigenzustände des Operators \hat{A} bilden eine vollständige Eins,

$$\mathbb{1} = \sum_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j| .$$

- (v) Wenden wir den Operator \hat{A} auf die Darstellung (3.39) eines Zustands $|\varphi\rangle$ an, so erhalten wir mit der Eigenwert-Gleichung (3.36)

$$\hat{A}|\varphi\rangle = \sum_j \hat{A}|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\varphi\rangle \equiv \sum_j \alpha_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\varphi\rangle .$$

Daraus lesen wir sofort die **Spektraldarstellung** des Operators \hat{A} ab,

$$\hat{A} = \sum_j \alpha_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j| . \quad (3.40)$$

Die Spektraldarstellung vereinfacht die Berechnung von Erwartungswerten:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_j \alpha_j \langle \psi | \alpha_j \rangle \langle \alpha_j | \psi \rangle = \sum_j \alpha_j |\langle \alpha_j | \psi \rangle|^2 \equiv \sum_j \alpha_j |\psi(\alpha_j)|^2, \quad (3.41)$$

wobei wir im letzten Schritt die Wellenfunktion $\psi(\alpha_j) \equiv \langle \alpha_j | \psi \rangle$ als quantenmechanischen Überlapp der Zustände $|\psi\rangle$ und $|\alpha_j\rangle$ eingeführt haben, vgl. Gl. (3.9).

Beispiel: Wir betrachten den Ortsoperator $\hat{A} = \vec{r}$, die Eigenzustände des Ortes $|\alpha_j\rangle = |\vec{r}\rangle$, mit den Eigenwerten $\alpha_j = \vec{r}$. Dann ist der Erwartungswert des Ortes im Zustand ψ

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int d^3\vec{r} \vec{r} \langle \psi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle = \int d^3\vec{r} \vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 \equiv \int d^3\vec{r} \vec{r} \rho(\vec{r}),$$

wie in Gl. (2.54).

Zum Abschluß dieses Abschnitts beweisen wir noch den folgenden

Satz: Zwei hermitesche Operatoren \hat{A} , \hat{B} sind genau dann vertauschbar, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, wenn sie eine gemeinsame Basis von nicht entarteten Eigenzuständen $|\varphi_i\rangle$ besitzen.

Beweis: Zunächst nehmen wir an, dass die beiden Operatoren eine gemeinsame Basis von nicht entarteten Eigenzuständen besitzen,

$$\hat{A} |\varphi_i\rangle = \alpha_i |\varphi_i\rangle, \quad \hat{B} |\varphi_i\rangle = \beta_i |\varphi_i\rangle.$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Eigenzustände $|\varphi_i\rangle$ die selben sind, aber die Eigenwerte α_i, β_i der beiden Operatoren \hat{A} , \hat{B} im Zustand $|\varphi_i\rangle$ nicht identisch sein müssen, da auch die Operatoren nicht notwendigerweise gleich sind. Der Zustand $|\varphi_i\rangle$ trägt sowohl Information über die Eigenwerte von \hat{A} wie über die von \hat{B} . Im Prinzip könnten wir daher etwas suggestiver $|\varphi_i\rangle \equiv |\alpha_i, \beta_i\rangle$ schreiben.

Wir berechnen nun durch Einschieben einer vollständigen Eins von Eigenzuständen $|\varphi_i\rangle$

$$\hat{A} \hat{B} |\psi\rangle = \sum_j \hat{A} \hat{B} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_j \beta_j \hat{A} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_j \beta_j \alpha_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle,$$

und völlig analog

$$\hat{B} \hat{A} |\psi\rangle = \sum_j \hat{B} \hat{A} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_j \alpha_j \hat{B} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_j \alpha_j \beta_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle.$$

Offenbar besitzen die Operatoren $\hat{A} \hat{B}$ und $\hat{B} \hat{A}$ dieselbe Spektraldarstellung,

$$\hat{A} \hat{B} = \sum_j \alpha_j \beta_j |\varphi_i\rangle \langle \varphi_j| \equiv \hat{B} \hat{A}.$$

Dann gilt aber offensichtlich

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

Diese Folgerung gilt übrigens auch im Fall entarteter Eigenzustände.

Nun nehmen wir an, dass $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ und dass $|\varphi_i\rangle$ die Eigenzustände zum Operator \hat{A} mit Eigenwerten α_i sind. Wir müssen zeigen, dass diese Zustände auch Eigenzustände zum Operator \hat{B} sind, mit Eigenwerten β_i . Wir betrachten zunächst den Zustand

$$|\hat{B}\varphi_i\rangle \equiv \hat{B}|\varphi_i\rangle,$$

und wenden darauf den Operator \hat{A} unter Benutzung von $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, also $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ an,

$$\hat{A}|\hat{B}\varphi_i\rangle = \hat{A}\hat{B}|\varphi_i\rangle = \hat{B}\hat{A}|\varphi_i\rangle = \hat{B}\alpha_i|\varphi_i\rangle = \alpha_i\hat{B}|\varphi_i\rangle = \alpha_i|\hat{B}\varphi_i\rangle.$$

Dies bedeutet, dass der Zustand $|\hat{B}\varphi_i\rangle$ ebenfalls ein Eigenzustand des Operators \hat{A} mit Eigenwert α_i ist. Bei nicht entarteten Eigenzuständen ist dann

$$|\hat{B}\varphi_i\rangle \sim |\varphi_i\rangle.$$

Nennen wir die Proportionalitätskonstante β_i , so erhalten wir die Behauptung,

$$\hat{B}|\varphi_i\rangle = |\hat{B}\varphi_i\rangle = \beta_i|\varphi_i\rangle,$$

d.h. der Zustand $|\varphi_i\rangle$ ist auch ein Eigenzustand des Operators \hat{B} mit Eigenwert β_i , q.e.d. Wir bemerken, dass man den Beweis auch für entartete Eigenzustände führen kann, allerdings ist er dann komplizierter.

3.1.6 Spezielle Operatoren

In diesem Abschnitt besprechen wir einige spezielle Operatoren.

(i) **Dyadisches Produkt** von Zuständen $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$:

$$\hat{D}_{\alpha\beta} = |\alpha\rangle\langle\beta|.$$

(Man vergleiche dies mit dem dyadischen Produkt $\vec{a}\vec{b}^T$ zweier Vektoren $\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$.)

(ii) **Projektionsoperator**:

$$\hat{P}(\alpha) = |\alpha\rangle\langle\alpha|. \quad (3.42)$$

Der Projektionsoperator auf den Zustand $|\alpha\rangle$ ist ein diagonales dyadisches Produkt. Er wird in der Diskussion des **Meßprozesses** eine wichtige Rolle spielen. Der Name des Operators erklärt sich aus der folgenden Eigenschaft. Wir betrachten den Projektionsoperator $\hat{P}(\alpha_i) \equiv |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$, wobei $|\alpha_i\rangle$ ein Zustand aus einer Orthonormalbasis von \mathcal{H} ist. Wenden wir nun $\hat{P}(\alpha_i)$ auf einen beliebigen Zustand $|\varphi\rangle$ an, so erhalten wir mit der Entwicklung (3.30) von $|\varphi\rangle$ nach dieser Orthonormalbasis

$$\hat{P}(\alpha_i)|\varphi\rangle = \sum_j |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\varphi\rangle = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\varphi\rangle \equiv \varphi(\alpha_i)|\alpha_i\rangle \sim |\alpha_i\rangle,$$

wobei wir die Orthonormalität (3.32) der Basiszustände ausgenutzt haben. Der Projektionsoperator $\hat{P}(\alpha_i)$ **projiziert** also den Anteil des Zustands $|\alpha_i\rangle$ im Zustand $|\varphi\rangle$ heraus.

Die Summe über alle Projektionsoperatoren, die aus den Zuständen $|\alpha_j\rangle$ einer Orthonormalbasis gebildet werden, ist identisch mit der vollständigen Eins,

$$\sum_j \hat{P}(\alpha_j) = \sum_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j| \equiv \mathbb{1}.$$

(Im \mathbb{R}^3 gibt es die analoge Relation $\sum_{j=1}^3 \vec{e}_j \vec{e}_j^T = \text{diag}(1, 1, 1) \equiv \mathbb{1}_{3 \times 3}$.)

Der Projektionsoperator hat folgende Eigenschaften:

(a) **Idempotenz:**

$$\hat{P}^2(\alpha) = \hat{P}(\alpha) \hat{P}(\alpha) = |\alpha\rangle\langle\alpha| \alpha \langle\alpha| \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha| = \hat{P}(\alpha),$$

vorausgesetzt natürlich der Zustand $|\alpha\rangle$ ist normiert, $\langle\alpha|\alpha\rangle \equiv 1$.

(b) **Orthogonalität:**

$$\begin{aligned} \hat{P}(\alpha_i) \hat{P}(\alpha_j) &= |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| \alpha_j \langle\alpha_j| = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_j| \delta(i, j) = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i| \delta(i, j) \\ &\equiv \hat{P}(\alpha_i) \delta(i, j). \end{aligned}$$

(c) **Hermitezität:** Es gilt für beliebige Zustände $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}$ unter Benutzung von Gl. (3.33)

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\hat{P}^\dagger(\alpha)|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{P}(\alpha)|\varphi\rangle^* = (\langle\psi|\alpha\rangle\langle\alpha|\varphi\rangle)^* = \langle\alpha|\varphi\rangle^* \langle\psi|\alpha\rangle^* = \langle\varphi|\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle \\ &= \langle\varphi|\hat{P}(\alpha)|\psi\rangle, \end{aligned}$$

also

$$\hat{P}^\dagger(\alpha) = \hat{P}(\alpha). \quad (3.43)$$

(d) Die Spektraldarstellung (3.40) eines Operators \hat{A} läßt sich mit Hilfe der Projektionsoperatoren schreiben als

$$\hat{A} = \sum_j \alpha_j \hat{P}(\alpha_j). \quad (3.44)$$

Man kann auch Projektoren für **mehrdimensionale Unterräume** $\mathcal{M} \subset \mathcal{H}$ definieren. Sei $\{|\varphi_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{M} . Dann ist

$$\hat{P}_{\mathcal{M}} = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$

ein Projektionsoperator auf \mathcal{M} . Einen Zustand $|\varphi\rangle \in \mathcal{M}$ kann man ebenfalls nach dieser Basis entwickeln,

$$|\varphi\rangle = \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi\rangle,$$

denn für Zustände auf \mathcal{M} bildet die Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ eine vollständige Eins. Dann gilt

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\mathcal{M}}|\varphi\rangle &= \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi\rangle = \sum_{n,m} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\varphi\rangle \\ &= \sum_{n,m} |\varphi_n\rangle\delta(n,m)\langle\varphi_m|\varphi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\varphi\rangle \equiv |\varphi\rangle.\end{aligned}$$

Für einen Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}/\mathcal{M}$, also in dem zu \mathcal{H} komplementären Unterraum, gilt

$$|\psi\rangle = \sum_j |\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle,$$

wobei die $|\alpha_j\rangle$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H}/\mathcal{M} bilden. Da diese Zustände orthogonal zu den Zuständen $|\varphi_n\rangle$ sind,

$$\langle\alpha_j|\varphi_n\rangle \equiv 0,$$

gilt

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}|\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle = \sum_{n,j} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle \equiv 0.$$

$\hat{P}_{\mathcal{M}}$ ist ebenfalls idempotent,

$$\hat{P}_{\mathcal{M}}^2 = \sum_{n,m} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m| = \sum_{n,m} |\varphi_n\rangle\delta(n,m)\langle\varphi_n| = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \equiv \hat{P}_{\mathcal{M}},$$

und hermitesch,

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\hat{P}_{\mathcal{M}}^\dagger|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{M}}|\varphi\rangle^* = \sum_n (\langle\psi|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\varphi\rangle)^* = \sum_n \langle\varphi_n|\varphi\rangle^* \langle\psi|\varphi_n\rangle^* \\ &= \sum_n \langle\varphi|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{P}_{\mathcal{M}}|\psi\rangle,\end{aligned}$$

also $\hat{P}_{\mathcal{M}}^\dagger \equiv \hat{P}_{\mathcal{M}}$.

- (iii) **Inverser Operator:** Für einen Operator mit der Wirkung $\hat{A}|\alpha\rangle = |\beta\rangle$ wird durch die Abbildungsvorschrift

$$\begin{aligned}\hat{A}^{-1} : D_{A^{-1}} \equiv W_A &\longrightarrow W_{A^{-1}} \equiv D_A, \\ |\beta\rangle &\longmapsto \hat{A}^{-1}|\beta\rangle = |\alpha\rangle\end{aligned}$$

der sog. **inverse Operator** definiert. Es gilt $\forall |\alpha\rangle \in D_A = W_{A^{-1}}$ und $\forall |\beta\rangle \in W_A = D_{A^{-1}}$:

$$\begin{aligned}|\beta\rangle &= \hat{A}|\alpha\rangle = \hat{A}\hat{A}^{-1}|\beta\rangle, \\ |\alpha\rangle &= \hat{A}^{-1}|\beta\rangle = \hat{A}^{-1}\hat{A}|\alpha\rangle,\end{aligned}$$

und damit offensichtlich die Operatoridentität

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1} \hat{A} \equiv \mathbb{1}. \quad (3.45)$$

Den zum inversen Operator \hat{A}^{-1} **adjungierten Operator** $(\hat{A}^{-1})^\dagger$ berechnen wir mit folgender Überlegung. Die vollständige Eins ist hermitesch, $\mathbb{1} = \mathbb{1}^\dagger$, deshalb ist mit Gl. (3.35)

$$\mathbb{1} = \mathbb{1}^\dagger = (\hat{A} \hat{A}^{-1})^\dagger = (\hat{A}^{-1})^\dagger \hat{A}^\dagger,$$

und nach Multiplikation von rechts mit $(\hat{A}^\dagger)^{-1}$,

$$(\hat{A}^{-1})^\dagger = (\hat{A}^\dagger)^{-1}.$$

Als Korollar bemerken wir, dass \hat{A}^{-1} genau dann hermitesch ist, wenn \hat{A} hermitesch ist.

Der inverse Operator \hat{A}^{-1} besitzt dieselben Eigenzustände wie der Operator \hat{A} , mit Eigenwerten, die das Inverse der Eigenwerte von \hat{A} sind.

Beweis: Für einen Eigenzustand $|\alpha\rangle$ des Operators \hat{A} mit Eigenwert α gilt

$$\mathbb{1} |\alpha\rangle = \hat{A}^{-1} \hat{A} |\alpha\rangle = \hat{A}^{-1} \alpha |\alpha\rangle = \alpha \hat{A}^{-1} |\alpha\rangle,$$

also nach Division durch α

$$\hat{A}^{-1} |\alpha\rangle = \frac{1}{\alpha} |\alpha\rangle.$$

Dies ist in der Tat eine Eigenwert-Gleichung für \hat{A}^{-1} für den Eigenzustand $|\alpha\rangle$ mit Eigenwert $1/\alpha$, q.e.d.

(iv) **Unitärer Operator:** Ein Operator \hat{U} ist **unitär**, falls

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \mathbb{1}, \quad (3.46)$$

bzw. nach Multiplikation mit \hat{U}^{-1} von rechts (oder links)

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}. \quad (3.47)$$

Wir betrachten einen unitär transformierten Zustand,

$$\hat{U} |\psi\rangle \equiv |\psi'\rangle. \quad (3.48)$$

Falls $|\psi\rangle$ aus einem Zustand $|\varphi\rangle$ durch Anwenden eines Operators \hat{A} hervorgegangen ist,

$$|\psi\rangle = \hat{A} |\varphi\rangle, \quad (3.49)$$

so sollte der unitär transformierte Zustand $|\psi'\rangle$ aus einem unitär transformierten Zustand $|\varphi'\rangle \equiv \hat{U} |\varphi\rangle$ durch Anwenden eines Operators \hat{A}' hervorgehen,

$$|\psi'\rangle = \hat{A}' |\varphi'\rangle, \quad (3.50)$$

wobei \hat{A}' aus \hat{A} durch eine unitäre Transformation hervorgehen sollte. Wir leiten nun dieses Transformationsgesetz für Operatoren ab. Gleichung (3.48) liest sich mit Gl. (3.49) wie folgt:

$$|\psi'\rangle = \hat{U} |\psi\rangle = \hat{U} \hat{A} |\varphi\rangle = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} |\varphi\rangle = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger |\varphi'\rangle, \quad (3.51)$$

wobei wir Gl. (3.46) benutzt und den unitär transformierten Zustand $|\varphi'\rangle = \hat{U} |\varphi\rangle$ eingeführt haben. Vergleichen wir dies mit Gl. (3.50), so lesen wir unmittelbar das Transformationsgesetz für Operatoren ab,

$$\hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger. \quad (3.52)$$

31.5.2024

Die besondere Rolle unitärer Transformationen in der Physik ist, dass sie Eigenwerte, quantenmechanische Überlappung sowie Erwartungswerte **invariant** lassen:

- (a) **Eigenwerte:** Sei $|\alpha\rangle$ Eigenzustand zum Operator \hat{A} mit Eigenwert α . Dann gilt

$$\begin{aligned} \hat{A}' |\alpha'\rangle &= \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} |\alpha\rangle = \hat{U} \hat{A} |\alpha\rangle = \hat{U} \alpha |\alpha\rangle \\ &= \alpha \hat{U} |\alpha\rangle \equiv \alpha |\alpha'\rangle, \end{aligned}$$

d.h. der unitär transformierte Zustand $|\alpha'\rangle \equiv \hat{U} |\alpha\rangle$ ist Eigenzustand zum unitär transformierten Operator \hat{A}' zum **selben** Eigenwert α .

- (b) **Quantenmechanischer Überlapp:** Mit den Glgen. (3.34), (3.46) und (3.48) gilt

$$\langle \psi' | \varphi' \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \varphi \rangle = \langle \psi | \mathbb{1} | \varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle.$$

- (c) **Erwartungswerte:**

$$\langle \psi' | \hat{A}' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle.$$

Definieren wir die n -te Potenz des Operators \hat{A} durch die Vorschrift, den Operator \hat{A} n -mal anzuwenden,

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A} \cdot \hat{A} \cdots \hat{A}}_{n\text{-mal}},$$

wobei $\hat{A}^0 \equiv \mathbb{1}$ vereinbart wird, und die **operatorwertige Exponentialfunktion** über ihre Potenzreihe,

$$\exp \hat{A} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n, \quad (3.53)$$

so sind unitäre Transformationen darstellbar als

$$\hat{U} = \exp \left(i \lambda \hat{F} \right), \quad (3.54)$$

mit $\lambda \in \mathbb{R}$ und einem **hermiteschen** Operator $\hat{F} \equiv \hat{F}^\dagger$.

Beweis:

$$\hat{U}^\dagger = \exp\left(-i\lambda^* \hat{F}^\dagger\right) = \exp\left(-i\lambda \hat{F}\right) \equiv \hat{U}^{-1}, \text{ q.e.d.}$$

Für **infinitesimale** unitäre Transformationen können wir uns auf die ersten beiden Terme in der Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion in Gl. (3.54) beschränken,

$$\hat{U} = \mathbb{1} + i\lambda \hat{F} + O(\lambda^2). \quad (3.55)$$

In diesem Fall lautet das Transformationsgesetz (3.52) für den Operator \hat{A}

$$\hat{A}' \simeq \left(\mathbb{1} + i\lambda \hat{F}\right) \hat{A} \left(\mathbb{1} - i\lambda \hat{F}\right) = \hat{A} + i\lambda [\hat{F}, \hat{A}] + O(\lambda^2).$$

3.1.7 Matrixdarstellung von Operatoren

Operatoren \hat{A} auf einem n -dimensionalen Hilbert-Raum \mathcal{H} besitzen eine Darstellung in Form von $(n \times n)$ -Matrizen. Dies gilt auch für den Fall $n = \infty$, in welchem die Matrizen ebenfalls unendlich dimensional sind. Um dies einzusehen, schreiben wir mit der vollständigen Eins von Zuständen $|\varphi_j\rangle$ einer Orthonormalbasis von \mathcal{H}

$$\hat{A} = \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} = \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| \hat{A} |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j|.$$

Die ket's $|\varphi_i\rangle$ und die bra's $\langle \varphi_j|$ sind die **Basisvektoren** von \mathcal{H} , während die komplexe Zahl

$$A_{ij} \equiv \langle \varphi_i| \hat{A} |\varphi_j\rangle \quad (3.56)$$

als **Matrixelement** des Operators \hat{A} in dieser Basis anzusehen ist. Dies definiert eine **Matrixdarstellung** des Operators \hat{A} ,

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.57)$$

Das (ij) -Element des adjungierten Operators \hat{A}^\dagger lautet in derselben Basis

$$A_{ij}^\dagger = \langle \varphi_i| \hat{A}^\dagger |\varphi_j\rangle = \langle \varphi_j| \hat{A} |\varphi_i\rangle^* = A_{ji}^*. \quad (3.58)$$

Adjungieren “†” bedeutet also dasselbe wie Komplex Konjugieren “*” und Transponieren “T”, wobei die Reihenfolge keine Rolle spielt, $A^\dagger = (A^*)^T = (A^T)^*$.

Auch die Produkte von Operatoren besitzen eine Matrixdarstellung,

$$\langle \varphi_i| \hat{A} \hat{B} |\varphi_j\rangle = \sum_k \langle \varphi_i| \hat{A} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k| \hat{B} |\varphi_j\rangle \equiv \sum_k A_{ik} B_{kj} \equiv (AB)_{ij}.$$

Das Produkt zweier Operatoren ist also einfach das Produkt der zugehörigen Matrizen, Operatormultiplikation wird zu Matrixmultiplikation.

3 Grundlagen der Quantenmechanik

Die Matrixdarstellung liefert auch ein **Lösungsverfahren** für Eigenwertprobleme. Das Eigenwertproblem lautet

$$\begin{aligned} \hat{A}|\alpha\rangle &= \alpha|\alpha\rangle \\ \Leftrightarrow \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \alpha \rangle &= \alpha \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \alpha \rangle \\ \Leftrightarrow \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle A_{ij} \alpha(\varphi_j) &= \alpha \sum_i |\varphi_i\rangle \alpha(\varphi_i) . \end{aligned}$$

Da die Basiszustände $|\varphi_i\rangle$ linear unabhängig sind, müssen ihre Koeffizienten auf der linken und rechten Seite übereinstimmen,

$$\sum_j A_{ij} \alpha(\varphi_j) = \alpha \alpha(\varphi_i) \quad \Leftrightarrow \quad \sum_j [A_{ij} - \alpha \delta(i, j)] \alpha(\varphi_j) = 0 ,$$

oder in Matrixform

$$\begin{pmatrix} A_{11} - \alpha & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} - \alpha & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha(\varphi_1) \\ \alpha(\varphi_2) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 .$$

Nichttriviale Lösungen erfordern das Verschwinden der Koeffizientendeterminante,

$$\det (A - \alpha \mathbb{1}) = 0 .$$

Dies liefert die Eigenwerte α_i , $i \in \mathbb{N}$, der Matrix (A_{ij}) , d.h. des Operators \hat{A} .

Unitäre Transformationen **diagonalisieren** Operatoren, d.h. bringen ihre Matrixdarstellung auf die Form einer Diagonalmatrix. Um dies einzusehen, schreiben wir unter Benutzung orthonormierter Eigenzustände des Operators \hat{A} , $\langle \alpha_j | \alpha_i \rangle = \delta(i, j)$,

$$\begin{aligned} \alpha_i \delta(i, j) &= \alpha_i \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle = \langle \alpha_j | \hat{A} | \alpha_i \rangle = \sum_{n,m} \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \alpha_i \rangle \\ &\equiv \sum_{n,m} \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle A_{nm} \langle \varphi_m | \alpha_i \rangle . \end{aligned} \quad (3.59)$$

Die Skalarprodukte $\langle \alpha_j | \varphi_n \rangle$ und $\langle \varphi_m | \alpha_i \rangle$ sind komplexe Zahlen, die als Elemente von (komplexwertigen) Matrizen aufgefaßt werden können,

$$S_{jn} \equiv \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle , \quad S_{mi}^\dagger \equiv S_{im}^* \equiv \langle \alpha_i | \varphi_m \rangle^* = \langle \varphi_m | \alpha_i \rangle . \quad (3.60)$$

Gleichung (3.59) lautet dann

$$\alpha_i \delta(i, j) = \sum_{n,m} S_{jn} A_{nm} S_{mi}^\dagger \equiv A'_{ji} ,$$

wobei wir die transformierte Matrix (A'_{ji}) definiert haben. Die linke Seite dieser Gleichung sagt uns, dass es sich um eine **Diagonalmatrix** handelt, mit den Eigenwerten α_i von \hat{A} in der Hauptdiagonalen. Die rechte Seite sagt uns, dass sie einem Operator

$$\hat{A}' \equiv \hat{S} \hat{A} \hat{S}^\dagger$$

entspricht. Dies sieht formal genauso aus wie die **unitäre Transformation** (3.52) der Matrix \hat{A} . Wenn wir noch zeigen können, dass \hat{S} , mit den in Gl. (3.60) definierten Elementen seiner Matrixdarstellung, **unitär** ist, haben wir die Behauptung bewiesen. Es ist

$$\delta(i, j) = \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle = \sum_n \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \alpha_i \rangle \equiv \sum_n S_{jn} S_{ni}^\dagger,$$

bzw. in Operatorform

$$\mathbb{1} = \hat{S} \hat{S}^\dagger.$$

Der Vergleich mit Gl. (3.46) überzeugt uns, dass \hat{S} eine unitäre Matrix ist.

Letztlich definieren wir noch die **Spur** (*engl.* "trace") eines Operators,

$$\text{Tr } \hat{A} \equiv \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_n \rangle = \sum_n A_{nn}, \quad (3.61)$$

d.h. die Spur ist die Summe der Diagonalelemente in der Matrixdarstellung des Operators. Die Spur ist **unabhängig** von der gewählten Orthonormalbasis.

Beweis: Seien $\{|\alpha_i\rangle\}$, $\{|\varphi_n\rangle\}$ zwei Orthonormalbasen des Hilbert-Raums \mathcal{H} . Es gilt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{A} &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_n \rangle = \sum_{n,i,j} \langle \varphi_n | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | \hat{A} | \alpha_j \rangle \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \alpha_i | \hat{A} | \alpha_j \rangle \sum_n \langle \alpha_j | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \alpha_i \rangle = \sum_{i,j} \langle \alpha_i | \hat{A} | \alpha_j \rangle \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \alpha_i | \hat{A} | \alpha_j \rangle \delta(i, j) \equiv \sum_i \langle \alpha_i | \hat{A} | \alpha_i \rangle, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Hierbei haben wir zwei vollständige Einsen der Basis $\{|\alpha_i\rangle\}$ eingeschoben und eine der Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ herausgenommen, sowie die Orthonormalität der Zustände $\{|\alpha_i\rangle\}$ benutzt.

3.2 Axiome der Quantenmechanik und Meßprozesse

3.2.1 Axiome der Quantenmechanik

Die **Axiome der Quantenmechanik** schaffen die Verbindung von der **theoretisch-mathematischen Beschreibung** des Zustands eines Systems zum **Meßprozess**, mit dem wir Eigenschaften eines solchen Zustands experimentell bestimmen. Als Axiome sind sie, ganz ähnlich den Newtonschen Axiomen der Mechanik, **unbeweisbar** und bilden die **Grundlage** für die Quantenmechanik als physikalische Theorie.

1. Eine physikalisch meßbare Observable A entspricht einem linearen, hermiteschen Operator $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.
2. Ein (reiner) Zustand eines Systems entspricht einem Vektor $|\psi\rangle$ des Hilbert-Raums \mathcal{H} .

Die Definition eines "reinen" Zustands wird später genauer erläutert. Momentan genügt es, solche Zustände mit (beliebigen) Vektoren des Hilbert-Raums zu identifizieren.

3. Die Messung der Observablen A entspricht der Anwendung des Operators \hat{A} auf $|\psi\rangle$,

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_j \hat{A}|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j \hat{P}(\alpha_j)|\psi\rangle. \quad (3.62)$$

Dabei haben wir den Zustand $|\psi\rangle$ gemäß Gl. (3.30) nach Eigenfunktionen $|\alpha_j\rangle$ des Operators \hat{A} mit Eigenwerten α_j entwickelt. Oder mit anderen Worten, wir haben den Operator \hat{A} in seine Spektraldarstellung (3.40) mit den entsprechenden Projektionsoperatoren zerlegt, vgl. Gl. (3.44).

4. Der Meßwert α_i der Observablen A entspricht dem Eigenwert α_i des Operators \hat{A} .
5. Die Wahrscheinlichkeit, das Meßergebnis α_i im Zustand $|\psi\rangle$ zu erhalten, ist

$$w(\alpha_i|\psi) \equiv |\langle\alpha_i|\psi\rangle|^2 = |\psi(\alpha_i)|^2 = \langle\psi|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{P}(\alpha_i)|\psi\rangle. \quad (3.63)$$

Hier haben wir die Definition (3.42) des Projektors $\hat{P}(\alpha_i)$ benutzt.

3.2.2 Meßprozess

Wir diskutieren nun Konsequenzen der im vorangegangenen Abschnitt aufgestellten Axiome für den physikalischen Meßprozess.

Axiom 3 besagt folgendes: wenn wir die physikalische Eigenschaft A , d.h. die physikalische Observable A eines bestimmten Zustands $|\psi\rangle$ messen wollen, müssen wir den Operator \hat{A} auf den Zustand $|\psi\rangle$ anwenden. Das Ergebnis dieser Operation ist durch Gl. (3.62) gegeben: wir erhalten eine **Überlagerung** verschiedener Eigenzustände $|\alpha_j\rangle$ zum Operator \hat{A} , die jeweils mit dem **Produkt** aus **Eigenwert** α_j und **quantenmechanischem Überlapp** $\langle\alpha_j|\psi\rangle$ gewichtet werden.

Nur wenn der Zustand $|\psi\rangle$ schon mit einem **Eigenzustand** $|\alpha_i\rangle$ des Operators \hat{A} identisch ist, erhalten wir als Ergebnis dieser Messung stets den Eigenwert α_i ,

$$\hat{A}|\alpha_i\rangle = \alpha_i|\alpha_i\rangle.$$

In allen anderen Fällen ist das Ergebnis komplizierter: wenn wir die Messung viele Male hintereinander ausführen, werden wir für einen Zustand $|\psi\rangle$, der **nicht** Eigenzustand des

Operators \hat{A} ist, **nicht immer** das gleiche Ergebnis finden. Das Meßergebnis kann im Prinzip **jeder** beliebige Eigenwert α_j aus dem **Spektrum** $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}$ des Operators \hat{A} sein. Wir können daher lediglich die **Wahrscheinlichkeit** dafür angeben, dass das Ergebnis der Messung der Wert α_i ist. Dies ist die durch Axiom 5 definierte **Meßwahrscheinlichkeit** $w(\alpha_i|\psi)$. Sie ist gemäß Gl. (3.63) identisch mit dem **Erwartungswert** des Projektionsoperators $\hat{P}(\alpha_i)$ im Zustand $|\psi\rangle$ ist. Da dieser nach Gl. (3.43) hermitesch ist, erfüllt er nach Axiom 1 ebenfalls die Anforderungen an eine physikalische Observable, kann also als eine solche betrachtet werden.

Die **Eigenwerte** und **Eigenzustände** des Projektionsoperators ergeben sich aus der Identität

$$\hat{P}(\alpha_i) |\alpha_j\rangle = |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = |\alpha_i\rangle \delta(i, j) \equiv \delta(i, j) |\alpha_j\rangle, \quad (3.64)$$

d.h. $\hat{P}(\alpha_i)$ hat die gleichen Eigenzustände wie \hat{A} mit Eigenwerten $\delta(i, j)$.

4.6.2024

Wir kommen nun zu der vielleicht wichtigsten Konsequenz der Axiome der Quantenmechanik: **falls** die Messung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $w(\alpha_i|\psi)$ zum Ergebnis α_i führt, dann ist das System **nach** der Messung **nicht mehr** im Zustand $|\psi\rangle$, sondern im Zustand $|\alpha_i\rangle$. Mit anderen Worten, der Meßprozess **projiziert** das System, welches sich ursprünglich im Zustand $|\psi\rangle$ befand, der eine Überlagerung aller möglichen Eigenzustände von \hat{A} war, auf einen einzigen dieser Eigenzustände, nämlich genau $|\alpha_i\rangle$, falls die Messung den Wert α_i ergab. Dieses Phänomen bezeichnet man mitunter auch als **Zustandsreduktion** oder **Kollaps der Wellenfunktion** durch den Meßprozess. Der Meßprozess stellt daher einen **Eingriff** in das System dar, der dessen Zustand verändert.

Wir können uns diesen Sachverhalt an einem Gedankenexperiment verdeutlichen. Wir stellen uns eine Meßapparatur für die physikalische Eigenschaft A vor. Eine Messung dieser Eigenschaft kann jeden möglichen Eigenwert α_j aus dem Spektrum der Eigenwerte des Operators \hat{A} ergeben. Falls wir aber diesen Wert nicht auslesen, so haben wir auch keinen Eingriff am System vorgenommen. Das System verbleibt im Zustand $|\psi\rangle$, welcher gemäß Gl. (3.62) eine **Überlagerung** aller möglichen Eigenzustände $|\alpha_j\rangle$ zum Operator \hat{A} darstellt, vgl. Abb. 3.2.

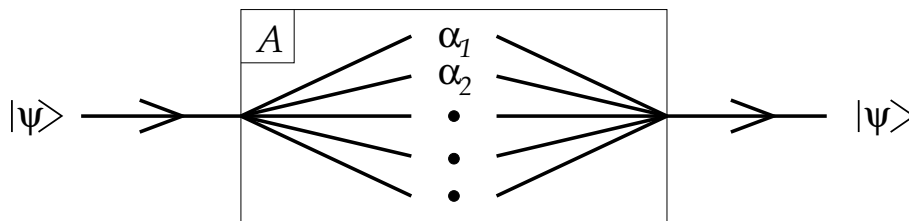


Abbildung 3.2: Meßapparatur für die Eigenschaft A . Der Meßwert wird nicht ausgelesen.

Wie können wir aber entscheiden, welchen Wert die Observable A bei einer gegebenen Messung tatsächlich annehmen wird, d.h. welcher Eigenwert α_j gemessen wird? Mit anderen Worten, wie können wir das Meßergebnis auslesen? Dies erfordert, dass wir einen **Eingriff** in das System machen. Dies kann z.B. in Form eines **Filters** geschehen, der alle möglichen Meßergebnisse mit Ausnahme des Ergebnisses α_i verwirft. Dies wiederum

bewirkt, dass wir das System auf einen speziellen Eigenwert des Operators \hat{A} festlegen, in diesem Fall α_i . Der Zustand $|\psi\rangle$ wird durch die Messung auf den Zustand $|\alpha_i\rangle$ **projiziert**, vgl. Abb. 3.3.

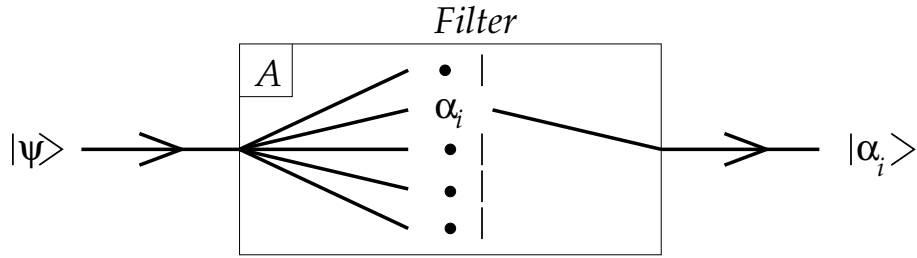


Abbildung 3.3: Messung der Eigenschaft A . Ein Filter erlaubt lediglich das Resultat α_i . Der Zustand des Systems nach der Messung ist $|\alpha_i\rangle$.

Man beachte, dass, sofern wir das System nicht so präparieren, dass $|\psi\rangle$ identisch mit $|\alpha_i\rangle$, also schon im betreffenden Eigenzustand des Operators \hat{A} ist, das Meßergebnis nicht in allen Fällen α_i sein wird, sondern nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $w(\alpha_i|\psi) \leq 1$. Mit der Wahrscheinlichkeit $1 - w(\alpha_i|\psi)$ wird das Ergebnis der Messung **nicht** α_i sein, d.h. der α_i -Filter aus Abb. 3.3 wird das Meßergebnis verwerfen.

Sobald jedoch das Ergebnis α_i gemessen wurde, wird der Zustand des Systems auf den entsprechenden Eigenzustand $|\alpha_i\rangle$ projiziert. Dies läßt sich mathematisch wie folgt zeigen. Gemäß Gl. (3.62) ist der Zustand des Systems bei Messung des Ergebnisses α_i genau dem Anteil in der Überlagerung (3.62) proportional, der dem Eigenzustand $|\alpha_i\rangle$ entspricht, der also durch die Messung “herausgefiltert” wurde,

$$|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle \equiv \hat{P}(\alpha_i)|\psi\rangle = |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle \equiv c|\alpha_i\rangle, \quad c \equiv \langle\alpha_i|\psi\rangle \in \mathbb{C}. \quad (3.65)$$

Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass es sich bei $|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle$ um einen eigentlichen Zustand handelt, der auf Eins normiert werden kann. Dies erfolgt gemäß

$$|\psi'\rangle \equiv \frac{|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle}{\sqrt{\langle\hat{P}(\alpha_i)\psi|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle}} \equiv \frac{|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle}{|c|\sqrt{\langle\alpha_i|\alpha_i\rangle}} \equiv \frac{1}{|c|}|\hat{P}(\alpha_i)\psi\rangle \equiv \frac{c}{|c|}|\alpha_i\rangle,$$

falls die Eigenzustände $|\alpha_i\rangle$ schon auf Eins normiert sind, $\langle\alpha_i|\alpha_i\rangle \equiv 1$. Für das letzte Gleichheitszeichen haben wir Gl. (3.65) benutzt. Es stellt sich also heraus, dass der Zustand bei Messung des Ergebnisses α_i bis auf eine komplexe Zahl $c/|c|$, die den Betrag Eins hat, mit dem Zustand $|\alpha_i\rangle$ übereinstimmt. Komplexe Zahlen vom Betrag Eins haben die Darstellung $z \equiv e^{i\varphi}$, mit $\varphi \in \mathbb{R}$. Man sagt auch, $|\psi'\rangle$ und $|\alpha_i\rangle$ stimmen bis auf einen komplexen **Phasenfaktor**, oder kurz eine komplexe **Phase**, überein. Solche Phasen beeinflussen natürlich die physikalischen Meßergebnisse nicht. Z.B. ist $|\psi'\rangle$ wie auch $|\alpha_i\rangle$ Eigenzustand zum Operator \hat{A} mit Eigenwert α_i , wie man sich leicht überzeugt.

Nach der Messung des Ergebnisses α_i ist das System also in einem Zustand $|\psi'\rangle$, der bis auf eine komplexe Phase mit dem Eigenzustand $|\alpha_i\rangle$ identisch ist. Nochmalige Messung

von A ergibt nun mit **Sicherheit**, also mit Wahrscheinlichkeit Eins, wieder das Ergebnis α_i ,

$$\hat{A}|\psi'\rangle = \hat{A} \frac{c}{|c|} |\alpha_i\rangle = \alpha_i |\psi'\rangle, \quad w(\alpha_i|\psi') = |\langle \alpha_i|\psi'\rangle|^2 = \left| \frac{c}{|c|} \right|^2 |\langle \alpha_i|\alpha_i\rangle|^2 \equiv 1.$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein anderes Ergebnis α_j $i \neq j$, zu messen, ist null,

$$w(\alpha_j|\psi') = |\langle \alpha_j|\psi'\rangle|^2 = \left| \frac{c}{|c|} \right|^2 |\langle \alpha_j|\alpha_i\rangle|^2 = 0, \quad i \neq j,$$

wobei wir $\langle \alpha_j|\alpha_i\rangle = \delta(i, j)$ mit $i \neq j$ ausgenutzt haben. Der diesen Gleichungen entsprechende Sachverhalt ist in Abb. 3.4 bildlich dargestellt.

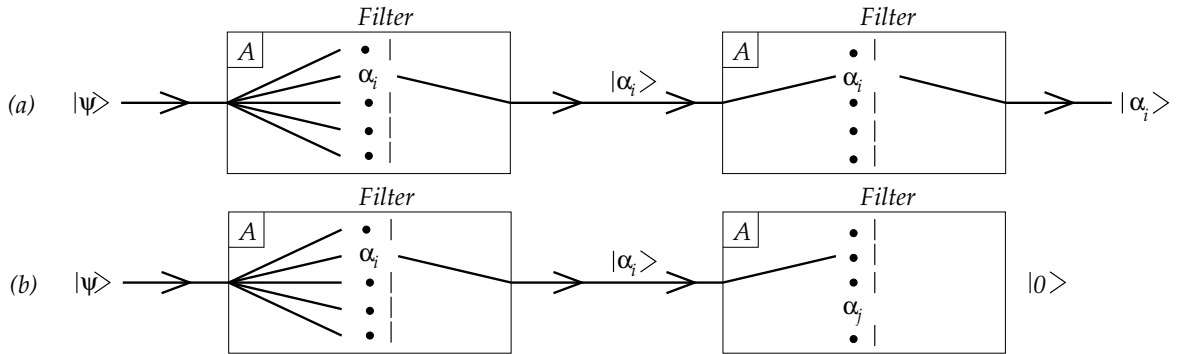


Abbildung 3.4: (a) Wiederholte Messung der Eigenschaft A mit dem Resultat α_i . Der Zustand des Systems nach der zweiten Messung ist ebenfalls $|\alpha_i\rangle$. (b) Wiederholte Messung der Eigenschaft A mit dem Resultat α_j , $i \neq j$. Der Zustand nach der zweiten Messung ist der Nullvektor $|0\rangle$.

Wir berechnen nun den **Erwartungswert** der Observablen A im Zustand $|\psi\rangle$. Gemäß Definition ist dies

$$\begin{aligned} \langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle &= \langle \psi|\sum_j \alpha_j |\alpha_j\rangle\langle \alpha_j|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j \langle \psi|\alpha_j\rangle\langle \alpha_j|\psi\rangle = \sum_j \alpha_j |\langle \alpha_j|\psi\rangle|^2 \\ &\equiv \sum_j \alpha_j w(\alpha_j|\psi). \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck kann wieder statistisch interpretiert werden: der Erwartungswert $\langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle$ entspricht dem **statistischen Mittelwert** aus allen Messungen der Observablen A , die jeweils mit Wahrscheinlichkeit $w(\alpha_j|\psi)$ auf die Ergebnisse α_j führen. Wenn wir diesen Mittelwert mit $\langle A \rangle$ bezeichnen, gilt die Identität

$$\langle A \rangle = \langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle,$$

wobei die spitzen Klammern auf der linken Seite den statistischen Mittelwert bedeuten, während sie auf der rechten Seite für den quantenmechanischen Erwartungswert stehen.

3 Grundlagen der Quantenmechanik

Eine weitere Schreibweise für den Erwartungswert ergibt sich mit Hilfe des Projektionsoperators auf den Zustand $|\psi\rangle$, $\hat{P}(\psi) \equiv |\psi\rangle\langle\psi|$:

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_j \langle\psi|\hat{A}|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle = \sum_j \langle\alpha_j|\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}|\alpha_j\rangle = \sum_j \langle\alpha_j|\hat{P}(\psi)\hat{A}|\alpha_j\rangle \equiv \text{Tr} \left[\hat{P}(\psi)\hat{A} \right] ,$$

wobei wir die Definition (3.61) der **Spur** benutzt haben.

Die **Schwankungsbreite** der Messung der Observablen A im Zustand $|\psi\rangle$ ist definiert durch

$$\begin{aligned} \Delta A_\psi^2 &= \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2 = \sum_j \langle\psi|\hat{A}^2|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle - \left[\sum_j \langle\psi|\hat{A}|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle \right]^2 \\ &= \sum_j \alpha_j^2 \langle\psi|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle - \left[\sum_j \alpha_j \langle\psi|\alpha_j\rangle\langle\alpha_j|\psi\rangle \right]^2 \\ &\equiv \sum_j \alpha_j^2 w(\alpha_j|\psi) - \left[\sum_j \alpha_j w(\alpha_j|\psi) \right]^2 \equiv \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 , \end{aligned}$$

wobei wir beim letzten Gleichheitszeichen wieder die statistische Interpretation der Messung der Observablen A bzw. A^2 benutzt haben.

Definition: Die Observable A heißt im Zustand $|\psi\rangle$ **scharf meßbar**, wenn

$$\Delta A_\psi^2 = 0 .$$

Satz: Eine Observable A ist in einem Zustand $|\psi\rangle$ genau dann scharf meßbar, falls dieser Zustand ein **Eigenzustand** des zur Observable gehörenden Operators \hat{A} ist. Im Falle von entarteten Eigenzuständen ist $|\psi\rangle$ eine **Superposition** dieser Eigenzustände.

Beweis: Wir nehmen zunächst an, dass $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand des Operators \hat{A} ist. Dann gilt

$$\hat{A}|\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle ,$$

wobei α der zum Eigenzustand $|\psi\rangle$ gehörende Eigenwert ist. Per Definition gilt für die Schwankungsbreite

$$\Delta A_\psi^2 = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2 = \alpha^2\langle\psi|\psi\rangle - \alpha^2\langle\psi|\psi\rangle^2 = 0 ,$$

wobei wir angenommen haben, dass der Zustand $|\psi\rangle$ auf Eins normiert ist.

Wir nehmen nun an, dass die Schwankungsbreite $\Delta A_\psi^2 = 0$ ist. Dann gilt mit der Spektraldarstellung (3.40) des Operators \hat{A} und nach Einschieben einer vollständigen

Eins von Zuständen $|\alpha_j\rangle$,

$$\begin{aligned}
 0 &= \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 = \left\langle \psi \left| \left(\hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 \right| \psi \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi \left| \left(\sum_j \alpha_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \sum_j |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| \right)^2 \right| \psi \right\rangle \\
 &= \left\langle \psi \left| \left[\sum_j \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right) |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| \right]^2 \right| \psi \right\rangle \\
 &= \langle \psi | \sum_j \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right) \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right) |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| \alpha_j \langle \alpha_j | \psi \rangle \\
 &= \sum_j \langle \psi | \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j | \psi \rangle \\
 &= \sum_j \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 \langle \psi | \alpha_j \rangle \langle \alpha_j | \psi \rangle \equiv \sum_j \left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 w(\alpha_j | \psi) ,
 \end{aligned}$$

wobei wir von der drittletzten zur zweitletzten Zeile die Orthonormalität $\langle \alpha_j | \alpha_i \rangle = \delta(i, j)$ der Zustände $|\alpha_j\rangle$ ausgenutzt haben. Da alle Summanden ≥ 0 sind, muss also für eine verschwindende Schwankungsbreite gelten, dass

$$\left(\alpha_j - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right)^2 w(\alpha_j | \psi) \equiv 0 \quad \forall j .$$

Nun bilden die Zustände $|\alpha_j\rangle$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} . Dies bedeutet aber, dass wenigstens für ein bestimmtes $j = k$ gilt $\langle \alpha_k | \psi \rangle \neq 0$, also $w(\alpha_k | \psi) > 0$. Damit obige Bedingung erfüllt werden kann, müssen wir dann fordern, dass

$$\alpha_k = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle .$$

Für alle anderen $j \neq k$ gilt $w(\alpha_j | \psi) \equiv 0$, also $\langle \alpha_j | \psi \rangle = 0$. Damit muss $|\psi\rangle \equiv |\alpha_k\rangle$ sein.

Falls es mehrere j gibt, z.B. o.B.d.A. $j = 1, \dots, p$, für die $\langle \alpha_j | \psi \rangle \neq 0$, also auch $w(\alpha_j | \psi) > 0$ ist, so muss für all diese j gelten

$$\alpha_j = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \equiv \alpha_k \quad \forall j = 1, \dots, p .$$

Damit ist $|\psi\rangle$ eine **Superposition** von **entarteten** Eigenzuständen zum Eigenwert α_k ,

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^p c_j |\alpha_j\rangle , \quad c_j \in \mathbb{C} , \quad \hat{A} |\alpha_j\rangle = \alpha_k |\alpha_j\rangle \quad \forall j = 1, \dots, p .$$

Da die Eigenzustände orthogonal sind, gilt $w(\alpha_j | \psi) \equiv 0 \quad \forall j > p$, d.h. es treten keine weiteren Zustände in der Superposition auf, q.e.d.

3.2.3 Gleichzeitige Meßbarkeit von Observablen

Wir betrachten eine aufeinander folgende Messung zweier Observablen A, B in einem Zustand $|\psi\rangle$. Messen wir zunächst B , mit dem Meßergebnis β_j , so projizieren wir nach dem im vorangegangenen Abschnitt Gesagten den Zustand $|\psi\rangle$ auf den Eigenzustand $|\beta_j\rangle$ des Operators \hat{B} ,

$$\hat{B}|\psi\rangle \longrightarrow \beta_j \hat{P}(\beta_j)|\psi\rangle = \beta_j |\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle .$$

Bezüglich des Meßergebnisses für die Observable A ist dieser Zustand noch nicht festgelegt, dies geschieht durch anschließende Messung der Observablen A , die für ein Ergebnis α_i den Zustand auf den Eigenzustand $|\alpha_i\rangle$ von \hat{A} projiziert,

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle &\longrightarrow \beta_j \hat{A}\hat{P}(\beta_j)|\psi\rangle = \beta_j \hat{A}|\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle \\ &\longrightarrow \beta_j \alpha_i \hat{P}(\alpha_i)|\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle = \alpha_i \beta_j |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle . \end{aligned} \quad (3.66)$$

Führen wir dagegen die Messung in der umgekehrten Reihenfolge durch, so gilt unter der Annahme gleicher Meßergebnisse

$$\begin{aligned} \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle &\longrightarrow \alpha_i \hat{B}\hat{P}(\alpha_i)|\psi\rangle = \alpha_i \hat{B}|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle \\ &\longrightarrow \alpha_i \beta_j \hat{P}(\beta_j)|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle = \alpha_i \beta_j |\beta_j\rangle\langle\beta_j|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle . \end{aligned} \quad (3.67)$$

Dies ist i.a. von der ersten Messung, Gl. (3.66) verschieden, denn

$$|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle \equiv \psi(\beta_j) \langle\alpha_i|\beta_j\rangle|\alpha_i\rangle \neq \psi(\alpha_i) \langle\alpha_i|\beta_j\rangle^*|\beta_j\rangle = |\beta_j\rangle\langle\beta_j|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|\psi\rangle .$$

Falls aber der **Kommutator** $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, so wissen wir nach dem in Abschnitt 3.1.5 bewiesenen Satz, dass \hat{A} und \hat{B} ein **gemeinsames** System von nicht entarteten Eigenzuständen besitzen. Wir bezeichnen diese mit $|\alpha_i, \beta_j\rangle$, um anzudeuten, dass

$$\hat{A}|\alpha_i, \beta_j\rangle = \alpha_i |\alpha_i, \beta_j\rangle , \quad \hat{B}|\alpha_i, \beta_j\rangle = \beta_j |\alpha_i, \beta_j\rangle .$$

In diesem Fall spielt die Reihenfolge der Messung von \hat{A} und \hat{B} **keine** Rolle, wie wir uns leicht überzeugen. Zunächst legt die Messung von B den Meßwert (Eigenwert) β_j fest, aber solange wir A noch nicht gemessen haben, ist der Zustand hinsichtlich des Meßwerts (Eigenwerts) α_i unbestimmt. Der Zustand nach Messung von B mit Ergebnis β_j ist immer noch eine **Überlagerung** der Zustände zu allen möglichen Eigenwerten von \hat{A} ,

$$\hat{B}|\psi\rangle \longrightarrow \beta_j \hat{P}(\beta_j)|\psi\rangle = \beta_j |\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle = \beta_j \sum_k |\alpha_k, \beta_j\rangle\langle\alpha_k, \beta_j|\psi\rangle .$$

Wenn wir dann noch A messen, wird auf einen Zustand $|\alpha_i, \beta_j\rangle$ zu festgelegtem Eigenwert α_i projiziert,

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}|\psi\rangle &\longrightarrow \beta_j \hat{A}\hat{P}(\beta_j)|\psi\rangle = \beta_j \hat{A}|\beta_j\rangle\langle\beta_j|\psi\rangle = \beta_j \hat{A} \sum_k |\alpha_k, \beta_j\rangle\langle\alpha_k, \beta_j|\psi\rangle \\ &\longrightarrow \alpha_i \beta_j |\alpha_i, \beta_j\rangle\langle\alpha_i, \beta_j|\psi\rangle . \end{aligned}$$

Dies ergibt natürlich das gleiche, wie wenn wir die Messung in umgekehrter Reihenfolge durchführen würden,

$$\begin{aligned} \hat{B} \hat{A} |\psi\rangle &\longrightarrow \alpha_i \hat{B} \hat{P}(\alpha_i) |\psi\rangle = \alpha_i \hat{B} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \psi\rangle = \alpha_i \hat{B} \sum_{\beta_\ell} |\alpha_i, \beta_\ell\rangle \langle \alpha_i, \beta_\ell | \psi\rangle \\ &\longrightarrow \alpha_i \beta_j |\alpha_i, \beta_j\rangle \langle \alpha_i, \beta_j | \psi\rangle \equiv \hat{A} \hat{B} |\psi\rangle . \end{aligned}$$

Dies muss natürlich so sein, da das Verschwinden des Kommutators $\hat{A} \hat{B} \equiv \hat{B} \hat{A}$ impliziert. Man bezeichnet Observable, bei denen Kommutator der zugehörigen Operatoren verschwindet, als sog. **verträgliche Observable**. Umgekehrt heißen Observable, für die $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, **nicht verträgliche Observable**.

Definition: Die Observablen A, B, \dots, M bilden einen **vollständigen Satz** verträglicher Observablen, d.h. die entsprechenden Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{M}$ bilden einen **maximalen Satz** kommutierender Operatoren, wenn es **genau ein** gemeinsames System von Eigenzuständen $|\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k\rangle$ gibt.

Definition: Ein **reiner Zustand** wird durch Messung eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen präpariert,

$$\begin{aligned} \hat{A} \hat{B} \dots \hat{M} |\psi\rangle &\longrightarrow \alpha_i \beta_j \dots \mu_k \hat{P}(\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k) |\psi\rangle \\ &= \alpha_i \beta_j \dots \mu_k |\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k\rangle \langle \alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k | \psi\rangle \\ &= \alpha_i \beta_j \dots \mu_k \psi(\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k) |\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k\rangle \\ &\sim |\alpha_i, \beta_j, \dots, \mu_k\rangle \equiv |\varphi\rangle . \end{aligned}$$

Nach dem in Abschnitt 3.2.2 bewiesenen Satz, können zwei verträgliche Observable A, B in einem ihrer gemeinsamen Eigenzustände, also insbesondere in einem reinen Zustand $|\varphi\rangle$ **gleichzeitig** scharf gemessen werden, $\Delta A_\varphi^2 = \Delta B_\varphi^2 = 0$. Umgekehrt besitzen nicht verträgliche Observable **kein** gemeinsames System von Eigenzuständen. In einem beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ wird daher **entweder** ΔA_ψ^2 **oder** ΔB_ψ^2 **oder beide** von null verschieden sein. Dies werden wir im folgenden Abschnitt näher ausführen.

3.2.4 Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

7.6.2024

Seien \hat{A}, \hat{B} zwei hermitesche Operatoren mit nicht verschwindendem Kommutator,

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv -i\hbar \hat{C} .$$

Es gilt aufgrund der Hermitezität von \hat{A}, \hat{B} ,

$$i\hbar \hat{C}^\dagger = [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] \equiv [\hat{B}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \hat{C} ,$$

also ist auch \hat{C} hermitesch, $\hat{C} \equiv \hat{C}^\dagger$. Wir definieren die Operatoren

$$\begin{aligned} \Delta \hat{A}_\psi &\equiv \hat{A} - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle , \\ \Delta \hat{B}_\psi &\equiv \hat{B} - \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle . \end{aligned} \tag{3.68}$$

3 Grundlagen der Quantenmechanik

Da hermitesche Operatoren reelle Eigenwerte besitzen, sind auch $\Delta\hat{A}_\psi$ und $\Delta\hat{B}_\psi$ hermitesch,

$$\Delta\hat{A}_\psi \equiv \Delta\hat{A}_\psi^\dagger, \quad \Delta\hat{B}_\psi \equiv \Delta\hat{B}_\psi^\dagger.$$

Es gilt

$$\begin{aligned} [\Delta\hat{A}_\psi, \Delta\hat{B}_\psi] &= [\hat{A}, \hat{B}] - [\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle, \hat{B}] - [\hat{A}, \langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle] + [\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle, \langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle] \\ &= [\hat{A}, \hat{B}] = -i\hbar\hat{C}, \end{aligned} \quad (3.69)$$

weil der Kommutator von Operatoren mit Zahlen oder von Zahlen mit Zahlen natürlich verschwindet. Mit den in Gl. (3.68) definierten Operatoren lassen sich die Schwankungsbreiten der Observablen A, B im Zustand $|\psi\rangle$ schreiben als

$$\begin{aligned} \Delta A_\psi^2 &= \langle\psi| \left(\hat{A} - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \right)^2 |\psi\rangle \equiv \langle\psi|\Delta\hat{A}_\psi^2|\psi\rangle, \\ \Delta B_\psi^2 &= \langle\psi| \left(\hat{B} - \langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle \right)^2 |\psi\rangle \equiv \langle\psi|\Delta\hat{B}_\psi^2|\psi\rangle. \end{aligned}$$

Wir definieren nun den Operator

$$\hat{D} \equiv \Delta\hat{A}_\psi + i\lambda \Delta\hat{B}_\psi,$$

wobei $\lambda \in \mathbb{R}$. Dieser Operator ist nicht hermitesch,

$$\hat{D}^\dagger = \Delta\hat{A}_\psi^\dagger - i\lambda^* \Delta\hat{B}_\psi^\dagger \equiv \Delta\hat{A}_\psi - i\lambda \Delta\hat{B}_\psi \neq \hat{D},$$

aber das Produkt mit seinem adjungierten Operator ist hermitesch,

$$(\hat{D}^\dagger \hat{D})^\dagger = \hat{D}^\dagger (\hat{D}^\dagger)^\dagger \equiv \hat{D}^\dagger \hat{D}.$$

Die Erwartungswerte dieses Operators sind stets positiv semidefinit,

$$\langle\psi|\hat{D}^\dagger \hat{D}|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|\hat{D}^\dagger|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|\hat{D}|\psi\rangle \equiv \sum_n \langle\varphi_n|\hat{D}|\psi\rangle^* \langle\varphi_n|\hat{D}|\psi\rangle \equiv \sum_n |\langle\varphi_n|\hat{D}|\psi\rangle|^2 \geq 0.$$

Daher gilt

$$\begin{aligned} 0 \leq \langle\psi|\hat{D}^\dagger \hat{D}|\psi\rangle &= \langle\psi|(\Delta\hat{A}_\psi - i\lambda \Delta\hat{B}_\psi)(\Delta\hat{A}_\psi + i\lambda \Delta\hat{B}_\psi)|\psi\rangle \\ &= \Delta A_\psi^2 + \lambda^2 \Delta B_\psi^2 + i\lambda \langle\psi|[\Delta\hat{A}_\psi, \Delta\hat{B}_\psi]|\psi\rangle \\ &= \Delta A_\psi^2 + \lambda^2 \Delta B_\psi^2 + i\lambda \langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle \\ &= \Delta A_\psi^2 + \lambda^2 \Delta B_\psi^2 + \hbar\lambda \langle\psi|\hat{C}|\psi\rangle \\ &\equiv \Delta A_\psi^2 + \lambda^2 \Delta B_\psi^2 + \hbar\lambda \langle C \rangle \equiv I_\psi(\lambda), \end{aligned} \quad (3.70)$$

wobei wir von der zweiten zur dritten Zeile Gl. (3.69) benutzt haben. Falls $\Delta B_\psi^2 > 0$, ist $I_\psi(\lambda)$ eine nach oben offene Parabel, die die λ -Achse höchstens in einem Punkt berühren darf (für das Gleichheitszeichen), aber nie schneidet. Die positive Semidefinitheit von $I_\psi(\lambda)$ muss für alle $\lambda \in \mathbb{R}$ gelten, also insbesondere auch für das Minimum λ_0 von $I_\psi(\lambda)$,

$$0 = \frac{d}{d\lambda} I_\psi(\lambda)|_{\lambda=\lambda_0} = 2\lambda_0 \Delta B_\psi^2 + \hbar \langle C \rangle \implies \lambda_0 = -\frac{\hbar \langle C \rangle}{2\Delta B_\psi^2}.$$

Am Minimum gilt also

$$0 \leq I_\psi(\lambda_0) = \Delta A_\psi^2 + \frac{\hbar^2}{4} \frac{\langle C \rangle^2}{\Delta B_\psi^2} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\langle C \rangle^2}{\Delta B_\psi^2} \equiv \Delta A_\psi^2 - \frac{\hbar^2}{4} \frac{\langle C \rangle^2}{\Delta B_\psi^2}$$

oder

$$\Delta A_\psi^2 \Delta B_\psi^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle^2 = \frac{1}{4} \langle \psi | i [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle^2. \quad (3.71)$$

Da alle links und rechts auftretenden Größen positiv semidefinit sind, können wir die Wurzel ziehen und erhalten

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi \geq \frac{\hbar}{2} \left| \langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle \right| = \frac{1}{2} \left| \langle \psi | i [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|. \quad (3.72)$$

Dies ist die **Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation** in allgemeiner Form.

Beispiel: $\hat{A} \equiv x$, $\hat{B} \equiv \hat{p}_x$, $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$, also $\hat{C} \equiv -\mathbb{1}$. Dann folgt

$$\Delta A_\psi \Delta B_\psi = \Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \psi | -\mathbb{1} | \psi \rangle| = \frac{\hbar}{2} \langle \psi | \psi \rangle \equiv \frac{\hbar}{2}$$

für beliebige, auf Eins normierte Zustände $|\psi\rangle$.

3.3 Dynamik von Quantensystemen

Bislang haben wir angenommen, dass sowohl Zustände als auch Operatoren stationär, d.h. zeitunabhängig sind. Damit ist auch der Meßprozess unabhängig vom Zeitpunkt, an dem man die Messung durchführt. Quantensysteme können sich jedoch genau wie klassische Systeme in der Zeit fortentwickeln, d.h. ausgehend von einem Zeitpunkt $t = t_0$ hin zu Zeiten $t > t_0$. Solange im Zeitintervall $[t_0, t]$ keine Messung vorgenommen, d.h. das System durch diese Messung beeinflusst bzw. gestört wird, kann man die Zeitentwicklung von Quantensystemen mit den im folgenden diskutierten Methoden beschreiben.

Im Unterschied zu klassischen Systemen, in denen typischerweise Teilchen im Laufe der Zeit Trajektorien im Raum beschreiben, gibt es in der Quantenmechanik prinzipiell (mindestens) zwei Möglichkeiten, die Zeitentwicklung zu beschreiben, nämlich entweder als Entwicklung der Zustände des Hilbert-Raumes mit der Zeit oder der Operatoren auf dem Hilbert-Raum mit der Zeit. Im ersten Fall spricht man vom sog. **Schrödinger-Bild**, im zweiten vom sog. **Heisenberg-Bild**. Es gibt aber auch die Möglichkeit, **sowohl Zustände als auch Operatoren** als zeitabhängig zu betrachten. Dies geschieht im sog. **Wechselwirkungs-** oder **Dirac-Bild**.

3.3.1 Schrödinger-Bild

Wir präparieren zum Zeitpunkt t_0 einen **reinen** Zustand $|\psi(t_0)\rangle$, haben also per Definition die **quantenmechanisch maximal mögliche** Information über diesen Zustand. Seine Zeitentwicklung wird nun durch die Gleichung

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (3.73)$$

beschrieben, wobei $\hat{U}(t, t_0)$ der sog. **Zeitentwicklungsoperator** ist.

Eigenschaften:

- (i) Für den entsprechenden Zustand im dualen Hilbert-Raum gilt

$$\langle \psi(t) | = \langle \psi(t_0) | \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger .$$

- (ii) Wir fordern, dass die **Norm** des Zustands in der Zeitentwicklung **erhalten** bleibt,

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle \equiv \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle .$$

Daraus folgt sofort, dass

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \equiv \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle ,$$

also

$$\left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{U}(t, t_0) \equiv \mathbb{1} \iff \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger \equiv \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^{-1} , \quad (3.74)$$

d.h. der Zeitentwicklungsoperator ist **unitär**.

- (iii) Solange die Zeit nicht fortgeschritten ist, soll der Zustand unverändert bleiben,

$$\hat{U}(t_0, t_0) \equiv \mathbb{1} . \quad (3.75)$$

- (iv) Die Zeitentwicklung von t_0 nach t ist identisch mit der von t_0 zu einem Zeitpunkt t' , gefolgt von der von t' nach t ,

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv \hat{U}(t, t') \hat{U}(t', t_0) . \quad (3.76)$$

- (v) Kombinieren wir die Eigenschaften (iii) und (iv), so folgt

$$\mathbb{1} = \hat{U}(t_0, t) \hat{U}(t, t_0) \iff \hat{U}(t, t_0) = \left[\hat{U}(t_0, t) \right]^{-1} \equiv \left[\hat{U}(t_0, t) \right]^\dagger , \quad (3.77)$$

wobei wir im letzten Schritt die Unitarität, Eigenschaft (ii), ausgenutzt haben.

- (vi) In **abgeschlossenen** Systemen kann $\hat{U}(t, t_0)$ nur von der **Zeitdifferenz** $t - t_0$ abhängen,

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv \hat{U}(t - t_0) . \quad (3.78)$$

Wir betrachten eine **infinitesimale** Entwicklung in der Zeit, also von einem Zeitpunkt t zu $t + dt$. Der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t + dt, t)$ sollte sich bezüglich seines ersten Arguments nach Taylor entwickeln lassen,

$$\hat{U}(t + dt, t) = \hat{U}(t, t) + \left. \frac{\partial}{\partial t'} \hat{U}(t', t) \right|_{t'=t} dt + O(dt^2) \equiv \mathbb{1} + \left. \frac{\partial}{\partial t'} \hat{U}(t', t) \right|_{t'=t} dt + O(dt^2) , \quad (3.79)$$

wobei wir Eigenschaft (iii) ausgenutzt haben. Andererseits sind infinitesimale unitäre Transformationen aber auch wie in Gl. (3.55) angegeben darstellbar,

$$\hat{U} = \mathbb{1} + i\lambda\hat{F} + O(\lambda^2).$$

Identifizieren wir den Entwicklungsparameter λ mit dt und bezeichnen den hermiteschen Operator \hat{F} mit $-\hat{H}(t)/\hbar$, so erhalten wir durch Vergleich mit Gl. (3.79)

$$\left. \frac{\partial}{\partial t'} \hat{U}(t', t) \right|_{t'=t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t). \quad (3.80)$$

Dies ist zunächst einfach die Definitionsgleichung für den hermiteschen Operator $\hat{H}(t)$ auf der rechten Seite. Es wird sich aber herausstellen, dass $\hat{H}(t)$ mit dem **Hamilton-Operator** zu identifizieren ist. Zunächst setzen wir Gl. (3.80) in Gl. (3.79) ein und erhalten

$$\hat{U}(t + dt, t) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt + O(dt^2). \quad (3.81)$$

Diese Gleichung liefert eine **Bewegungsgleichung** für quantenmechanische Zustände $|\psi(t)\rangle$. Setzen wir sie nämlich in Gl. (3.73) ein, so erhalten wir

$$|\psi(t + dt)\rangle = \hat{U}(t + dt, t) |\psi(t)\rangle = \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt \right) |\psi(t)\rangle + O(dt^2)$$

bzw. nach Umstellen der Terme

$$i\hbar \frac{|\psi(t + dt)\rangle - |\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle + O(dt).$$

Für infinitesimales dt wird aus dem Differenzenquotienten auf der linken Seite gerade die Ableitung nach der Zeit. Unter Vernachlässigung höherer Terme in dt erhalten wir die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung** für Zustände des Hilbert-Raumes,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \equiv i\hbar |\dot{\psi}(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (3.82)$$

Daraus läßt sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in **Ortsdarstellung**, Gl. (2.8), ableiten. Wir bilden zunächst das Skalarprodukt mit einem Ortszustand $\langle \vec{r} |$, wobei wir aber auf der rechten Seite zwischen $\hat{H}(t)$ und $|\psi(t)\rangle$ noch einen vollständigen Satz von Ortszuständen nach Gl. (3.14) einschieben,

$$\langle \vec{r} | i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} | \psi(t)\rangle = \int d^3\vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{H}(t) | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \psi(t)\rangle.$$

Hierbei haben wir auf der linken Seite die Zeitableitung mit dem zeitunabhängigen Ortszustand $\langle \vec{r} |$ vertauscht, sind dann aber zur **partiellen** Zeitableitung übergegangen, um klarzustellen, dass die durch $\langle \vec{r} |$ eingeführte Ortsabhängigkeit des Ausdrucks rechts von der Zeitableitung nicht mitdifferenziert werden darf. Mit der Definition (3.18) der **Wellenfunktion in Ortsdarstellung** liest sich das Resultat nun wie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{H}(t) | \vec{r}' \rangle \psi(t, \vec{r}'). \quad (3.83)$$

Nun müssen wir noch das **Matrixelement** $\langle \vec{r} | \hat{H}(t) | \vec{r}' \rangle \equiv H(t, \vec{r}, \vec{r}')$ des Hamilton-Operators in **Ortsdarstellung** berechnen. Wir setzen die **darstellungsfreie** Form des Hamilton-Operators,

$$\hat{H}(t) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(t, \hat{\vec{r}}),$$

also die Form, in der wir uns noch nicht auf die Darstellung von Impuls- oder Ortsoperator festgelegt haben, in das Matrixelement ein,

$$\langle \vec{r} | \hat{H}(t) | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} | \vec{r}' \rangle + \langle \vec{r} | V(t, \hat{\vec{r}}) | \vec{r}' \rangle. \quad (3.84)$$

Die Auswertung des zweiten Terms ist nicht weiter schwierig: wir nehmen an, dass $V(t, \hat{\vec{r}})$ eine Potenzreihendarstellung im Operator $\hat{\vec{r}}$ besitzt,

$$V(t, \hat{\vec{r}}) = \sum_n v_n(t) \hat{\vec{r}}^n,$$

so dass

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | V(t, \hat{\vec{r}}) | \vec{r}' \rangle &= \sum_n v_n(t) \langle \vec{r} | \hat{\vec{r}}^n | \vec{r}' \rangle = \sum_n v_n(t) \langle \vec{r} | \vec{r}'^n | \vec{r}' \rangle = \sum_n v_n(t) \vec{r}'^n \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle \\ &\equiv V(t, \vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') = V(t, \vec{r}) \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned} \quad (3.85)$$

wobei wir die Eigenwert-Gleichung für den Ortsoperator,

$$\hat{\vec{r}} | \vec{r}' \rangle = \vec{r}' | \vec{r}' \rangle,$$

und die Orthonormalität (3.15) von Ortszuständen benutzt haben.

Zur Auswertung des ersten Terms in Gl. (3.84) müssen wir noch einen vollständigen Satz von Impulszuständen, Gl. (3.19) einschieben,

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} | \vec{r}' \rangle &= \int d^3 \vec{p} \langle \vec{r} | \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r}' \rangle = \int d^3 \vec{p} \frac{\vec{p}^2}{2m} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \vec{r}' \rangle \\ &= \int d^3 \vec{p} \frac{\vec{p}^2}{2m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right], \end{aligned}$$

wobei wir Gl. (3.25) benutzt haben. Zur Auswertung des Impulsintegrals ersetzen wir $\vec{p} \equiv -i\hbar \vec{\nabla}_r$, da dies auf die nachfolgende Exponentialfunktion wirkend eine Identität darstellt. Dann können wir den Laplace-Operator aus dem Integral herausziehen und das Integral mit Hilfe der Orthonormalitätsrelation für ebene Wellen ausführen,

$$\langle \vec{r} | \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} | \vec{r}' \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right] \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}').$$

Man beachte, dass der Laplace-Operator formal auf die Delta-Funktion wirkt. Setzen wir dies sowie Gl. (3.85) in Gl. (3.84) ein, so erhalten wir

$$\langle \vec{r} | \hat{H}(t) | \vec{r}' \rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(t, \vec{r}) \right] \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.86)$$

Setzen wird dies in Gl. (3.83) ein, so können wir die Integration über $d^3\vec{r}'$ aufgrund der Delta-Funktion direkt ausführen und erhalten letztendlich die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung**,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(t, \vec{r}) \right] \psi(t, \vec{r}) . \quad (3.87)$$

Analog zur zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.82) für Zustände $|\psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ kann man auch eine Bewegungsgleichung für Zustände $\langle\psi(t)| \in \mathcal{H}^*$ aufstellen,

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi(t)| \equiv -i\hbar \langle\dot{\psi}(t)| = \langle\psi(t)| \hat{H}^\dagger(t) \equiv \langle\psi(t)| \hat{H}(t) , \quad (3.88)$$

da der Hamilton-Operator hermitesch ist. Aus den Glgen. (3.82) und (3.88) leiten wir eine Bewegungsgleichung für den Projektionsoperator $\hat{P}(\psi(t))$ auf den Zustand $|\psi(t)\rangle$ ab,

$$\begin{aligned} \dot{\hat{P}}(\psi(t)) &= \frac{d}{dt} \hat{P}(\psi(t)) = \frac{d}{dt} (|\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|) = |\dot{\psi}(t)\rangle\langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle\langle\dot{\psi}(t)| \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| + \frac{i}{\hbar} |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \hat{H}(t) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}(t) \hat{P}(\psi(t)) - \hat{P}(\psi(t)) \hat{H}(t) \right] \\ &\equiv -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}(t), \hat{P}(\psi(t)) \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{P}(\psi(t)), \hat{H}(t) \right] . \end{aligned} \quad (3.89)$$

Dies ist die sog. **von Neumannsche Differentialgleichung** für den Projektionsoperator $\hat{P}(\psi(t))$.

Die bisher betrachtete Art der Zeitentwicklung von Quantensystemen bezeichnet man als **Schrödinger-Bild**. Darin sind die **Zustände zeitabhängig**, während die **Operatoren**, abgesehen von einer möglichen **expliziten** Zeitabhängigkeit, **zeitunabhängig** sind,

$$\frac{d\hat{A}}{dt} \equiv \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} . \quad (3.90)$$

3.3.2 Zeitentwicklungsoperator

Wir wollen nun den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ explizit bestimmen. Dazu betrachten wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.82) und setzen die Definition (3.73) des Zeitentwicklungsoperators ein,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle .$$

Da der Anfangszustand $|\psi(t_0)\rangle$ beliebig war, muss dies für **jeden** Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ gelten. Wir können daher den Zustand weglassen und erhalten eine **Bewegungsgleichung für den Zeitentwicklungsoperator**,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) . \quad (3.91)$$

Falls $\hat{H}(t)$ nicht explizit von der Zeit abhängt, $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}$, kann der Anfangszeitpunkt t_0 keine Rolle spielen und der Zeitentwicklungsoperator darf lediglich von der **Differenz** $t - t_0$ abhängen. Dann läßt sich die Lösung der Bewegungsgleichung (3.91) sofort angeben:

$$\hat{U}(t, t_0) \equiv \hat{U}(t - t_0) \equiv \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t - t_0) \right] . \quad (3.92)$$

Falls \hat{H} jedoch explizit zeitabhängig ist, muss man anders vorgehen. Wir integrieren die Bewegungsgleichung (3.91) formal unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung (3.75),

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) .$$

11.6.2024

Unter dem Integral können wir diese formale Lösung erneut einsetzen. Iterieren wir diesen Prozess, so erhalten wir die sog. **von Neumann-Reihe**

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \hat{U}(t_2, t_0) \\ &= \dots = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0) , \end{aligned} \quad (3.93)$$

mit

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) \equiv \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) . \quad (3.94)$$

Hierbei ist zu beachten, dass für die Integrale eine sog. **Zeitordnung** besteht, $t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \geq t_0$. Wir definieren den sog. **Zeitordnungsoperator**

$$\hat{T} \left(\hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) \right) \equiv \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) , & t_1 \geq t_2 , \\ \hat{B}(t_2) \hat{A}(t_1) , & t_2 > t_1 , \end{cases} \quad (3.95)$$

d.h. für ein Produkt von Operatoren werden die einzelnen Operatoren durch den Zeitordnungsoperator so angeordnet, dass die zu früheren Zeiten gehörenden rechts von den zu späteren Zeiten gehörenden stehen. Mit anderen Worten, die zu früheren Zeiten gehörenden Operatoren werden **zuerst** auf die rechts von ihnen stehenden Zustände angewendet.

Betrachten wir nun das Doppelintegral im zweiten Term der von Neumann-Reihe (3.93). Das Integrationsvolumen ist in Abb. 3.5 (grüne Fläche, $t_1 \geq t_2$) veranschaulicht. Ganz offensichtlich deckt man das gleiche Integrationsvolumen ab, wenn man, anstelle zuerst über t_2 von t_0 bis t_1 (roter Streifen) und dann über t_1 von t_0 bis t (also über alle rote Streifen) zu integrieren, zuerst über t_1 von t_2 bis t (blauer Streifen) und dann über t_2 von t_0 bis t (also über alle blaue Streifen) integriert. Mathematisch kann man dies wie folgt ausdrücken,

$$\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) = \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_2}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \equiv \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) ,$$

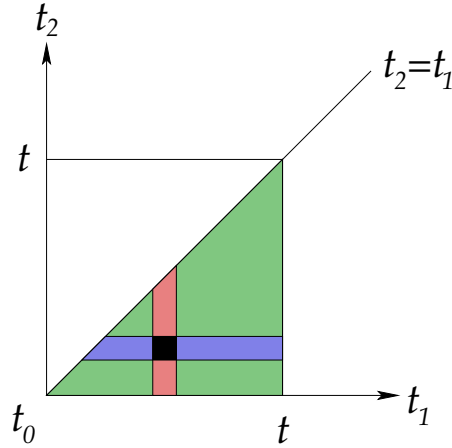


Abbildung 3.5: Zum Integrationsvolumen im zweiten Term der von Neumann-Reihe (3.93).

wobei wir im letzten Schritt nur die Benennung der Integrationsvariablen vertauscht haben, $t_1 \leftrightarrow t_2$. Das Doppelintegral im zweiten Term der von Neumann-Reihe läßt sich mit diesem Zwischenergebnis wie folgt umschreiben,

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t dt_1 dt_2 \left[\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \theta(t_1 - t_2) + \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) \theta(t_2 - t_1) \right] \end{aligned} \quad (3.96)$$

$$= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t dt_1 dt_2 \hat{T} \left(\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right), \quad (3.97)$$

wobei wir im vorletzten Schritt die Integrale durch Einführen von Theta-Funktionen, die die Integralgrenzen in der richtigen Art und Weise beschneiden, zusammengefaßt haben. Im letzten Schritt haben wir schließlich noch die Definition (3.95) des Zeitordnungsoperators ausgenutzt.

Das Ergebnis (3.97) für den zweiten Term der von Neumann-Reihe läßt sich auf alle Terme verallgemeinern. Wir erhalten damit einen alternativen Ausdruck für Gl. (3.94),

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n \hat{T} \left(\hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n) \right). \quad (3.98)$$

Ziehen wir den Zeitordnungsoperator vor das Integral, so erkennen wir, dass die von Neumann-Reihe (3.93) für den Zeitentwicklungsoperator nichts anderes ist als die zeitge-

ordnete Version der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion,

$$\begin{aligned}
 \hat{U}(t, t_0) &= \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0) \\
 &= \mathbb{1} + \hat{T} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n \hat{H}(t_1) \cdots \hat{H}(t_n) \\
 &\equiv \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right].
 \end{aligned} \tag{3.99}$$

Spezialfälle:

- (i) Der Hamilton-Operator zu verschiedenen Zeiten vertauscht miteinander

$$\left[\hat{H}(t), \hat{H}(t') \right] = 0 \quad \forall t, t'.$$

In diesem Fall spielt die Zeitordnung keine Rolle, wir können den entsprechenden Operator einfach weglassen,

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(t') \right].$$

- (ii) Für ein abgeschlossenes, konservatives System ist der Hamilton-Operator zeitunabhängig, $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}$, bzw. $\partial \hat{H} / \partial t \equiv 0$. Dann ist das Zeitintegral im Exponenten trivial ausführbar,

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t - t_0) \right] \equiv \hat{U}(t - t_0),$$

im Einklang mit Gl. (3.92). In diesem Fall ist die Entwicklung der **Eigenzustände** $|E_n\rangle$ des Hamilton-Operators,

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

mit der Zeit sehr einfach:

$$|E_n(t)\rangle = \hat{U}(t - t_0) |E_n\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t - t_0) \right] |E_n\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E_n (t - t_0) \right] |E_n\rangle. \tag{3.100}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein System, welches zu einem Zeitpunkt t_0 im Zustand $|E_n(t_0)\rangle \equiv |E_n\rangle$ war, zu einem späteren Zeitpunkt $t > t_0$ immer noch in diesem Zustand ist, lautet gemäß Axiom (v) der Quantenmechanik

$$\begin{aligned}
 w(E_n|E_n(t)) &= |\langle E_n | E_n(t) \rangle|^2 = |\langle E_n | e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} | E_n \rangle|^2 \\
 &= |e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} \langle E_n | E_n \rangle|^2 = |\langle E_n | E_n \rangle|^2 \equiv 1,
 \end{aligned}$$

d.h. das System bleibt auch für spätere Zeiten mit Sicherheit in diesem Eigenzustand. Mit anderen Worten, Eigenzustände des (zeitunabhängigen) Hamilton-Operators sind **stationär**.

Für **beliebige** Zustände

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \sum_n |E_n\rangle \langle E_n | \psi(t_0)\rangle \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |E_n\rangle \langle E_n | \psi(t_0)\rangle \end{aligned}$$

gilt dies nicht mehr. Die Wahrscheinlichkeit, dass das System zum Zeitpunkt $t > t_0$ immer noch im Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ ist, lautet

$$\begin{aligned} w(\psi(t_0)|\psi(t)) &= |\langle \psi(t_0) | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} \langle \psi(t_0) | E_n \rangle \langle E_n | \psi(t_0) \rangle \right|^2 = \left| \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t_0)} |\langle E_n | \psi(t_0) \rangle|^2 \right|^2 \\ &\leq \left| \sum_n |\langle E_n | \psi(t_0) \rangle|^2 \right|^2 = \left| \sum_n \langle \psi(t_0) | E_n \rangle \langle E_n | \psi(t_0) \rangle \right|^2 = |\langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle|^2 = 1, \end{aligned}$$

also $w(\psi(t_0)|\psi(t)) \leq 1$; die Wahrscheinlichkeit, dass das System im ursprünglichen Zustand verbleibt, ist kleiner oder gleich Eins.

3.3.3 Heisenberg-Bild

Im **Heisenberg-Bild** sind die Zustände stets **stationär**,

$$|\psi_H(t)\rangle \equiv |\psi_H\rangle \quad \forall t. \quad (3.101)$$

Um sie festzulegen, vereinbaren wir, dass ein Heisenberg-Zustand $|\psi_H\rangle$ zum Zeitpunkt $t = t_0$ mit dem Schrödinger-Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ übereinstimmen soll,

$$|\psi_H\rangle \equiv |\psi(t_0)\rangle. \quad (3.102)$$

Die Bewegungsgleichung für Heisenberg-Zustände ist trivial,

$$|\dot{\psi}_H\rangle = \frac{d}{dt} |\psi_H\rangle = 0. \quad (3.103)$$

Gleichung (3.73) für Schrödinger-Zustände kann man mit Gl. (3.102) auch schreiben als

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_H\rangle,$$

und damit gilt

$$|\psi_H\rangle = \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^{-1} |\psi(t)\rangle = \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger |\psi(t)\rangle = \hat{U}(t_0, t) |\psi(t)\rangle, \quad (3.104)$$

wobei wir Gl. (3.77) ausgenutzt haben. Für Erwartungswerte eines Operators \hat{A} gilt dann

$$\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi_H | \hat{U}(t_0, t) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi_H \rangle \equiv \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle, \quad (3.105)$$

wobei wir den **Heisenberg-Operator**

$$\hat{A}_H(t) \equiv \hat{U}(t_0, t) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) = \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) = \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^{-1} \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \quad (3.106)$$

definiert haben. Der Heisenberg-Operator ist **zeitabhängig**, während die Heisenberg-Zustände zeitunabhängig sind. Die Umkehrung von Gl. (3.106) lautet

$$\hat{A} = \hat{U}(t, t_0) \hat{A}_H(t) \hat{U}(t_0, t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{A}_H(t) \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^\dagger = \hat{U}(t, t_0) \hat{A}_H(t) \left[\hat{U}(t, t_0) \right]^{-1} .$$

Physikalische Observable sind im Heisenberg-Bild die gleichen wie im Schrödinger-Bild. Für Erwartungswerte, Gl. (3.105), ist dies klar, denn der Heisenberg-Operator (3.106) ist genau so definiert worden, dass er denselben Erwartungswert wie der entsprechende Schrödinger-Operator hat. Es gilt aber auch für beliebige Skalarprodukte

$$\langle \psi_H | \varphi_H \rangle = \langle \psi(t) | \hat{U}(t, t_0) \hat{U}(t_0, t) | \varphi(t) \rangle = \langle \psi(t) | \varphi(t) \rangle ,$$

wobei wir Gl. (3.77) benutzt haben. Auch Vertauschungsrelationen (d.h. Kommutatoren) behalten formal ihre Gestalt (wir unterdrücken der Einfachheit halber die Zeitargumente von $\hat{U}(t, t_0)$):

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

wobei $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{C}$ der Kommutator im Schrödinger-Bild ist.

Heisenberg-Operatoren genügen einer **Bewegungsgleichung**, die wir aus der Definition (3.106) ableiten können. Unter Berücksichtigung der Glgen. (3.90) und (3.91) erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \left(\frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger \right) \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \left(\frac{d}{dt} \hat{A} \right) \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \left(\frac{d}{dt} \hat{U} \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) \hat{U} - \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H} \hat{U} \\ &= \hat{U}^\dagger \left\{ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\} \hat{U} \equiv \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_H, \hat{A}_H] + \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} , \end{aligned} \quad (3.107)$$

wobei

$$\frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} \equiv \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}$$

die **Definition** der partiellen Zeitableitung des Heisenberg-Operators darstellt. Gleichung (3.107) läßt sich noch ein wenig umformen,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} . \quad (3.108)$$

Dies ist die sog. **Heisenbergsche Bewegungsgleichung** für den Heisenberg-Operator $\hat{A}_H(t)$.

Spezialfall: $\partial\hat{H}/\partial t = 0$, also $\hat{U}(t, t_0) = \exp[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t - t_0)]$. Dann verschwindet der Kommutator $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$ und der Hamilton-Operator im Heisenberg-Bild ist identisch mit dem im Schrödinger-Bild, $\hat{H}_H \equiv \hat{H}$. Für einen Heisenberg-Operator gilt

$$\hat{A}_H(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t - t_0)\right] \hat{A} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t - t_0)\right] .$$

Erhaltungsgrößen im Heisenberg-Bild sind Operatoren \hat{C}_H , die zeitlich konstant sind, also für die gilt

$$[\hat{C}_H, \hat{H}_H] = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial\hat{C}_H}{\partial t} = 0 ,$$

so dass $d\hat{C}_H/dt \equiv 0$, also $\hat{C}_H(t) \equiv \hat{C}_H$.

3.3.4 Wechselwirkungsbild

Das **Wechselwirkungs-** oder **Dirac-Bild** nimmt eine Zwischenstellung zwischen Schrödinger- und Heisenberg-Bild ein, indem sowohl Zustände wie auch Operatoren zeitabhängig sind. Es ist besonders geeignet für Systeme, bei denen der Hamilton-Operator in der Form

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_I(t) \tag{3.109}$$

geschrieben werden kann. Hierbei stellt \hat{H}_0 den **zeitunabhängigen** Hamilton-Operator des ungestörten Systems (meist der eines **freien, nicht wechselwirkenden** Systems) und $\hat{H}_I(t)$ eine (kleine) **zeitabhängige** Störung dar, die für $t \rightarrow \pm\infty$ verschwinden soll (und, wenn \hat{H}_0 den wechselwirkungsfreien Anteil des Systems repräsentiert, den Wechselwirkungsanteil enthält).

Die Idee, die dem Wechselwirkungsbild zugrunde liegt ist die, dass sich **Operatoren** wie im Heisenberg-Bild, allerdings unter dem Einfluß von \hat{H}_0 , verändern, während sich **Zustände** wie im Schrödinger-Bild, allerdings unter dem Einfluß von $\hat{H}_I(t)$, verändern. Wir führen diese Idee im folgenden mathematisch weiter aus.

Zunächst wird vereinbart, dass zum Zeitpunkt t_0 die Zustände in allen Bildern übereinstimmen,

$$|\psi_D(t_0)\rangle = |\psi_H\rangle = |\psi(t_0)\rangle . \tag{3.110}$$

Der Zustand im Wechselwirkungsbild soll sich dann gemäß

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}_D(t, t') |\psi_D(t')\rangle \tag{3.111}$$

in der Zeit weiterentwickeln, wobei $\hat{U}_D(t, t')$ der Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild ist. Andererseits soll der Zustand $|\psi_D(t)\rangle$ zu jedem Zeitpunkt t mit demjenigen im Schrödinger-Bild über die Relation

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}_0(t_0, t) |\psi(t)\rangle \tag{3.112}$$

zusammenhängen, wobei

$$\hat{U}_0(t, t_0) \equiv \hat{U}_0(t - t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(t - t_0)\right] \tag{3.113}$$

der mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_0 des ungestörten Systems berechnete Zeitentwicklungsoperator ist. Diese Forderung können wir nun benutzen, um $\hat{U}_D(t, t')$ zu bestimmen. Wir schreiben unter Benutzung von Glgen. (3.73) (für $t_0 \equiv t'$) und (3.112) (für $t = t'$)

$$\begin{aligned} |\psi_D(t)\rangle &= \hat{U}_0(t_0, t) |\psi(t)\rangle = \hat{U}_0(t_0, t) \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle \\ &= \hat{U}_0(t_0, t) \hat{U}(t, t') \left[\hat{U}_0(t_0, t') \right]^{-1} |\psi_D(t')\rangle \\ &\equiv \hat{U}_0(t_0, t) \hat{U}(t, t') \hat{U}_0(t', t_0) |\psi_D(t')\rangle . \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit Gl. (3.111) ergibt sich die explizite Form von $\hat{U}_D(t, t')$,

$$\hat{U}_D(t, t') = \hat{U}_0(t_0, t) \hat{U}(t, t') \hat{U}_0(t', t_0) . \quad (3.114)$$

Für ein ungestörtes (oder wechselwirkungsfreies) System ist $\hat{H} \equiv \hat{H}_0$ und $\hat{U}(t, t') \equiv \hat{U}_0(t, t')$, so dass

$$\hat{U}_D(t, t') = \hat{U}_0(t_0, t) \hat{U}_0(t, t') \hat{U}_0(t', t_0) \equiv \mathbb{1} ,$$

d.h. die Zustände sind nach Gl. (3.111) stationär (zeitunabhängig); das Wechselwirkungsbild stimmt mit dem Heisenberg-Bild überein.

Da physikalische Observable nicht vom jeweils gewählten Bild abhängen dürfen, müssen wir z.B. für den Erwartungswert eines Operators fordern

$$\begin{aligned} \langle \psi_D(t) | \hat{A}_D(t) | \psi_D(t) \rangle &= \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \equiv \langle \psi_D(t) | \left[\hat{U}_0(t, t_0) \right]^\dagger \hat{A} \hat{U}_0(t, t_0) | \psi_D(t) \rangle \\ &= \langle \psi_D(t) | \hat{U}_0(t_0, t) \hat{A} \left[\hat{U}_0(t_0, t) \right]^\dagger | \psi_D(t) \rangle , \end{aligned}$$

wobei wir in der ersten Zeile die von links mit $\hat{U}(t, t_0)$ multiplizierte Gl. (3.112) benutzt haben. Durch Vergleich der linken und rechten Seite lesen wir den Zusammenhang zwischen Operatoren im Wechselwirkungs- und Schrödinger-Bild ab,

$$\hat{A}_D(t) = \hat{U}_0(t_0, t) \hat{A} \left[\hat{U}_0(t_0, t) \right]^\dagger \equiv \exp \left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t - t_0) \right] \hat{A} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t - t_0) \right] . \quad (3.115)$$

Durch Differenzieren nach der Zeit leiten wir ganz analog wie in Gl. (3.107) die Bewegungsgleichung für Operatoren im Wechselwirkungsbild ab,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_D(t) = [\hat{A}_D(t), \hat{H}_0] + i\hbar \frac{\partial \hat{A}_D(t)}{\partial t} , \quad (3.116)$$

wobei die partielle Zeitableitung als

$$\frac{\partial \hat{A}_D(t)}{\partial t} \equiv \exp \left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t - t_0) \right] \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 (t - t_0) \right]$$

definiert ist. Man beachte, dass der Kommutator in Gl. (3.116) im Gegensatz zur Heisenbergschen Bewegungsgleichung (3.108) den **ungestörten** Hamilton-Operator und nicht den vollen enthält.

Aus Gl. (3.112) läßt sich per Differentiation nach der Zeit die Bewegungsgleichung für Zustände im Wechselwirkungsbild herleiten. Wir bemerken zunächst, dass die Zeitableitung von Gl. (3.113) und ihr hermitesch konjugiertes

$$\frac{d}{dt} \hat{U}_0(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{U}_0(t, t_0), \quad \frac{d}{dt} [\hat{U}_0(t, t_0)]^\dagger = \frac{i}{\hbar} [\hat{U}_0(t, t_0)]^\dagger \hat{H}_0 \equiv \frac{i}{\hbar} \hat{U}_0(t_0, t) \hat{H}_0,$$

lauten. Mit diesen Ergebnissen und mit Gl. (3.82) berechnen wir nun die Zeitableitung von Gl. (3.112):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\psi_D(t)\rangle &= \left\{ \frac{d}{dt} \hat{U}_0(t_0, t) \right\} |\psi(t)\rangle + \hat{U}_0(t_0, t) \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \\ &= \left\{ \frac{d}{dt} [\hat{U}_0(t, t_0)]^\dagger \right\} |\psi(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{U}_0(t_0, t) \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{U}_0(t_0, t) \hat{H}_0 |\psi(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{U}_0(t_0, t) [\hat{H}_0 + \hat{H}_I(t)] |\psi(t)\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{U}_0(t_0, t) \hat{H}_I(t) [\hat{U}_0(t_0, t)]^\dagger |\psi_D(t)\rangle \equiv -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{I,D}(t) |\psi_D(t)\rangle, \end{aligned}$$

wobei wir im vorletzten Schritt Gl. (3.112) und im letzten die Definition des Wechselwirkungsbild-Operators $\hat{H}_{I,D}(t)$ benutzt haben, vgl. Gl. (3.115). Multiplizieren wir das Resultat noch mit $i\hbar$, so erhalten wir die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für Zustände im Wechselwirkungsbild**,

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_D(t)\rangle \equiv i\hbar |\dot{\psi}_D(t)\rangle = \hat{H}_{I,D}(t) |\psi_D(t)\rangle. \quad (3.117)$$

Man beachte, dass lediglich der Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators auf der rechten Seite auftaucht. Mit dieser Gleichung und ihrem Analogon im dualen Hilbert-Raum,

$$-i\hbar \langle \dot{\psi}_D(t) | = \langle \psi_D(t) | \hat{H}_{I,D}(t),$$

leiten wir analog zu Gl. (3.89) die von Neumannsche Bewegungsgleichung für den Projektionsoperator im Wechselwirkungsbild her,

$$\frac{d}{dt} \hat{P}(\psi_D(t)) = \frac{i}{\hbar} [\hat{P}(\psi_D(t)), \hat{H}_{I,D}(t)]. \quad (3.118)$$

Zum Schluß leiten wir noch aus Gl. (3.117) unter Benutzung der Zeitentwicklung (3.111) für Zustände im Wechselwirkungsbild die Bewegungsgleichung für $\hat{U}_D(t, t_0)$ ab,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_D(t, t_0) = \hat{H}_{I,D}(t) \hat{U}_D(t, t_0). \quad (3.119)$$

Diese Gleichung kann man formal integrieren und so, ganz analog zur Diskussion in Abschnitt 3.3.2, einen expliziten Ausdruck für den Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild herleiten,

$$\hat{U}_D(t, t_0) = \hat{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}_{I,D}(t') \right]. \quad (3.120)$$

3.3.5 Ehrenfestsches Theorem

Das **Ehrenfestsche Theorem** besagt, dass die Zeitentwicklung der **quantenmechanischen Erwartungswerte von Operatoren** identisch mit den **klassischen Bewegungsgleichungen** für die den Operatoren entsprechenden **Observablen** ist. Dies ist besonders einfach im Heisenberg-Bild einzusehen, gilt aber auch im Schrödinger- und Wechselwirkungsbild (was wir hier aber nicht beweisen wollen). Im Heisenberg-Bild gilt für einen beliebigen Operator $\hat{A}_H(t)$ die Bewegungsgleichung (3.108). Wir nehmen den Erwartungswert dieser Gleichung in einem beliebigen Zustand $|\psi_H\rangle$.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | [\hat{A}_H, \hat{H}_H] | \psi_H \rangle + i\hbar \langle \psi_H | \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} | \psi_H \rangle. \quad (3.121)$$

Hier haben wir auf der linken Seite ausgenutzt, dass Heisenberg-Zustände zeitunabhängig sind, also unter die Zeitdifferentiation gezogen werden dürfen. Wir zeigen nun, dass diese Bewegungsgleichung für die Wahl $\hat{A} \equiv \hat{q}$ und $\hat{A} \equiv \hat{p}$ auf die kanonischen Gleichungen der klassischen Hamilton-Mechanik führt. Zunächst sind weder \hat{q} noch \hat{p} explizit von der Zeit abhängig, $\partial \hat{q}_H / \partial t = \partial \hat{p}_H / \partial t \equiv 0$, so dass

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{q}_H(t) | \psi_H \rangle &\equiv i\hbar \langle \dot{\hat{q}} \rangle = \langle \psi_H | [\hat{q}_H, \hat{H}_H] | \psi_H \rangle \equiv \langle [\hat{q}, \hat{H}] \rangle, \\ i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{p}_H(t) | \psi_H \rangle &\equiv i\hbar \langle \dot{\hat{p}} \rangle = \langle \psi_H | [\hat{p}_H, \hat{H}_H] | \psi_H \rangle \equiv \langle [\hat{p}, \hat{H}] \rangle, \end{aligned} \quad (3.122)$$

Da Erwartungswerte vom Zeitentwicklungsbild unabhängig sind, haben wir den Index "H" unterdrückt. Desweiteren gilt aufgrund von Übungsaufgabe 7.3.1 und 7.3.2

$$\begin{aligned} [\hat{p}, \hat{H}] &\equiv [\hat{p}, V(\hat{q})] = -i\hbar \frac{dV(\hat{q})}{d\hat{q}}, \\ [\hat{q}, \hat{H}] &\equiv \frac{1}{2m} [\hat{q}, \hat{p}^2] = \frac{i\hbar}{2m} \frac{d\hat{p}^2}{d\hat{p}} = i\hbar \frac{\hat{p}}{m}, \end{aligned}$$

so dass die Bewegungsgleichungen (3.122) lauten

$$\begin{aligned} i\hbar \langle \dot{\hat{q}} \rangle &= i\hbar \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \implies \langle \dot{\hat{q}} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}, \\ i\hbar \langle \dot{\hat{p}} \rangle &= -i\hbar \left\langle \frac{dV(\hat{q})}{d\hat{q}} \right\rangle \implies \langle \dot{\hat{p}} \rangle = - \left\langle \frac{dV(\hat{q})}{d\hat{q}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.123)$$

Dies sind in der Tat die kanonischen (Hamiltonschen) Bewegungsgleichungen für $q \equiv \langle \hat{q} \rangle$ und $p \equiv \langle \hat{p} \rangle$.

14.6.2024

3.3.6 Energie-Zeit-Unbestimmtheitsrelation

In diesem Abschnitt leiten wir die Unbestimmtheitsrelation für Energie und Zeit her,

$$\Delta E_\psi \Delta t_\psi \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.124)$$

Zunächst bemerken wir, dass Energie und Zeit die richtige Kombination von Variablen ist, da das Produkt die Dimension Wirkung haben muss.

Aus der Diskussion des vorangegangenen Abschnitts wird allerdings klar, dass die Zeit eine besondere Rolle spielt: man kann ihr nicht einfach wie Ort oder Impuls einen Operator zuweisen, dessen Erwartungswert man berechnet. Vielmehr spielt Zeit die Rolle eines Parameters in der dynamischen Entwicklung von Quantensystemen. Dennoch ist es möglich, eine Unbestimmtheitsrelation der Form (3.124) abzuleiten. Dazu nehmen wir zunächst an, dass der Hamilton-Operator $\hat{H}(t)$ nicht explizit zeitabhängig ist, $\hat{H}(t) \equiv \hat{H}$. Für irgendeine andere, ebenfalls nicht explizit zeitabhängige physikalische Observable A , der ein Operator $\hat{A}(t) \equiv \hat{A}$ zugeordnet wird, gilt dann die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation (3.72),

$$\Delta E_\psi \Delta A_\psi \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi | i [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle \right| ,$$

wobei

$$\Delta E_\psi^2 \equiv \langle \psi | \hat{H}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

die Schwankungsbreite der Energie im Zustand $|\psi\rangle$ ist. Für einen nicht explizit zeitabhängigen Operator \hat{A} gilt aber auch das Ehrenfestsche Theorem (3.121) in der Form (wir erinnern uns, dass dieses Theorem unabhängig vom gewählten Bild ist, deshalb lassen wir die Indizes an Zuständen und Operatoren weg)

$$\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | -i [\hat{A}, \hat{H}] | \psi \rangle .$$

Daher können wir die Heisenbergsche Unschärferelation auch wie folgt schreiben,

$$\Delta E_\psi \Delta A_\psi \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \right| \equiv \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| . \quad (3.125)$$

Man kann nun die Zeitspanne Δt_ψ definieren, in der sich $\langle A \rangle$ gerade um ΔA_ψ ändert,

$$\frac{\Delta A_\psi}{\Delta t_\psi} \equiv \left| \frac{d}{dt} \langle A \rangle \right| ,$$

bzw.

$$\Delta t_\psi \equiv \frac{\Delta A_\psi}{|d\langle A \rangle/dt|} .$$

Eingesetzt in Gl. (3.125) erhalten wir die Energie-Zeit-Unbestimmtheitsrelation (3.124).

4 Einfache Modellsysteme

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit einfachen quantenmechanischen Modellsystemen. Wir beschränken uns auf Probleme in **einer Raumdimension**. Dies vereinfacht nicht nur die Behandlung erheblich, es wird sich auch herausstellen, dass viele mehrdimensionale Probleme auf eindimensionale zurückgeführt werden können. Insofern ist die Behandlung eindimensionaler quantenmechanischer Systeme nicht nur aus pädagogischen, sondern auch aus praktischen Erwägungen heraus äußerst wertvoll.

Wir werden zunächst einige allgemeinere Tatsachen erläutern, bevor wir uns einem konkreten Problem, dem **Potentialwall**, zuwenden. Dieser bildet das Paradebeispiel zur Erklärung des quantenmechanischen **Tunneleffekts**. Zum Abschluß des Kapitels behandeln wir noch eines der wichtigsten quantenmechanischen Systeme überhaupt, den **quantenmechanischen harmonischen Oszillator**. Dessen Verständnis ist insbesondere für die Erweiterung der Quantenmechanik zur **Quantenfeldtheorie** unerlässlich.

4.1 Eindimensionale Potentialprobleme

4.1.1 Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

Wir beschränken uns auf eindimensionale Systeme mit einem nicht explizit zeitabhängigen Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H} = H(\hat{q}, \hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) . \quad (4.1)$$

Wir suchen nach Lösungen der **zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung** in **Ortsdarstellung**,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, q) = \hat{H} \psi(t, q) = H(\hat{p}, q) \psi(t, q) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + V(q) \right] \psi(t, q) . \quad (4.2)$$

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion spalten wir mit einem **Separationsansatz** ab,

$$\psi(t, q) = \xi(t) \varphi(q) .$$

Eingesetzt in die Schrödinger-Gleichung (4.2) und nach Division durch $\psi(t, q)$ erhalten wir

$$i\hbar \frac{1}{\xi(t)} \frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(q)} H(\hat{p}, q) \varphi(q) .$$

Da die linke Seite nur von der Zeit und die rechte nur vom Ort abhängen, können sie nur dann identisch sein, wenn sie gleich einer Konstanten sind, die wir E nennen,

$$i\hbar \frac{d\xi(t)}{dt} = E \xi(t) , \quad (4.3)$$

$$H(\hat{p}, q) \varphi(q) = E \varphi(q) . \quad (4.4)$$

Die zweite Gleichung ist eine **Eigenwert-Gleichung** für den Hamilton-Operator mit E als Eigenwert. Der Hamilton-Operator ist ein hermitescher Operator, dessen **reelle** Eigenwerte der **Gesamtenergie** des Systems entsprechen. Die erste Gleichung (4.3) hat die einfache Lösung

$$\xi(t) \sim \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right),$$

wobei die Proportionalitätskonstante unerheblich ist, weil wir sie in die Lösung der zweiten Gleichung (4.4) einbeziehen können, wenn wir die Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung (4.2) in der Form

$$\psi(t, q) = \varphi(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (4.5)$$

schreiben. Es verbleibt, das Eigenwertproblem (4.4) zu lösen. Mit der Definition

$$k^2(q) = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(q)] \quad (4.6)$$

läßt sich Gl. (4.4) schreiben als

$$\varphi''(q) + k^2(q) \varphi(q) = 0. \quad (4.7)$$

Bemerkungen:

- (i) Für $V(q) \in \mathbb{R}$ ist auch $\varphi(q)$ reell.

Dies erkennt man daran, dass für $E, V(q) \in \mathbb{R}$ auch $\varphi^*(q)$ eine Lösung der Differentialgleichung (4.7) ist. Also kann man anstelle der komplexen Lösungen $\varphi(q)$ und $\varphi^*(q)$ auch die rein reellen Linearkombinationen $\varphi(q) + \varphi^*(q)$ und $-i[\varphi(q) - \varphi^*(q)]$ betrachten. O.B.d.A. kann man dann $\varphi(q)$ auch stets als reell voraussetzen.

- (ii) $\varphi(q) < \infty \quad \forall q \in \mathbb{R}$.

Dies ist aufgrund der Quadratintegrabilität von $\varphi(q)$ erforderlich. Ansonsten versagt die statistische Interpretation des Betragsquadrats $|\varphi(q)|^2 \equiv \varphi^2(q)$ der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte.

- (iii) $\varphi'(q)$ ist **stetig** und $\varphi(q)$ ist **stetig differenzierbar** $\forall q \in \mathbb{R}$.

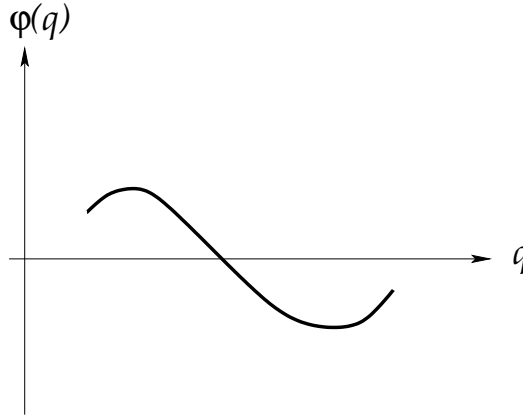
In der Regel weist $V(q)$ höchstens endliche Sprünge auf oder ist sogar stetig. Daher ist aufgrund von Gl. (4.6) auch $k^2(q)$ stetig oder weist endliche Sprünge auf. Da die Wellenfunktion $\varphi(q)$ nach (ii) endlich ist, kann sie ebenfalls höchstens endliche Sprünge aufweisen. Also weist auch das Produkt $k^2(q) \varphi(q)$ höchstens endliche Sprünge auf, bzw. nach Gl. (4.7) auch die zweite Ableitung der Wellenfunktion,

$$\varphi''(q) = -k^2(q) \varphi(q). \quad (4.8)$$

Dann muss aber ihre erste Ableitung $\varphi'(q)$ **stetig** sein, und die Wellenfunktion $\varphi(q)$ selbst sogar **stetig differenzierbar**.

(iv) **Klassisch erlaubte Bereiche, $E > V(q)$:**

Klassisch kann die kinetische Energie nicht negativ sein, also ist $E = T + V(q) > V(q)$. In klassisch erlaubten Bereichen ist dann $k^2(q) > 0$. Aufgrund von Gl. (4.8) haben $\varphi''(q)$ und $\varphi(q)$ **unterschiedliche** Vorzeichen. Damit ist die **Krümmung** von $\varphi(q)$ in Bereichen, wo $\varphi(q)$ **positiv** ist, **konkav**, und in Bereichen, wo $\varphi(q)$ **negativ** ist, ist sie **konvex**. In jedem Fall ist also der Funktionsverlauf von $\varphi(q)$ stets **zur q -Achse hin** gekrümmt, vgl. Abb. 4.1.

Abbildung 4.1: Qualitativer Verlauf von $\varphi(q)$ für $k^2(q) > 0$.

Nulldurchgänge der Wellenfunktion, $\varphi(q) = 0$, stellen wegen Gl. (4.8) **Wendepunkte**, $\varphi''(q) = 0$, dar. Am qualitativen Funktionsverlauf erkennt man, dass die Wellenfunktion in klassisch erlaubten Bereichen **oszillatorisches Verhalten** zeigt. Dies wird besonders deutlich, wenn das Potential dort einen **konstanten Wert** annimmt, $V(q) \equiv V_0 = \text{const.}$. Dann lautet die (komplexe) Lösung von Gl. (4.7) nämlich

$$\varphi(q) = A_+ e^{i k_0 q} + A_- e^{-i k_0 q} ,$$

mit

$$k_0 \equiv \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)} .$$

Die Konstanten A_{\pm} sind noch an die Randbedingungen sowie an die Bedingung, dass $\varphi(q) \in \mathbb{R}$, anzupassen.

(v) **Klassische Umkehrpunkte, $E = V(q^*)$:**

Aufgrund von Gl. (4.6) ist $k^2(q^*) \equiv 0$, d.h. wegen Gl. (4.8) hat die Wellenfunktion einen **Wendepunkt**, der aber nicht notwendigerweise auf der q -Achse liegen muss, $\varphi(q^*) \neq 0$.

(vi) **Klassisch verbotene Bereiche, $E < V(q)$:**

Hier ist $k^2(q) < 0$, d.h. aufgrund von Gl. (4.8) haben $\varphi''(q)$ und $\varphi(q)$ stets **das-selbe** Vorzeichen. Für Bereiche, in denen $\varphi(q)$ **positiv** ist, ist also die Krümmung

konvex, und für Bereiche, in denen $\varphi(q)$ **negativ** ist, ist die Krümmung **konkav**. Die Wellenfunktion wird also stets **von** der q -Achse **weg** gekrümmt, vgl. Abb. 4.2. Nulldurchgänge stellen wie in (iv) Wendepunkte des Funktionsverlaufs dar.

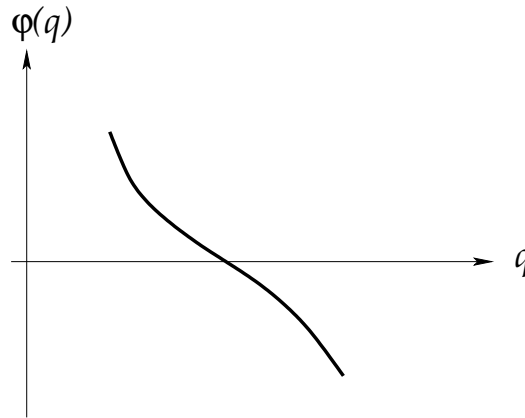


Abbildung 4.2: Qualitativer Verlauf von $\varphi(q)$ für $k^2(q) < 0$.

Betrachten wir nun einmal eine typische Situation beim Wechsel von einem klassisch erlaubten zu einem klassisch verbotenen Bereich an einem klassischen Umkehrpunkt $q^* > 0$, vgl. Abb. 4.3. Im klassisch erlaubten Bereich $q < q^*$ oszilliert die Wellen-

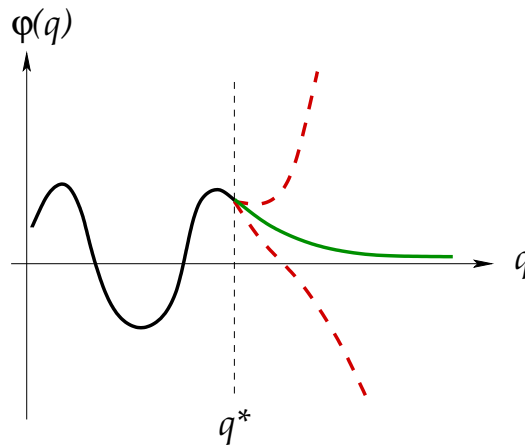


Abbildung 4.3: Qualitativer Verlauf von $\varphi(q)$ beim Wechsel vom klassisch erlaubten zum klassisch verbotenen Bereich.

funktion. Am klassischen Umkehrpunkt $q = q^*$ hat sie einen Wendepunkt. Falls die Krümmung im klassisch verbotenen Bereich $q > q^*$ zu groß ist, divergiert die Wellenfunktion, $\varphi(q) \rightarrow +\infty$ für $q \rightarrow \infty$. Falls die Krümmung dagegen zu klein ist, so divergiert sie nach einem erneuten Nulldurchgang (bei dem die Krümmung ihr Vorzeichen wechselt) gegen $\varphi(q) \rightarrow -\infty$ für $q \rightarrow \infty$. Beide Situationen sind aufgrund der Beschränktheit der Wellenfunktion, Eigenschaft (ii), nicht akzeptabel.

Es bleibt nur die Möglichkeit, dass die Wellenfunktion für $q \rightarrow \infty$ gegen Null strebt, $\varphi(q) \rightarrow 0$. Mathematisch können wir dieses qualitative Verhalten einfach darstellen, wenn wir annehmen, dass im klassisch verbotenen Bereich $V = V_0 = \text{const.}$ ist, so dass wir die Lösung von Gl. (4.7) in der Form

$$\varphi(q) = B_+ e^{\kappa_0 q} + B_- e^{-\kappa_0 q},$$

mit

$$\kappa_0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$$

angeben können. Für $q \rightarrow \infty$ erhalten wir beschränkte Lösungen, wenn wir $B_+ = 0$ setzen. Dann fällt $\varphi(q)$ für $q \rightarrow \infty$ exponentiell gegen null. Typisch für das Verhalten der Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich ist also ein **exponentieller Zerfall**.

4.1.2 Wronski-Determinante

Wir nehmen an, dass das Potential $V(q)$ nach unten beschränkt ist und dass es höchstens endliche Diskontinuitäten aufweist. Seien $\varphi_1(q)$ und $\varphi_2(q)$ zwei reelle Lösungen der Schrödinger-Gleichung (4.4) bzw. (4.7) zu den Energien E_1 und E_2 ,

$$\varphi_i''(q) + k_i^2(q) \varphi_i(q) = 0, \quad k_i^2(q) = \frac{2m}{\hbar^2} [E_i - V(q)], \quad i = 1, 2.$$

Multiplizieren wir die Gleichung für $i = 1$ mit $\varphi_2(q)$ und die für $i = 2$ mit $\varphi_1(q)$ und bilden die Differenz, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \varphi_1''(q) \varphi_2(q) - \varphi_2''(q) \varphi_1(q) &= [k_2^2(q) - k_1^2(q)] \varphi_1(q) \varphi_2(q) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_2 - E_1) \varphi_1(q) \varphi_2(q). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Wir integrieren über q von q_0 bis q_1 und führen auf der linken Seite eine partielle Integration durch,

$$\begin{aligned} \int_{q_0}^{q_1} dq [\varphi_1''(q) \varphi_2(q) - \varphi_2''(q) \varphi_1(q)] &= [\varphi_1'(q) \varphi_2(q) - \varphi_2'(q) \varphi_1(q)]_{q_0}^{q_1} \\ &\quad - \int_{q_0}^{q_1} dq [\varphi_1'(q) \varphi_2'(q) - \varphi_2'(q) \varphi_1'(q)] \\ &\equiv [\varphi_1'(q) \varphi_2(q) - \varphi_2'(q) \varphi_1(q)]_{q_0}^{q_1} \\ &\equiv W(\varphi_1, \varphi_2; q_1) - W(\varphi_1, \varphi_2; q_0), \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die **Wronski-Determinante**

$$W(\varphi_1, \varphi_2; q) \equiv \begin{vmatrix} \varphi_1(q) & \varphi_2(q) \\ \varphi_1'(q) & \varphi_2'(q) \end{vmatrix} = \varphi_1(q) \varphi_2'(q) - \varphi_2(q) \varphi_1'(q) \quad (4.10)$$

eingeführt haben. Dann folgt aus Gl. (4.9)

$$W(\varphi_1, \varphi_2; q_1) - W(\varphi_1, \varphi_2; q_0) = \frac{2m}{\hbar^2} (E_1 - E_2) \int_{q_0}^{q_1} dq \varphi_1(q) \varphi_2(q). \quad (4.11)$$

Diese Relation läßt sich oft heranziehen, um Aussagen über das Eigenwertspektrum von \hat{H} zu machen. Eine wichtige Folgerung wollen wir schon hier beweisen:

18.6.2024

Satz: Die Eigenwerte des eindimensionalen Hamilton-Operators (4.1) sind nicht entartet.

Beweis: Wir führen den Beweis als **Widerspruchsbeweis**, nehmen also an, dass Entartung vorliegt. Es seien also $\varphi_1(q)$ und $\varphi_2(q)$ zwei **unterschiedliche** Eigenfunktionen zum **gleichen** Eigenwert $E_1 = E_2 \equiv E$. Dann folgt aus Gl. (4.11)

$$W(\varphi_1, \varphi_2; q_1) = W(\varphi_1, \varphi_2; q_0) .$$

Da q_1 und q_0 beliebig waren, muss die Wronski-Determinante also **überall** konstant sein,

$$W(\varphi_1, \varphi_2; q) = \text{const.} \quad \forall q \in \mathbb{R} .$$

Da die Funktionen $\varphi_1(q)$, $\varphi_2(q)$ quadratintegrabel sind, müssen sie im Unendlichen verschwinden. Daher ist diese Konstante sogar null,

$$W(\varphi_1, \varphi_2; q) \equiv 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\varphi_1'(q)}{\varphi_1(q)} = \frac{\varphi_2'(q)}{\varphi_2(q)} \quad \Longrightarrow \quad 0 = \frac{d}{dq} \ln \frac{\varphi_1(q)}{\varphi_2(q)} ,$$

d.h. die Funktionen $\varphi_1(q)$ und $\varphi_2(q)$ haben dieselbe logarithmische Ableitung. Dies bedeutet aber, dass sie bis auf eine komplexe Konstante identisch sein müssen,

$$\varphi_2(q) = c \varphi_1(q) , \quad c \in \mathbb{C} .$$

Wenn wir zusätzlich noch annehmen, dass $\varphi_1(q)$ und $\varphi_2(q)$ auf Eins normierte Wellenfunktionen sind, so muss c vom Betrag her ebenfalls Eins sein, d.h. $\varphi_1(q)$ und $\varphi_2(q)$ unterscheiden sich bestenfalls um eine (physikalisch unbedeutende) Phase,

$$\varphi_2(q) = e^{i\varphi} \varphi_1(q) \sim \varphi_1(q) .$$

Dies bedeutet aber, dass **keine** Entartung vorliegt, q.e.d.

4.1.3 Eigenwertspektrum

Die Form des Potentials $V(q)$ bestimmt das **Eigenwertspektrum** des Hamilton-Operators. Das Potential muss nach unten beschränkt sein, $V(q) > -\infty \quad \forall q \in \mathbb{R}$, ansonsten wäre die Gesamtenergie nicht nach unten beschränkt. Das System wäre dann instabil, weil es durch Abstrahlung von Energie seine Energie immer weiter senken könnte. Dieser Prozess würde außerdem beliebig viel Energie freisetzen können, was physikalisch unmöglich ist. Wir machen eine Fallunterscheidung:

- (i) $V(q) \rightarrow \infty$ für $q \rightarrow \pm\infty$, vgl. Abb. 4.4.

Für $E < V_0 = V(q_0)$ befinden wir uns immer im klassisch verbotenen Bereich. Nach den Betrachtungen in Abschnitt 4.1.1 muss jede **normierbare** Lösung $\varphi(q)$ der Differentialgleichung (4.7) links und rechts des Minimums bei q_0 **exponentiell abfallen**. Dann wäre diese Lösung aber bei q_0 nicht stetig differenzierbar (eine

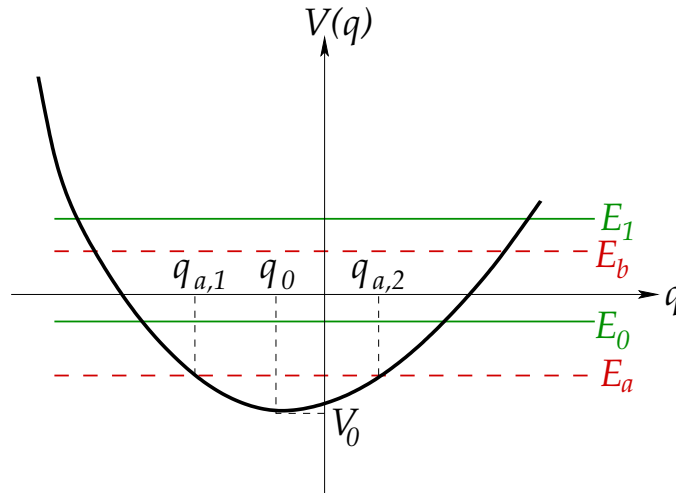


Abbildung 4.4: Qualitativer Verlauf des Potentials im Fall (i).

stetig differenzierbare Verbindung der exponentiell abfallenden Lösungen hätte eine Krümmung hin zur q -Achse, was im klassisch verbotenen Bereich nicht möglich ist). Also bleibt nur die triviale Lösung $\varphi(q) \equiv 0$.

Zu jeder vorgegebenen Energie $E > V_0$ kann man drei Bereiche unterscheiden, einen klassisch verbotenen, $k^2(q) < 0$, für $-\infty < q < q_1$, einen klassisch erlaubten, $k^2(q) \geq 0$, für $q_1 \leq q \leq q_2$, und einen weiteren klassisch verbotenen, $k^2(q) < 0$, für $q_2 < q < \infty$.

Wir betrachten nun eine Lösung $\varphi_a(q)$ zu einer Energie E_a , die nur ein klein wenig größer als V_0 ist. Die Lösung soll der Einfachheit halber für $q \rightarrow -\infty$ schon das korrekte exponentiell abklingende Verhalten haben, vgl. Abb. 4.5.

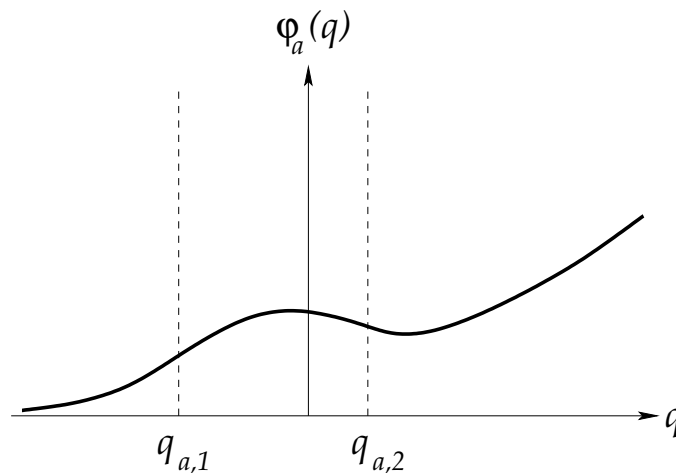


Abbildung 4.5: Eine Lösung $\varphi_a(q)$ zur Energie E_a .

Der in Abb. 4.5 qualitativ dargestellte Verlauf von $\varphi_a(q)$ berücksichtigt die Tatsache, dass die Lösung im klassisch verbotenen Bereich von der q -Achse weg, im klassisch erlaubten Bereich jedoch zur q -Achse hin gekrümmt ist. Offenbar ist das Intervall $[q_{a,1}, q_{a,2}]$ aber noch zu schmal, bzw. die Krümmung $k_a^2(q) = (2m/\hbar^2)[E_a - V(q)]$ zu klein, so dass die Wellenfunktion mit zu flacher Steigung (welche bei $q_{a,2}$ stetig sein muss) in den klassisch verbotenen Bereich eintritt. Dies bewirkt, dass die Lösung für $q > q_{2,a}$ (wo sie von der q -Achse weg gekrümmt sein muss) divergiert. Diese Lösung ist also, da nicht normierbar, nicht akzeptabel.

Ein exponentieller Abfall im Bereich $q > q_2$ ist aber möglich, wenn wir das Intervall $[q_1, q_2]$ oder die Krümmung $k^2(q) = (2m/\hbar^2)[E - V(q)]$, d.h. also im wesentlichen die **Energie E , vergrößern**. Anhand von Abb. 4.4 erkennt man, dass dies in diesem Fall das gleiche ist: eine Erhöhung der Energie bedingt eine Vergrößerung des klassisch erlaubten Bereiches.

Bei einer bestimmten Energie $E_0 > V_0$ tritt die Wellenfunktion also mit hinreichender Steigung in den klassisch verbotenen Bereich ein, so dass sie dort im Unendlichen exponentiell abfällt. Wir erhalten also die **erste akzeptable** (weil normierbare) Lösung $\varphi_0(q)$. Diese stellt den **Grundzustand** des Systems dar. Die Energie E_0 ist die sog. **Grundzustandsenergie**. Der qualitative Verlauf von $\varphi_0(q)$ ist in Abb. 4.6 dargestellt.

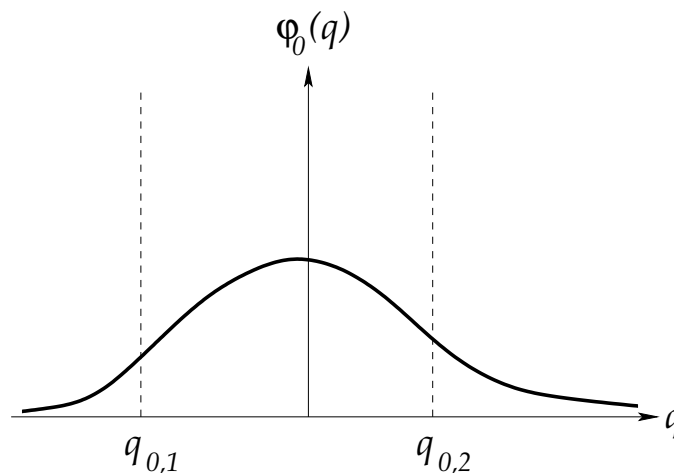


Abbildung 4.6: Wellenfunktion $\varphi_0(q)$ zur Grundzustandsenergie E_0 .

Bei einer weiteren Erhöhung der Energie wächst der klassisch erlaubte Bereich weiter an. In diesem Fall wird allerdings die Krümmung im klassisch erlaubten Bereich (und damit die Steigung beim Eintritt in den klassisch verbotenen Bereich) zu groß, um den korrekten exponentiellen Abfall im klassisch verbotenen Bereich zu garantieren. Stattdessen werden wir dort eine Lösung erhalten, die der unteren rot gestrichelten Linie in Abb. 4.3 entspricht: nach einem Nulldurchgang im klassisch verbotenen Bereich divergiert die Wellenfunktion nach $-\infty$, und ist damit nicht normierbar. Wir müssen also die Energie weiter erhöhen. Bei einer gewissen Energie E_b , vgl.

Abb. 4.4, erhalten wir einen **Nulldurchgang** bereits im klassisch erlaubten Bereich, vgl. Abb. 4.7.

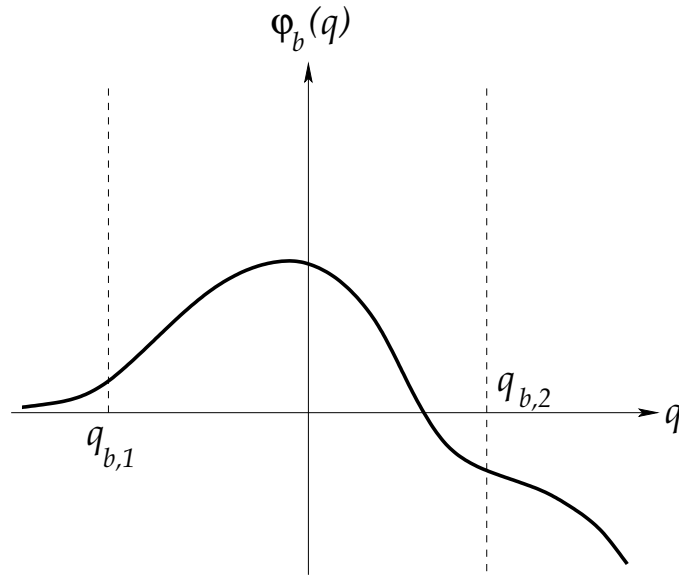


Abbildung 4.7: Wellenfunktion $\varphi_b(q)$ zur Energie E_b .

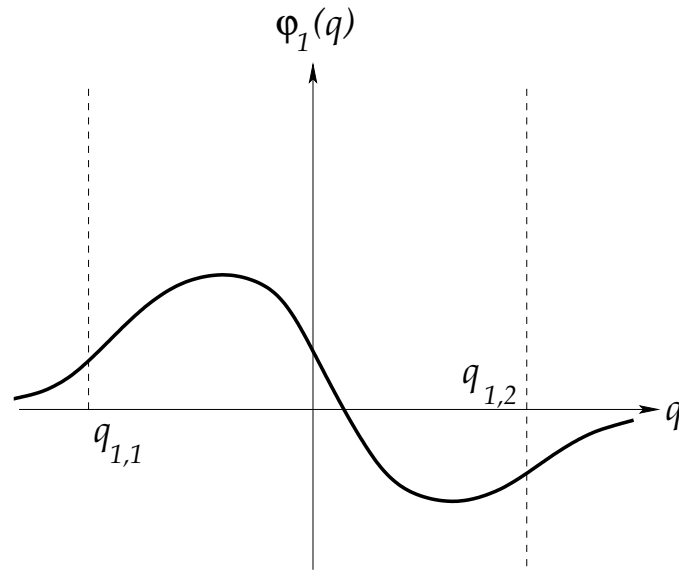


Abbildung 4.8: Wellenfunktion $\varphi_1(q)$ im ersten angeregten Zustand mit Energie E_1 .

Auch hier ist allerdings die Energie und damit die Steigung beim Eintritt in den klassisch verbotenen Bereich zu klein, um einen exponentiellen Abfall (des Betrags) der Lösung im Unendlichen zu gewährleisten. Erst bei einer Energie E_1 , dem sog. **ersten angeregten Zustand**, ist dies der Fall, vgl. Abb. 4.8. Diese Lösung enthält

einen Nulldurchgang oder **Knoten**. Man erkennt sehr schön das oszillatorische Verhalten der Lösung im klassisch erlaubten Bereich und das exponentiell abklingende im klassisch verbotenen Bereich, im Einklang mit den Überlegungen aus Abschnitt 4.1.1.

Man kann diese heuristische Methode zur Konstruktion normierbarer Lösungen der Differentialgleichung (4.7) auf diese Weise fortsetzen. Die nächste akzeptable Lösung $\varphi_2(q)$ zur Energie E_2 wird dann zwei Knoten enthalten usw. Ganz offensichtlich ist das **Spektrum der Eigenwerte** des Hamilton-Operators für ein Potential der in Abb. 4.4 dargestellten Form **diskret**,

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots .$$

Die **Diskretheit des Eigenwertspektrums** liegt mathematisch gesehen in der Tatsache begründet, dass der **klassisch erlaubte Bereich** auf ein **endliches** Intervall $[q_1, q_2]$ beschränkt ist.

Die zugehörigen **Eigenfunktionen** $\varphi_n(q)$ fallen im klassisch verbotenen Bereich exponentiell ab und sind ansonsten auf den endlichen, klassisch erlaubten Raumbereich beschränkt. Daher spricht man von **gebundenen Zuständen**. Der Index $n \in \mathbb{N}_0$ gibt die Zahl der bei endlichen Werten von q liegenden **Knoten** der Wellenfunktionen an. Dies ist die Aussage des sog. **Knotensatzes**, der mit Hilfe des folgenden Satzes und der beiden Korollare zwar nicht streng bewiesen, aber zumindest plausibel gemacht werden kann.

Satz: Seien $\varphi_n(q)$ und $\varphi_m(q)$ zwei (reelle) Eigenfunktionen zu den (nicht entarteten) Eigenwerten E_n und E_m , mit $n > m$. Dann liegt zwischen zwei Knoten von $\varphi_m(q)$ mindestens ein Knoten von $\varphi_n(q)$.

Beweis: Seien q_i und q_{i+1} zwei benachbarte Nullstellen (d.h. Knoten) der Funktion $\varphi_m(q)$. O.B.d.A. sei $\varphi_m(q) \geq 0$ im Intervall $[q_i, q_{i+1}]$. Dann muss aufgrund der Stetigkeit der Wellenfunktion $\varphi'_m(q_i) > 0$ und $\varphi'_m(q_{i+1}) < 0$ sein. Gleichung (4.11) führt für den Integrationsbereich $[q_i, q_{i+1}]$ unter Benutzung von $\varphi_n(q_i) = \varphi_m(q_{i+1}) = 0$ auf die Beziehung

$$\begin{aligned} W(\varphi_n, \varphi_m; q_{i+1}) - W(\varphi_n, \varphi_m; q_i) &= \\ &= \varphi_n(q_{i+1}) \varphi'_m(q_{i+1}) - \varphi'_n(q_{i+1}) \varphi_m(q_{i+1}) - \varphi_n(q_i) \varphi'_m(q_i) + \varphi'_n(q_i) \varphi_m(q_i) \\ &= \varphi_n(q_{i+1}) \varphi'_m(q_{i+1}) - \varphi_n(q_i) \varphi'_m(q_i) \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_m) \int_{q_i}^{q_{i+1}} dq \varphi_n(q) \varphi_m(q) . \end{aligned}$$

Falls $\varphi_n(q)$ im Intervall $[q_i, q_{i+1}]$ ausschließlich positiv wäre, so wäre die rechte Seite positiv, aber die linke negativ. Umgekehrt wäre für ausschließlich negatives $\varphi_n(q)$ im Intervall $[q_i, q_{i+1}]$ die rechte Seite negativ, aber die linke positiv. Beides führt zum Widerspruch. Also muss $\varphi_n(q)$ wenigstens **einmal** sein Vorzeichen im Intervall $[q_i, q_{i+1}]$ wechseln. Zwischen zwei Knoten von $\varphi_m(q)$ befindet sich also mindestens einer von $\varphi_n(q)$, q.e.d.

Korollar 1: Falls $\varphi_m(q)$ m Knoten hat, so wird die q -Achse in $m + 1$ Teilstücke

zerlegt. Auf jedes dieser Teilstücke kann der Knotensatz angewendet werden. Also hat $\varphi_n(q)$ mindestens $m + 1$ Knoten.

Korollar 2: Je größer der Index n der Wellenfunktion $\varphi_n(q)$, desto größer die Knotenzahl.

- (ii) $V(q) \rightarrow \infty$ für $q = q_0 < \infty$ und für $q \rightarrow \infty$, vgl. Abb. 4.9.

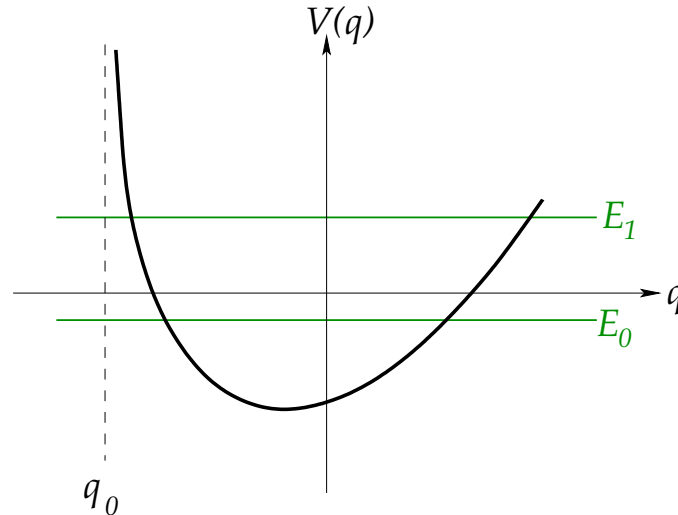


Abbildung 4.9: Qualitativer Verlauf des Potentials im Fall (ii).

Dieser Fall ist völlig analog zu Fall (i), d.h. wir erhalten wieder ein **diskretes Eigenwertspektrum** und **gebundene Zustände** für die zugehörigen Eigenfunktionen. Weil aber $V(q) \rightarrow \infty$ für $q \rightarrow q_0$, geht $k^2(q) \rightarrow -\infty$ für $q \rightarrow q_0$. Dann kann aber Gl. (4.7) nur erfüllt werden, wenn $\varphi_n(q) \rightarrow 0$ für $q \rightarrow q_0$ und $\forall n \in \mathbb{N}_0$.

- (iii) $V(q) \rightarrow \infty$ für $q \rightarrow q_0$ (oder $q \rightarrow -\infty$) und $V(q) \rightarrow V_\infty$ für $q \rightarrow \infty$, vgl. Abb. 4.10.

Für $E < V_\infty$ kann man wie im Fall (i) argumentieren und wird auf die Schlußfolgerung geführt, dass es aufgrund des endlichen klassisch erlaubten Bereiches **diskrete Eigenwerte** E_n gibt, die im Bereich $V_0 < E_n < V_\infty$ liegen. Zwei dieser Zustände sind in Abb. 4.10 eingezeichnet.

Für $E > V_\infty$ ist der klassisch erlaubte Bereich allerdings kein endliches Intervall mehr, sondern **unendlich**. Wie im Fall (ii) muss die Wellenfunktion zwar bei q_0 gegen Null gehen, aber für $q \rightarrow \infty$ gibt es keinerlei Beschränkungen. Die Wellenfunktion kann bis ins Unendliche oszillieren. Daher gibt es mit Ausnahme der Bedingung $E > V_\infty$ auch keine Einschränkung mehr an die erlaubten Werte für E : die stetig differenzierbare Verknüpfung einer abfallenden Funktion im klassisch verbotenen Bereich und einer oszillierenden Funktion im klassisch erlaubten Bereich ist für beliebige, hinreichend große Werte der Energie E möglich. Insbesondere liegen diese **kontinuierlich dicht**, d.h. es handelt sich um ein **kontinuierliches Eigenwertspektrum** mit **uneigentliche Zuständen** als Eigenfunktionen. Diese sind

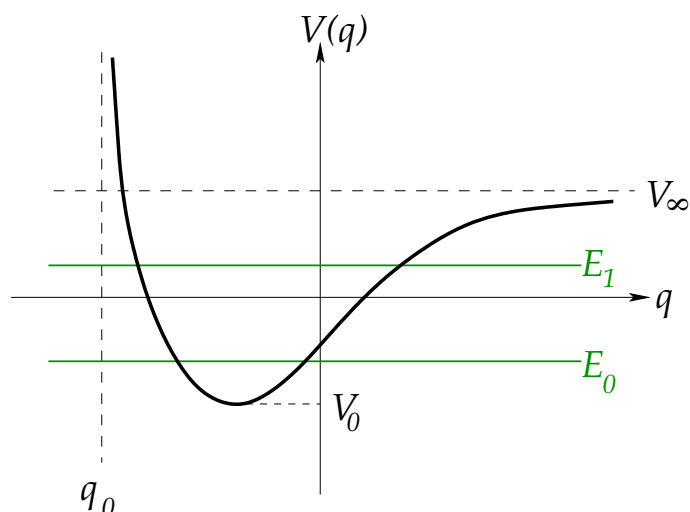


Abbildung 4.10: Qualitativer Verlauf des Potentials im Fall (iii).

zwar nicht auf Eins normierbar, aber sie verhalten sich wie ebene Wellen, die auf δ -Funktionen normiert werden können. Alternativ kann man aus diesen Zuständen Weylsche Eigendifferentiale konstruieren, die dann wieder auf Eins normiert werden können.

(iv) $V(q) \rightarrow V_{\pm\infty}$ für $q \rightarrow \pm\infty$, vgl. Abb. 4.11.

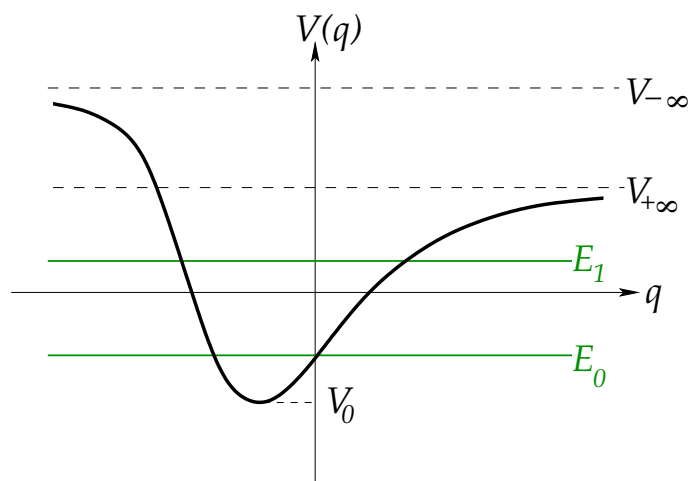


Abbildung 4.11: Qualitativer Verlauf des Potentials im Fall (iv).

Für $E < V_{-\infty}$ kann man wie im Fall (iii) argumentieren: für $V_0 < E < V_{+\infty}$ gibt es aufgrund des endlichen klassisch erlaubten Bereichs **diskrete Eigenwerte** und **gebundene Zustände**. Im Bereich $V_{+\infty} < E < V_{-\infty}$ gibt es dagegen aufgrund des unendlichen klassisch erlaubten Bereichs **kontinuierliche Eigenwerte** und bis

nach $q \rightarrow \infty$ oszillierende Zustände. Für $E > V_{-\infty}$ gilt das gleiche, nur oszillieren die Zustände nun auch nach $q \rightarrow -\infty$.

Zwei Spezialfälle des generischen Falles (iv) sind in Abb. 4.12 dargestellt. Für $V_0 = V_\infty$ und jeweils stückweise konstantem Potential handelt es sich die sog. **Potentialstufe**, Abb. 4.12(a), und für $V_{-\infty} = V_{+\infty}$ und jeweils stückweise konstantem Potential haben wir es mit dem sog. **Potentialtopf** zu tun, Abb. 4.12(b).

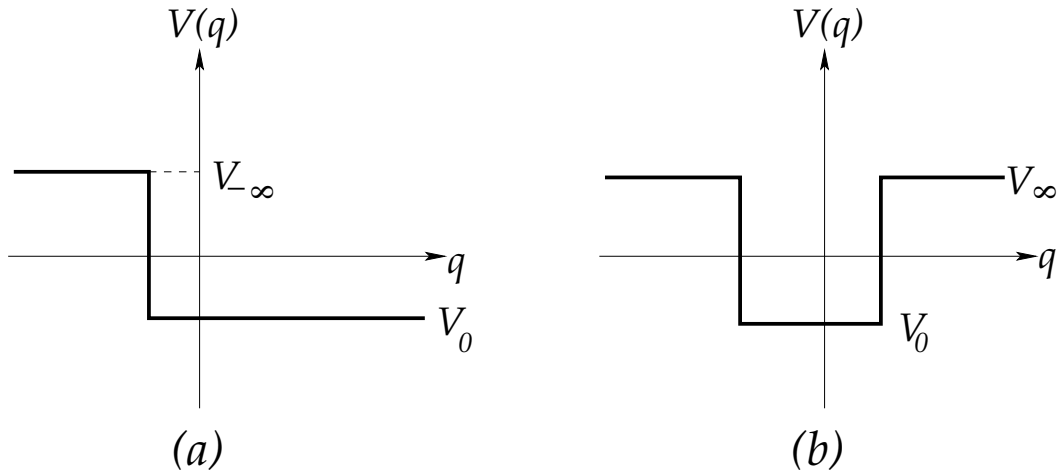


Abbildung 4.12: (a) Potentialstufe und (b) Potentialtopf.

- (v) $V(q) = 0$ für $-\infty < q < q_0$ und $q_1 < q < \infty$, $V(q) = V_0 > 0$ für $q_0 \leq q \leq q_1$. Es handelt sich um den sog. **Potentialwall**, vgl. Abb. 4.13.

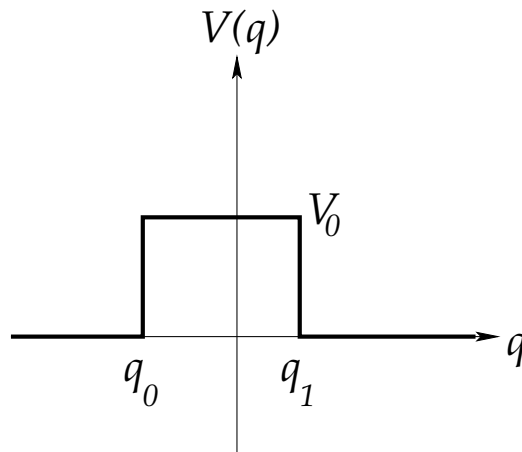


Abbildung 4.13: Potentialwall.

Der Potentialwall stellt die einfachste Situation dar, bei der der im nachfolgenden Abschnitt zu besprechende **Tunneleffekt** auftritt, weswegen wir ihn hier etwas

genauer untersuchen wollen. Zunächst ist nach dem vormals Besprochenen klar, dass wir ein ausschließlich **kontinuierliches Eigenwertspektrum** haben, da alle klassisch erlaubten Bereiche unendliche Ausdehnung haben. Ferner ist klar, dass für $E > V_0$ **im ganzen Raumbereich oszillierende** Lösungen auftreten. Für $0 < E < V_0$ haben wir **ebenfalls oszillierende** Lösungen in den Bereichen $-\infty < q < q_0$ und $q_1 < q < \infty$, sowie **exponentiell abklingende** Lösungen im Bereich $q_0 \leq q \leq q_1$.

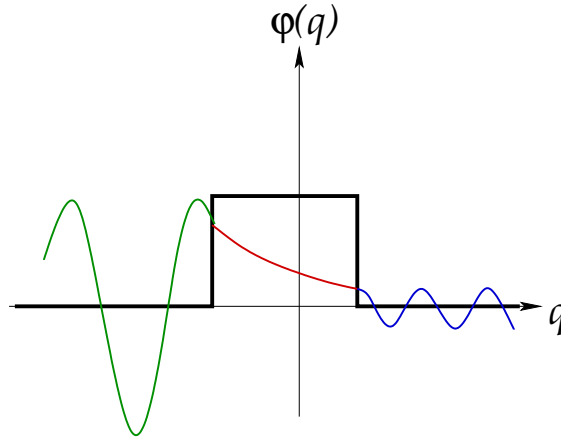


Abbildung 4.14: Verhalten einer Wellenfunktion mit Energie $E < V_0$ an einem Potentialwall.

Wir betrachten nun ein Teilchen mit Energie $E < V_0$, das von $-\infty$ kommend bei q_0 auf den Potentialwall trifft. Quantenmechanisch wird dieses Teilchen durch eine ebene Welle

$$\varphi_0(q) = e^{ik_0 q}, \quad k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad (4.12)$$

beschrieben. Nach dem Auftreffen auf den Wall wird ein Teil dieser Welle **reflektiert**,

$$\varphi_r(q) = \alpha e^{-ik_0 q}, \quad (4.13)$$

während ein anderer Teil in den Potentialwall eindringt und dort exponentiell abklingt,

$$\varphi_w(q) = \beta_+ e^{-\kappa q} + \beta_- e^{\kappa q}, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E). \quad (4.14)$$

Hier sind zwei Exponentialfunktionen zu berücksichtigen, da q im Prinzip auch negativ sein kann. Die Konstanten β_{\pm} sind so anzupassen, dass es sich um eine exponentiell mit q abklingende Funktion handelt. Da es sich um einen **endlichen** Potentialwall handelt, ist dieser Anteil bei q_1 lediglich auf einen **von null verschiedenen** Wert abgeklungen, d.h. für $q > q_1$ tritt ein Teil der Wellenfunktion wieder aus, der sich dann oszillatorisch weiter fortpflanzt,

$$\varphi_t(q) = \gamma e^{ik_0 q}. \quad (4.15)$$

Die Situation ist schematisch in Abb. 4.14 dargestellt.

Wir interessieren uns für den **Transmissionskoeffizienten**

$$T \equiv \left| \frac{\varphi_t}{\varphi_0} \right|^2 \equiv |\gamma|^2 ,$$

sowie den **Reflexionskoeffizienten**

$$R \equiv \left| \frac{\varphi_r}{\varphi_0} \right|^2 \equiv |\alpha|^2 .$$

Um diese Koeffizienten zu bestimmen, müssen wir die Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion und ihre Ableitung bei q_0 und q_1 ausnutzen,

$$\begin{aligned} \varphi_0(q_0) + \varphi_r(q_0) = e^{i k_0 q_0} + \alpha e^{-i k_0 q_0} &= \beta_+ e^{-\kappa q_0} + \beta_- e^{\kappa q_0} = \varphi_w(q_0) , \\ \varphi_0'(q_0) + \varphi_r'(q_0) = i k_0 (e^{i k_0 q_0} - \alpha e^{-i k_0 q_0}) &= -\kappa (\beta_+ e^{-\kappa q_0} - \beta_- e^{\kappa q_0}) = \varphi_w'(q_0) , \\ \varphi_t(q_1) = \gamma e^{i k_0 q_1} &= \beta_+ e^{-\kappa q_1} + \beta_- e^{\kappa q_1} = \varphi_w(q_1) , \\ \varphi_t'(q_1) = i k_0 \gamma e^{i k_0 q_1} &= -\kappa (\beta_+ e^{-\kappa q_1} - \beta_- e^{\kappa q_1}) = \varphi_w'(q_1) . \end{aligned}$$

Wir dividieren die zweite und vierte Gleichung jeweils durch $i k_0$ und addieren die zweite zur ersten bzw. subtrahieren die vierte von der dritten. Mit der Abkürzung $y \equiv i \kappa / k_0$ erhalten wir

$$\begin{aligned} 2 e^{i k_0 q_0} &= \beta_+ (1 + y) e^{-\kappa q_0} + \beta_- (1 - y) e^{\kappa q_0} , \\ 0 &= \beta_+ (1 - y) e^{-\kappa q_1} + \beta_- (1 + y) e^{\kappa q_1} . \end{aligned}$$

Dies ist ein lineares, inhomogenes Gleichungssystem für die Amplituden β_{\pm} . Nicht-triviale Lösungen erfordern, dass die Koeffizientendeterminante

$$\begin{aligned} \det A &= \begin{pmatrix} (1 + y) e^{-\kappa q_0} & (1 - y) e^{\kappa q_0} \\ (1 - y) e^{-\kappa q_1} & (1 + y) e^{\kappa q_1} \end{pmatrix} \\ &= (1 + y)^2 e^{\kappa (q_1 - q_0)} - (1 - y)^2 e^{-\kappa (q_1 - q_0)} \end{aligned}$$

nicht verschwindet, was in jedem Fall gewährleistet ist. Die Cramersche Regel erlaubt, die Koeffizienten β_{\pm} explizit anzugeben,

$$\begin{aligned} \beta_+ &= \frac{1}{\det A} \det \begin{pmatrix} 2 e^{i k_0 q_0} & (1 - y) e^{\kappa q_0} \\ 0 & (1 + y) e^{\kappa q_1} \end{pmatrix} = \frac{2(1 + y)}{\det A} e^{i k_0 q_0 + \kappa q_1} , \\ \beta_- &= \frac{1}{\det A} \det \begin{pmatrix} (1 + y) e^{-\kappa q_0} & 2 e^{i k_0 q_0} \\ (1 - y) e^{-\kappa q_1} & 0 \end{pmatrix} = -\frac{2(1 - y)}{\det A} e^{i k_0 q_0 - \kappa q_1} . \end{aligned}$$

Für die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten benötigen wir die Koeffizienten α und γ , die wir ebenfalls durch geeignete Linearkombinationen der ursprünglichen Gleichungen erhalten,

21.6.2024

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\beta_+}{2} (1-y) e^{i k_0 q_0 - \kappa q_0} + \frac{\beta_-}{2} (1+y) e^{i k_0 q_0 + \kappa q_0} , \\ \gamma &= \frac{\beta_+}{2} (1+y) e^{-i k_0 q_1 - \kappa q_1} + \frac{\beta_-}{2} (1-y) e^{-i k_0 q_1 + \kappa q_1} .\end{aligned}$$

Setzen wir in diese Ausdrücke β_{\pm} ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}\alpha &= 2 \frac{1-y^2}{\det A} e^{2i k_0 q_0} \sinh[\kappa(q_1 - q_0)] , \\ \gamma &= \frac{4y}{\det A} e^{-i k_0 (q_1 - q_0)} .\end{aligned}\tag{4.16}$$

Für die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten benötigen wir das Betragsquadrat von α und γ , und dazu müssen wir uns noch das Betragsquadrat von $\det A$ beschaffen. Weil y rein imaginär ist, erhalten wir

$$\begin{aligned}|\det A|^2 &= [(1+y)^2 e^{\kappa(q_1 - q_0)} - (1-y)^2 e^{-\kappa(q_1 - q_0)}] \\ &\times [(1-y)^2 e^{\kappa(q_1 - q_0)} - (1+y)^2 e^{-\kappa(q_1 - q_0)}] \\ &= 2 \{ (1-y^2)^2 \cosh[2\kappa(q_1 - q_0)] - 1 - 6y^2 - y^4 \} \\ &= 4 \{ (1-y^2)^2 \sinh^2[\kappa(q_1 - q_0)] - 4y^2 \} ,\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Formel $\cosh(2x) = 2 \sinh^2 x + 1$ benutzt haben. Setzen wir dies in die Glgen. (4.16) ein, so erhalten wir letztlich mit der Abkürzung $x = -iy = \kappa/k_0$ für die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten

$$T = \frac{4x^2}{4x^2 + (1+x^2)^2 \sinh^2[\kappa(q_1 - q_0)]} ,\tag{4.17}$$

$$R = \frac{(1+x^2)^2 \sinh^2[\kappa(q_1 - q_0)]}{4x^2 + (1+x^2)^2 \sinh^2[\kappa(q_1 - q_0)]} .\tag{4.18}$$

Mit $x^2 = \kappa^2/k_0^2 = (V_0 - E)/E = V_0/E - 1$ kann man den Transmissionskoeffizienten auch als

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\kappa \ell)}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1}\tag{4.19}$$

schreiben, wobei $\ell \equiv q_1 - q_0$ die Dicke des Potentialwalls darstellt.

Ganz offensichtlich ist der Transmissionskoeffizient, und damit die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen den Potentialwall ‘‘durchtunnelt’’, niemals null. Man spricht daher auch vom **Tunneleffekt**, bzw. bezeichnet T als **Tunnelwahrscheinlichkeit**. Im Grenzfall $\kappa \ell \gg 1$ läßt sich Gl. (4.19) mit der Näherung

$$\sinh(\kappa \ell) = \frac{1}{2} (e^{\kappa \ell} - e^{-\kappa \ell}) = \frac{1}{2} e^{\kappa \ell} (1 - e^{-2\kappa \ell}) \simeq \frac{1}{2} e^{\kappa \ell}$$

vereinfachen,

$$T \simeq \left[1 + \frac{V_0^2 \exp(2\kappa \ell)}{16E(V_0 - E)} \right]^{-1} \simeq 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2\kappa \ell} .$$

Oftmals ignoriert man den Vorfaktor (der eine Zahl von der Größenordnung Eins darstellt) und schreibt vereinfachend

$$T \simeq e^{-2\kappa\ell} \equiv \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \ell \right]. \quad (4.20)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt also exponentiell mit der Breite ℓ des Potentialwalls und der Wurzel aus der effektiven Höhe $V_0 - E$ der Potentialbarriere ab.

4.1.4 Tunneleffekt und radioaktiver α -Zerfall

Wir wollen die Diskussion des Tunneleffekts durch einen Potentialwall noch ein wenig vertiefen und auf den radioaktiven α -Zerfall von Atomkernen anwenden. Dazu müssen wir zunächst die vereinfachende Annahme eines Potentialwalls konstanter Höhe V_0 aufgeben und das Ergebnis (4.20) des letzten Abschnitts auf beliebige Potentiale $V(q)$ verallgemeinern. Dies ist sehr einfach (wenngleich mathematisch nicht exakt) mit folgendem Argument möglich: wir approximieren einen beliebigen (aber als Funktion von q stetigen) Potentialwall $V(q)$ durch eine Abfolge von rechteckigen Potentialwällen der Breite Δq und Höhe $V_i \equiv V(q_i)$, vgl. Abb. 4.15.

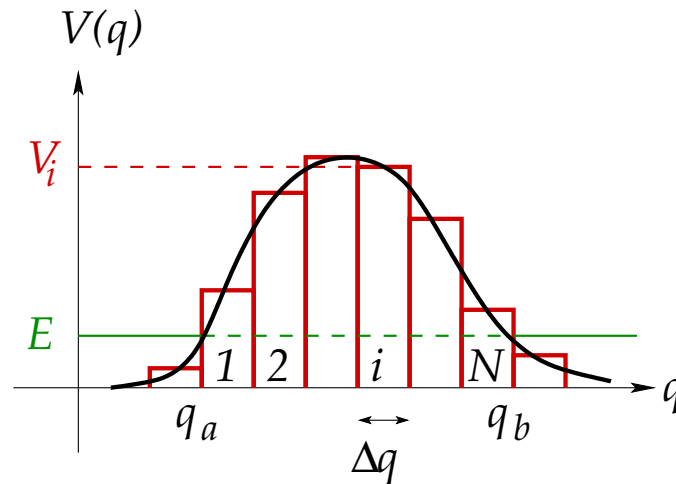


Abbildung 4.15: Approximation eines beliebigen Potentials durch eine Abfolge von rechteckigen Potentialwällen.

Wir nehmen nun an, dass sich der Prozess des Tunnelns eines Teilchens der Energie E durch einen Wall der Breite $q_b - q_a \equiv N \Delta q$ gegeben ist als **Abfolge** von Tunnelprozessen durch N rechteckige Potentialwälle. Da deren Höhe konstant ist, können wir für jeden dieser Teilprozesse die Tunnelwahrscheinlichkeit (4.20) annehmen (vorausgesetzt natürlich, dass für den einzelnen Wall auch $\kappa \Delta q \gg 1$ ist). Die gesamte Tunnelwahrscheinlichkeit

ergibt sich als **Produktwahrscheinlichkeit** durch die einzelnen Rechteckwalle,

$$\begin{aligned}
 T &= \prod_{i=1}^N T_i \simeq \prod_{i=1}^N \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_i - E)} \Delta q \right] \\
 &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sum_{i=1}^N \Delta q \sqrt{2m[V(q_i) - E]} \right\} \\
 &\rightarrow \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{q_a}^{q_b} dq \sqrt{2m[V(q) - E]} \right\}, \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt den (streng mathematisch nicht zu rechtfertigenden) Limes $\Delta q \rightarrow 0$ gemacht haben, in dem die Summe in ein Integral ibergeht. Trotz aller mathematischen Ungenauigkeiten bei der Herleitung von Gl. (4.21) stellt sich heraus, dass diese Formel dennoch im Rahmen der sog. **Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)-Näherung** gerechtfertigt werden kann. Dies soll aber hier nicht weiter ausgefuhrt werden.

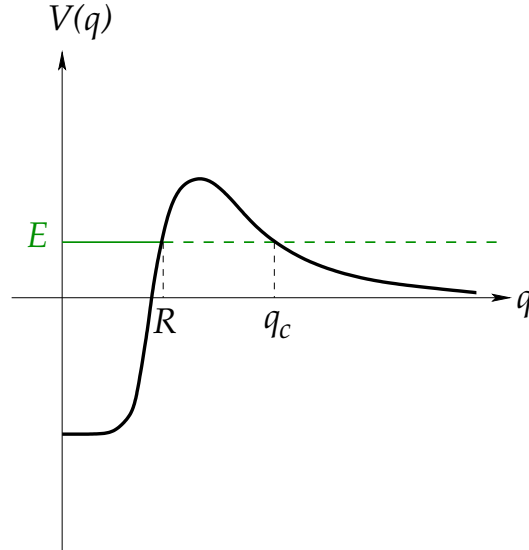
Zur Beschreibung des radioaktiven Zerfalls eines Atomkerns der Ladungszahl Z durch Emission eines α -Teilchens (einem He -Kern, der aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht) in einen Kern mit Ladungszahl $Z - 2$ benotigen wir das Potential, welches das zweifach positiv geladene α -Teilchen im Feld des $(Z - 2)$ -fach positiv geladenen Restkerns spurt. Der Einfachheit halber betrachten wir sowohl das α -Teilchen wie auch den Restkern als punktformige Objekte. Für kurze Abstände iberwiegt die **starke Wechselwirkung**, welche das α -Teilchen an den Restkern **bindet**. Für größere Abstände dagegen gewinnt das **Coulomb-Potential**

$$V_C(q) = \frac{2(Z - 2)e^2}{4\pi\epsilon_0 q}$$

zwischen dem zweifach positiv geladenen α -Teilchen und dem $(Z - 2)$ -fach geladenen Restkern die Oberhand, welches für eine **Abstoßung** des α -Teilchens sorgt. Das Potential, in dem sich das α -Teilchen bewegt, hat also in etwa die in Abb. 4.16 dargestellte Form.

Innerhalb des Potentialtopfs der Ausdehnung $\sim 2R$ (wobei R in der Realität mit dem Kernradius gleichgesetzt werden kann) gibt es, aufgrund der Begrenztheit des klassisch erlaubten Gebietes, **gebundene** und daher **diskrete** Energiezustände. Außerhalb des von der Coulomb-Abstoßung herruhrenden Potentialwalls gibt es dagegen, aufgrund der Unbegrenztheit des klassisch erlaubten Gebietes, **kontinuierliche** Energiezustände. Anhand von Abb. 4.16 erkennen wir, dass ein Tunnelprozess aus einem gebundenen Zustand in einen freien möglich ist, falls der gebundene Zustand eine positive Energie $E > 0$ hat, für $E < 0$ ist dies nicht der Fall. Die Breite $q_c - R$ des zu durchtunnelnden Potentialwalls hängt offenbar auch von der Energie E ab. Wenn wir annehmen, dass das Potential $V(q)$ bei q_c durch das Coulomb-Potential $V(q_c)$ angenähert werden kann, gilt, da q_c ein klassischer Umkehrpunkt ist,

$$E = V(q_c) = \frac{2(Z - 2)e^2}{4\pi\epsilon_0 q_c} \equiv \frac{\gamma}{q_c} \iff q_c(E) = \frac{2(Z - 2)e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \equiv \frac{\gamma}{E},$$


 Abbildung 4.16: Potential für ein α -Teilchen im Atomkern.

wobei wir die Konstante $\gamma \equiv 2(Z-2)e^2/(4\pi\epsilon_0)$ eingeführt haben. Für das Integral in der Tunnelwahrscheinlichkeit (4.21) berechnen wir dann

$$\begin{aligned} I &\equiv \frac{2}{\hbar} \int_R^{q_c} dq \sqrt{2m \left(\frac{\gamma}{q} - E \right)} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_R^{q_c} dq \sqrt{\frac{q_c}{q} - 1} \\ &= \frac{2q_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \int_1^{q_c/R} dx \frac{\sqrt{x-1}}{x^2}, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt $x \equiv q_c/q$ substituiert haben. Das Integral lässt sich mit Hilfe einer Integraltafel [16] sofort angeben,

$$\begin{aligned} I &= \frac{2q_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \left[-\frac{\sqrt{x-1}}{x} + \arctan \sqrt{x-1} \right]_1^{q_c/R} \\ &= \frac{2q_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \left(-\frac{R}{q_c} \sqrt{\frac{q_c}{R} - 1} + \arctan \sqrt{\frac{q_c}{R} - 1} \right). \end{aligned}$$

Für $q_c \gg R$ können wir mit $\arctan y = \pi/2 - 1/y + O(y^{-3})$ weiter nähern,

$$\begin{aligned} I &\simeq \frac{2q_c}{\hbar} \sqrt{2mE} \left(-\sqrt{\frac{R}{q_c}} + \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{R}{q_c}} \right) = \frac{2\gamma}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \left(\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{ER}{\gamma}} \right) \\ &= \frac{\pi\gamma}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} - \frac{4}{\hbar} \sqrt{2mR\gamma}. \end{aligned}$$

Berücksichtigen wir noch, dass der Radius R eines Atomkerns mit seiner Ladungszahl Z wie $R \sim Z^{1/3}$ anwächst (die Ladungszahl ist proportional zum Volumen, $Z \sim V \sim R^3$), so gilt

$$I \simeq \beta_1 (Z-2) E^{-1/2} - \beta_2 (Z-2)^{2/3},$$

mit geeignet definierten (positiven) Konstanten β_1 und β_2 . Die Tunnelwahrscheinlichkeit beträgt damit

$$T \simeq \exp \left[-\beta_1 (Z - 2) E^{-1/2} + \beta_2 (Z - 2)^{2/3} \right] .$$

Aus der Tunnelwahrscheinlichkeit läßt sich die **mittlere Lebensdauer** τ eines unter Emission von α -Teilchen zerfallenden Atomkerns angeben. Dazu nehmen wir (zugegebenerweise stark vereinfachend) an, dass das α -Teilchen im Potentialtopf zwischen $-R$ und R hin und her oszilliert. Für eine Oszillation benötige es die Zeit t_0 . Wenn die Tunnelwahrscheinlichkeit T beträgt, benötigt das α -Teilchen **im Mittel** $1/T$ Oszillationen (d.h. Stöße gegen den Potentialwall), um durch den Potentialwall zu tunneln. Daher ist die mittlere Lebensdauer (also die Zeit, nach der im Mittel ein Tunnelprozess stattgefunden hat)

$$\tau \sim \frac{t_0}{T} \implies \ln \tau \sim \beta_1 (Z - 2) E^{-1/2} - \beta_2 (Z - 2)^{2/3} + \ln t_0 . \quad (4.22)$$

Wenn man die Energie- und Ladungszahlabhängigkeit der mittleren Lebensdauer von verschiedenen radioaktiven α -zerfallenden Atomkernen experimentell ermittelt, ergibt sich, dass die mittleren Lebensdauern über viele Größenordnungen variieren können. Dennoch gibt Gl. (4.22) diese Abhängigkeiten recht präzise wieder.

Man muss aber im Gedächtnis behalten, dass der α -Zerfall aufgrund des Tunneleffekts ein **quantenmechanischer** Prozess ist. Für einen einzelnen Kern ist die Aussage, wann er zerfallen sein wird, unsinnig, man kann lediglich **im Mittel** sagen, wann er zerfallen sein wird (nämlich nach der Zeit τ). Die Zahl N radioaktiver Kerne nimmt daher **im Mittel** gemäß dem Zerfallsgesetz

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

exponentiell ab, wobei $N_0 = N(0)$ die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorliegende Zahl von Atomkernen ist. Die **Halbwertszeit** $\tau_{1/2}$ ist die Zeit, nach der **im Mittel** die Hälfte aller Kerne zerfallen ist,

$$\frac{1}{2} \equiv \frac{N(\tau_{1/2})}{N_0} = e^{-\tau_{1/2}/\tau} \implies \tau_{1/2} = \tau \ln 2 \simeq 0.693 \tau . \quad (4.23)$$

Sie ist natürlich proportional zur mittleren Lebensdauer τ des Kerns.

4.2 Harmonischer Oszillator

4.2.1 Definition

Der harmonische Oszillator ist eines der wichtigsten (wenn nicht das wichtigste) Modellsystem der Quantenmechanik. Es bildet die Grundlage für weitergehende Untersuchungen im Rahmen der Quantenfeldtheorie.

Wir betrachten die klassische Hamilton-Funktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators, wie sie uns aus der Vorlesung ‘‘Mechanik II: Analytische Mechanik’’ bekannt ist,

$$H(p, q) = T(p) + V(q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 , \quad (4.24)$$

wobei wir im letzten Schritt die Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{k/m}$ des Oszillators benutzt haben. Der zugehörige **Hamilton-Operator** hat dann die Form

$$\hat{H} = H(\hat{p}, \hat{q}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2 . \quad (4.25)$$

Da das Potential $V(q) = m \omega^2 q^2 / 2$ nach unten beschränkt ist ($V(q) \geq 0 \quad \forall q \in \mathbb{R}$) und für $q \rightarrow \pm\infty$ gegen Unendlich strebt, vgl. Abb. 4.17, ist es vom Typ (i) der in Abschnitt 4.1.3 besprochenen Potentialformen. Daher besitzt der harmonische Oszillator ein **diskretes Eigenwertspektrum**,

$$E_n, \quad n \in \mathbb{N}_0 .$$

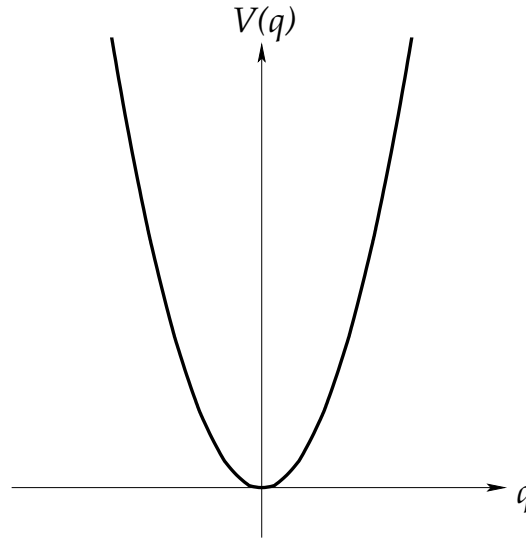


Abbildung 4.17: Potential des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

Die zugehörigen **Eigenzustände** $|E_n\rangle$ sind (im eindimensionalen Fall) **nicht entartet**. Da der Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig ist, ist ihre Zeitentwicklung (im Schrödinger-Bild) besonders einfach,

$$|E_n(t)\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |E_n\rangle ,$$

vgl. Gl. (3.100), wobei $|E_n\rangle \equiv |E_n(t_0)\rangle$ der Zustand zum Zeitpunkt t_0 ist. Es genügt daher, die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung** zu betrachten, die die Form

$$\hat{H} |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle , \quad n \in \mathbb{N}_0 , \quad (4.26)$$

annimmt.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Eigenwert-Gleichung (4.26) zu lösen. Eine davon ist, diese Gleichung in die Ortsdarstellung umzuschreiben,

$$\langle q | \hat{H} |E_n\rangle = E_n \langle q | E_n\rangle . \quad (4.27)$$

Das Skalarprodukt auf der rechten Seite identifizieren wir sofort mit der **Wellenfunktion** des n -ten Energiezustands **im Ortsraum**,

$$\langle q|E_n\rangle \equiv \varphi_n(q) .$$

Das Skalarprodukt auf der linken Seite schreiben wir analog zur Herleitung von Gl. (3.86) um in

$$\langle q|\hat{H}|E_n\rangle = \int dq' \langle q|\hat{H}|q'\rangle \langle q'|E_n\rangle = \int dq' H(\hat{p}, q') \delta(q - q') \varphi_n(q') \equiv H(\hat{p}, q) \varphi_n(q) ,$$

mit dem Hamilton-Operator in **Ortsdarstellung**

$$H(\hat{p}, q) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 . \quad (4.28)$$

Die Schrödinger-Gleichung (4.27) ist also eine gewöhnliche, lineare, homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Wellenfunktion $\varphi_n(q)$,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right) \varphi_n(q) = E_n \varphi_n(q) .$$

Eine Möglichkeit, diese zu lösen ist die sog. **Sommerfeldsche Polynommethode**. Diese beruht auf einem Potenzansatz für $\varphi_n(q)$ und der Normierbarkeit der Wellenfunktion, um letztere zu bestimmen. Wir werden diesen Weg hier nicht weiterverfolgen, da wir dieses Verfahren auch noch beim Wasserstoffatom kennenlernen werden, und verweisen lediglich auf die Literatur [1, 3]. Wir werden stattdessen die ursprüngliche Eigenwert-Gleichung (4.26) mit Hilfe der **Erzeugungs-** und **Vernichtungsoperatoren** lösen. Diese erlaubt uns ebenfalls – und auf erheblich einfachere Weise – die Bestimmung der Wellenfunktionen $\varphi_n(q)$.

25.6.2024

4.2.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Wir definieren den sog. **Vernichtungsoperator**

$$\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{q} + i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (4.29)$$

und, mit Hilfe der Hermitizität des Orts- und Impulsoperators, $\hat{q}^\dagger = \hat{q}$, $\hat{p}^\dagger = \hat{p}$, den zugehörigen adjungierten Operator, den sog. **Erzeugungsoperator**

$$\hat{a}^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{q} - i \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} . \quad (4.30)$$

Die Benennung dieser Operatoren wird im folgenden klar werden. Diese Operatoren erfüllen die folgende **Vertauschungsrelation**, die wir mit Hilfe der kanonischen Vertauschungsrelation für Orts- und Impulsoperator, $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$, berechnen,

$$\begin{aligned}
[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \\
&= \frac{m\omega}{2\hbar}\hat{q}^2 - \frac{i}{2\hbar}[\hat{q}, \hat{p}] + \frac{1}{2m\hbar\omega}\hat{p}^2 - \frac{m\omega}{2\hbar}\hat{q}^2 - \frac{i}{2\hbar}[\hat{q}, \hat{p}] - \frac{1}{2m\hbar\omega}\hat{p}^2 \\
&= -\frac{i}{\hbar}[\hat{q}, \hat{p}] = -\frac{i}{\hbar}i\hbar \\
&\equiv 1.
\end{aligned} \tag{4.31}$$

Durch Bildung geeigneter Linearkombinationen können wir Orts- und Impulsoperator durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperator ausdrücken,

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \tag{4.32}$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \tag{4.33}$$

Das Quadrat von Orts- und Impulsoperator lautet dann

$$\hat{q}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} [(\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^2], \tag{4.34}$$

$$\hat{p}^2 = -\frac{m\hbar\omega}{2} [(\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^2]. \tag{4.35}$$

Damit können wir den Hamilton-Operator durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken,

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \\
&= -\frac{\hbar\omega}{4} [(\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^2] + \frac{\hbar\omega}{4} [(\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^2] \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) \\
&= \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right),
\end{aligned} \tag{4.36}$$

wobei wir im letzten Schritt die Vertauschungsrelation (4.31), ausgenutzt haben, um $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ durch $\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1$ auszudrücken.

4.2.3 Besetzungszahl-Operator

Die Einführung von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erlaubt uns, den Hamilton-Operator als Funktion eines neuen Operators, des sog. **Besetzungszahl-Operators**

$$\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}, \tag{4.37}$$

auszudrücken (auch hier wird die Benennung später klar werden). Gleichung (4.36) lautet dann einfach

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) . \quad (4.38)$$

Der Hamilton-Operator und der Besetzungszahl-Operator besitzen ein **gemeinsames** System von Eigenfunktionen, denn es gilt

$$[\hat{H}, \hat{n}] = \hbar\omega \left[\hat{n} + \frac{1}{2}, \hat{n} \right] = \hbar\omega [\hat{n}, \hat{n}] \equiv 0 .$$

Wir können daher $|E_n\rangle \equiv |n\rangle$ setzen, wobei $|n\rangle$ die **Eigenzustände** des Besetzungszahl-Operators sind. Der Besetzungszahl-Operator erfüllt die Eigenwert-Gleichung

$$\hat{n} |n\rangle = n |n\rangle . \quad (4.39)$$

Da \hat{n} wie schon \hat{H} **hermitesch** ist, $\hat{n}^\dagger = \hat{n}$, sind die **Eigenwerte** n **reell**. Welche Werte nehmen die Eigenwerte n , die sog. **Besetzungszahlen** an? Was können wir über die Eigenzustände aussagen?

- (i) n ist positiv semi-definit, $n \geq 0$.

Beweis: Der Erwartungswert des Besetzungszahl-Operators in einem Eigenzustand ist aufgrund der Eigenwert-Gleichung (4.39)

$$n = \langle n | \hat{n} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle \equiv \langle \hat{a} n | \hat{a} n \rangle \geq 0 ,$$

da es sich offenbar um das Quadrat der Norm des Zustands $\hat{a} |n\rangle \equiv |\hat{a} n\rangle$ handelt und dieses stets positiv semi-definit ist, q.e.d.

- (ii) Falls $|n\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{n} ist, so sind auch $\hat{a} |n\rangle$ und $\hat{a}^\dagger |n\rangle$ Eigenzustände von \hat{n} , und zwar zu den Eigenwerten $n - 1$ bzw. $n + 1$,

$$\begin{aligned} \hat{n} \hat{a} |n\rangle &= (n - 1) \hat{a} |n\rangle , \\ \hat{n} \hat{a}^\dagger |n\rangle &= (n + 1) \hat{a}^\dagger |n\rangle . \end{aligned}$$

Beweis: Wir berechnen zunächst

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

wobei wir von der Vertauschungsrelation (4.31) Gebrauch gemacht haben. Damit gilt

$$\begin{aligned} \hat{n} \hat{a} |n\rangle &= (-\hat{a} + \hat{a} \hat{n}) |n\rangle = \hat{a} (-1 + \hat{n}) |n\rangle = (n - 1) \hat{a} |n\rangle , \\ \hat{n} \hat{a}^\dagger |n\rangle &= (\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{n}) |n\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + \hat{n}) |n\rangle = (n + 1) \hat{a}^\dagger |n\rangle , \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Bemerkung: Offensichtlich muss gelten $\hat{a} |n\rangle \sim |n - 1\rangle$, sowie $\hat{a}^\dagger |n\rangle \sim |n + 1\rangle$. Daraus rechtfertigen sich die Benennungen **Vernichtungs-** bzw. **Erzeugungs-Operator**: \hat{a} **erniedrigt** die Besetzungszahl um Eins, \hat{a}^\dagger **erhöht** die Besetzungszahl um Eins. Wir werden sehen, dass bezogen auf den Hamilton-Operator die Besetzungszahl n im Zustand $|n\rangle$ identisch mit der Zahl der **Quanten** der Energie $\hbar\omega$ im Zustand $|E_n\rangle$ ist. Im ersten Fall wird also ein Quant **vernichtet**, im zweiten ein Quant **erzeugt**.

- (iii) Es empfiehlt sich, die durch Vernichtung oder Erzeugung eines Quants resultierenden Zustände $\hat{a}|n\rangle$ bzw. $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ zu **normieren**. Wir schreiben zunächst

$$\hat{a}|n\rangle = d_{n-1}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \bar{d}_{n+1}|n+1\rangle,$$

und bestimmen die Normierungskonstanten d_{n-1} , \bar{d}_{n+1} unter Ausnutzung der Normiertheit der Zustände $|n\rangle$, $|n \pm 1\rangle$ und der Vertauschungsrelation (4.31),

$$\begin{aligned} n &= n \langle n|n\rangle = \langle n|\hat{n}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle \\ &\equiv |d_{n-1}|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |d_{n-1}|^2, \\ n+1 &= (n+1) \langle n|n\rangle = \langle n|\hat{n}+1|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}+1|n\rangle = \langle n|\hat{a} \hat{a}^\dagger|n\rangle = \langle \hat{a}^\dagger n|\hat{a}^\dagger n\rangle \\ &\equiv |\bar{d}_{n+1}|^2 \langle n+1|n+1\rangle = |\bar{d}_{n+1}|^2. \end{aligned}$$

Wenn wir die Konstanten d_{n-1} , \bar{d}_{n+1} als reell annehmen, folgt daraus

$$d_{n-1} = \sqrt{n}, \quad \bar{d}_{n+1} = \sqrt{n+1},$$

also

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (4.40)$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \quad (4.41)$$

- (iv) Der kleinste Eigenwert ist $n_{\min} = 0$.

Beweis: Da der Vernichtungsoperator den Eigenwert n um Eins erniedrigt, $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$, da aber stets $n \geq 0$ sein muss, so gibt es offenbar ein minimales $n = n_{\min}$, für das $\hat{a}|n_{\min}\rangle = |\hat{a}n_{\min}\rangle = 0$ (weil der zugehörige Zustand dann negatives n hätte, was aber nicht sein kann; Anmerkung: offenbar ist $0 \leq n_{\min} < 1$.) Für diesen Zustand gilt

$$0 = \langle \hat{a}n_{\min}|\hat{a}n_{\min}\rangle = \langle n_{\min}|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n_{\min}\rangle = \langle n_{\min}|\hat{n}|n_{\min}\rangle = n_{\min} \langle n_{\min}|n_{\min}\rangle \equiv n_{\min},$$

da der Zustand $|n_{\min}\rangle$ auf Eins normiert ist. Also ist

$$n_{\min} = 0$$

und

$$|n_{\min}\rangle \equiv |0\rangle$$

der **Grund-** bzw. **Vakuuzustand**, der ebenfalls auf Eins normiert ist,

$$\langle 0|0\rangle = 1, \quad \text{q.e.d.}$$

- (v) Das Spektrum von \hat{n} ist **nach oben unbeschränkt**.

Beweis: Wir führen einen Widerspruchsbeweis. Wir nehmen an, das Spektrum sei beschränkt, d.h. $\exists n_{\max}$ mit $\hat{a}^\dagger|n_{\max}\rangle = |\hat{a}^\dagger n_{\max}\rangle = 0$. Dann gilt für diesen Zustand unter Ausnutzung der Vertauschungsrelation (4.31)

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \hat{a}^\dagger n_{\max}|\hat{a}^\dagger n_{\max}\rangle = \langle n_{\max}|\hat{a} \hat{a}^\dagger|n_{\max}\rangle = \langle n_{\max}|\hat{n}+1|n_{\max}\rangle \\ &= (n_{\max}+1) \langle n_{\max}|n_{\max}\rangle \equiv n_{\max}+1. \end{aligned}$$

Dies führt auf $n_{\max} = -1$, was im Widerspruch zum Resultat $n \geq 0$ steht, q.e.d.

(vi) **Korollar:** Die Eigenwerte von \hat{n} sind die natürlichen Zahlen inklusive Null, $n \in \mathbb{N}_0$.

(vii) Sukzessives Anwenden von \hat{a}^\dagger auf den Vakuumzustand $|0\rangle$ erzeugt **alle** Eigenzustände $|n\rangle$,

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle . \quad (4.42)$$

(viii) Da \hat{n} hermitesch ist, bilden seine Eigenzustände eine **Orthonormalbasis**,

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} .$$

4.2.4 Spektrum des harmonischen Oszillators

Wir sind nun in der Lage, aus den Eigenwerten des Besetzungszahl-Operators das **Eigenwertspektrum des harmonischen Oszillators** zu bestimmen. Weil \hat{H} und \hat{n} ein gemeinsames System von Eigenzuständen besitzen, $|E_n\rangle = |n\rangle$ gilt aufgrund von Gl. (4.38)

$$\hat{H} |E_n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \equiv E_n |E_n\rangle ,$$

also

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) , \quad n \in \mathbb{N}_0 . \quad (4.43)$$

Insbesondere ist

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (4.44)$$

die Energie des Vakuums oder Grundzustand, die sog. **Nullpunktenergie**. Man beachte, dass diese nicht gleich Null ist. Warum dies so ist, wird weiter unten erläutert.

Das Spektrum ist **äquidistant**, d.h.

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega ,$$

jeder nächsthöhere Energiezustand ergibt sich durch Addition eines **Energiequantums** $\hbar\omega$ aus dem darunterliegenden, vgl. Abb. 4.18.

Daher entsprechen die Eigenwerte n des Besetzungszahl-Operators der **Zahl der Quanten** mit Energie $\hbar\omega$ im Zustand $|E_n\rangle \equiv |n\rangle$ des harmonischen Oszillators. Der Zustand $|n\rangle$ ist also ein Zustand mit n Energiequanten der Energie $\hbar\omega$ und der durch Gl. (4.43) gegebenen Gesamtenergie E_n . Der Besetzungszahl-Operator “mißt” also die “Besetzung” des Zustands $|n\rangle$ mit Energiequanten, also ihre Anzahl n .

Insofern rechtfertigt sich nun auch die Bezeichnung “Erzeugungs-” bzw. “Vernichtungsoperator”: Da \hat{a}^\dagger einen Zustand $|n\rangle$ in einen Zustand $|n+1\rangle$ überführt, **erzeugt** er ein Energiequant, und da \hat{a} einen Zustand $|n\rangle$ in einen Zustand $|n-1\rangle$ überführt, **vernichtet** er ein Energiequant.

Wir berechnen noch Erwartungswerte und Schwankungsbreiten einiger Operatoren im Zustand $|n\rangle$:

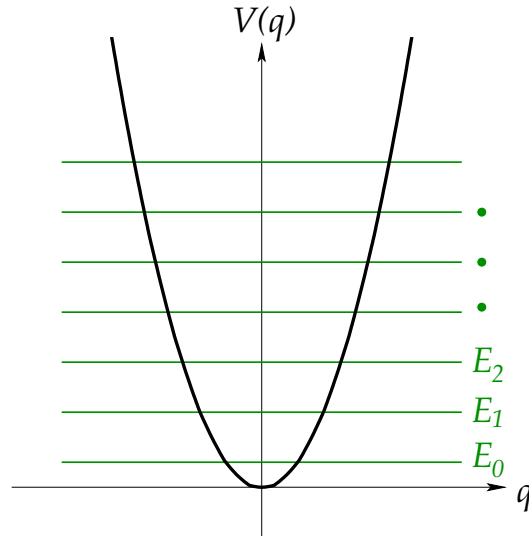


Abbildung 4.18: Spektrum des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

(i) **Energie:**

$$\langle n | \hat{H} | n \rangle = E_n .$$

Die Energie ist in einem Eigenzustand des Hamilton-Operators natürlich beliebig scharf meßbar,

$$\Delta H_n^2 = \langle n | \hat{H}^2 | n \rangle - \langle n | \hat{H} | n \rangle^2 = E_n^2 - E_n^2 = 0 .$$

(ii) **Ort:** Mit Gl. (4.32) erhalten wir

$$\langle n | \hat{q} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n | \hat{a}^\dagger + \hat{a} | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle + \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle \right) \equiv 0 ,$$

da die Eigenzustände orthonormiert sind. Der Erwartungswert des Orts ist also Null, d.h. er liegt im Ursprung. Dies ist klassisch auch für das Potential des harmonischen Oszillators zu erwarten, da es **symmetrisch** bezüglich des Ursprungs ist, vgl. Abb. 4.17. Der Ort ist jedoch in einem Eigenzustand $|n\rangle$ der Energie (oder des Besetzungszahl-Operators) **nicht** beliebig scharf meßbar,

$$\begin{aligned} \Delta q_n^2 &= \langle n | \hat{q}^2 | n \rangle - \langle n | \hat{q} | n \rangle^2 = \langle n | \hat{q}^2 | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (\hat{a}^\dagger)^2 + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^2 | n \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\sqrt{(n+1)(n+2)} \langle n | n+2 \rangle + \langle n | 2\hat{n} + 1 | n \rangle + \sqrt{n(n-1)} \langle n | n-2 \rangle \right) \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} (2n+1) = \frac{E_n}{m\omega^2} , \end{aligned} \quad (4.45)$$

wobei wir die Vertauschungsrelation (4.31), die Glgen. (4.34), (4.40) und (4.41), die Orthonormalität der Zustände $|n\rangle$, sowie den Ausdruck (4.43) für die Energie benutzt haben.

(iii) **Impuls:** Mit Gl. (4.33) erhalten wir

$$\langle n|\hat{p}|n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\langle n|\hat{a}^\dagger - \hat{a}|n\rangle = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}\left(\sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle - \sqrt{n}\langle n|n-1\rangle\right) \equiv 0,$$

da die Eigenzustände orthonormiert sind. Der Erwartungswert des Impulses ist also ebenfalls Null. Dies muss so sein, da sich das Teilchen nicht aus dem im Ursprung lokalisierten Potentialtopf wegbewegen kann, der Impuls also im Mittel weder positive noch negative Werte annehmen kann. Auch dies liegt wieder an der Symmetrie des Potentials des harmonischen Oszillators bezüglich Spiegelung am Ursprung. Der Impuls ist ebenfalls in einem Eigenzustand $|n\rangle$ der Energie (oder des Besetzungszahl-Operators) **nicht** beliebig scharf meßbar,

$$\begin{aligned}\Delta p_n^2 &= \langle n|\hat{p}^2|n\rangle - \langle n|\hat{p}|n\rangle^2 = \langle n|\hat{p}^2|n\rangle \\ &= -\frac{m\hbar\omega}{2}\langle n|(\hat{a}^\dagger)^2 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^2|n\rangle \\ &= -\frac{m\hbar\omega}{2}\left(\sqrt{(n+1)(n+2)}\langle n|n+2\rangle - \langle n|2\hat{n}+1|n\rangle + \sqrt{n(n-1)}\langle n|n-2\rangle\right) \\ &= \frac{m\hbar\omega}{2}(2n+1) = mE_n,\end{aligned}\tag{4.46}$$

wobei wir die Vertauschungsrelation (4.31), die Glgen. (4.35), (4.40) und (4.41), die Orthonormalität der Zustände $|n\rangle$, sowie den Ausdruck (4.43) für die Energie benutzt haben.

Aus den Glgen. (4.45) und (4.46) sehen wir, dass die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation für alle Energiezustände erfüllt ist,

$$\Delta q_n^2 \Delta p_n^2 = \frac{E_n^2}{\omega^2} = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{4} (2n+1)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Wir sehen auch, dass sie für den Grundzustand, also für $n=0$, gerade die untere Grenze annimmt.

Die Tatsache, dass die Nullpunktsenergie von Null verschieden ist, läßt sich mit Hilfe der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation erklären. Offenbar ist

$$\langle n|\hat{T}|n\rangle = \frac{1}{2m}\langle n|\hat{p}^2|n\rangle = \frac{1}{2m}\Delta p_n^2,$$

wobei wir Gl. (4.46) benutzt haben. Ferner ist

$$\langle n|\hat{V}|n\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle n|\hat{q}^2|n\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\Delta q_n^2,$$

wobei wir Gl. (4.45) benutzt haben. Da aufgrund der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation weder Δp_n^2 noch Δq_n^2 verschwinden dürfen, kann also weder der Erwartungswert der kinetischen noch der der potentiellen Energie im Zustand $|n\rangle$ verschwinden. Dies gilt dann natürlich auch für die Gesamtenergie und insbesondere für den Grundzustand. Also muss $E_0 > 0$ sein.

4.2.5 Ortsdarstellung der Eigenfunktionen

Die zum Zustand $|n\rangle$ gehörende Wellenfunktion im Ortsraum ist

$$\varphi_n(q) = \langle q|n\rangle .$$

Es ist zweckmäßig, die **dimensionslose** Größe

$$x \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q$$

zu definieren, so dass

$$dx = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} dq, \quad \frac{d}{dq} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{dx} .$$

In Ortsdarstellung lauten dann Orts- und Impulsoperator

$$\hat{q}_q \equiv q, \quad \hat{p}_q = -i\hbar \frac{d}{dq} = -i\sqrt{m\hbar\omega} \frac{d}{dx} .$$

Die Ausdrücke (4.29), (4.30) für die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren in Ortsdarstellung lauten dann

$$\hat{a}_q = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{d}{dx} \right), \quad \hat{a}_q^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x - \frac{d}{dx} \right) . \quad (4.47)$$

Es gilt wegen $\hat{a}|0\rangle \equiv 0$ auch

$$\begin{aligned} 0 &= \langle q|\hat{a}|0\rangle = \int dq' \langle q|\hat{a}|q'\rangle \langle q'|0\rangle = \int dq' \hat{a}_q \delta(q - q') \varphi_0(q') = \hat{a}_q \varphi_0(q) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) . \end{aligned} \quad (4.48)$$

Hier haben wir benutzt, dass $\langle q|\hat{a}|q'\rangle \equiv \hat{a}_q \delta(q - q')$ (der Beweis beruht auf ähnlichen Argumenten wie beim Matrixelement $\langle q|\hat{H}|q'\rangle$ des Hamilton-Operators), und wir haben keinen Unterschied zwischen einer q - und einer x -Abhängigkeit im Argument der Wellenfunktion $\varphi_0(q)$ gemacht. Gleichung (4.48) stellt eine lineare, homogene, gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung für die Wellenfunktion des Grundzustands dar, welche die Lösung

$$\varphi_0(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

besitzt, wie man leicht nachrechnet. Die Normierungskonstante bestimmt man aus der Forderung

$$\begin{aligned} 1 &= \langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq \langle 0|q\rangle \langle q|0\rangle = |c_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-x^2} = |c_0|^2 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \\ &= |c_0|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}} \implies c_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} , \end{aligned}$$

wobei wir eine mögliche komplexe Phase zu Null gesetzt haben. Die korrekt normierte Grundzustandswellenfunktion lautet dann

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-x^2/2}, \quad \varphi_0(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} q^2\right). \quad (4.49)$$

Höhere Anregungszustände ergeben sich aus der Relation (4.42),

$$\begin{aligned} \varphi_n(q) &= \langle q|n\rangle = \left\langle q \left| \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \right| 0 \right\rangle = \int dq' \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle q| (\hat{a}^\dagger)^n |q'\rangle \langle q'|0\rangle \\ &= \int dq' \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n \delta(q - q') \varphi_0(q') = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n \varphi_0(x) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-x^2/2} H_n(x), \end{aligned} \quad (4.50)$$

wobei

$$H_n(x) = e^{x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2} = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (4.51)$$

die sog. **Hermiteischen Polynome** sind. (Der zweite Ausdruck auf der rechten Seite folgt aus dem ersten nach längerer Rechnung.) Aus der Orthonormalität der Eigenfunktionen,

$$\delta_{mn} = \langle n|m\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq \langle n|q\rangle \langle q|m\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dq \varphi_n(q) \varphi_m(q)$$

(die Eigenfunktionen sind reellwertig!), folgt mit Gl. (4.50)

$$\sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x). \quad (4.52)$$

Aus der Wirkung der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren auf die Eigenfunktionen, vgl. Glgen. (4.40) und (4.41),

$$\begin{aligned} \hat{a}_q \varphi_n(q) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{d}{dx}\right) \varphi_n(x) = \sqrt{n} \varphi_{n-1}(x), \\ \hat{a}_q^\dagger \varphi_n(q) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x - \frac{d}{dx}\right) \varphi_n(x) = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(x), \end{aligned} \quad (4.53)$$

folgt nach Addition dieser beiden Gleichungen

$$\sqrt{2} x \varphi_n(x) = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(x) + \sqrt{n} \varphi_{n-1}(x).$$

Dies führt auf folgende **Rekursionsrelation** für die Hermiteischen Polynome,

$$\sqrt{2} x H_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} H_{n+1}(x) + \sqrt{2} n H_{n-1}(x) \quad \implies \quad H_{n+1}(x) = 2 x H_n(x) - 2 n H_{n-1}(x). \quad (4.54)$$

Daraus lassen sich die Hermiteschen Polynome rekursiv berechnen,

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, \\ H_1(x) &= 2x, \\ H_2(x) &= (2x)^2 - 2, \\ H_3(x) &= (2x)^3 - 6(2x), \dots \end{aligned}$$

Aus Gl. (4.53) folgt außerdem

$$\frac{d}{dx} \varphi_n(x) = \sqrt{2n} \varphi_{n-1}(x) - x \varphi_n(x).$$

Setzen wir Gl. (4.50) ein, so folgt daraus

$$-x H_n(x) + \frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x) - x H_n(x) \iff \frac{d}{dx} H_n(x) = 2n H_{n-1}(x). \quad (4.55)$$

Leiten wir diese Gleichung ein weiteres Mal ab und benutzen die Rekursionsrelation (4.54), so folgt unter erneuter Benutzung von Gl. (4.55) (diesmal für den Index $n+1$)

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} H_n(x) &= 2n \frac{d}{dx} H_{n-1}(x) = \frac{d}{dx} [2x H_n(x) - H_{n+1}(x)] \\ &= 2 H_n(x) + 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - \frac{d}{dx} H_{n+1}(x) \\ &= 2 H_n(x) + 2x \frac{d}{dx} H_n(x) - 2(n+1) H_n(x). \end{aligned}$$

Umstellen der Terme ergibt die Differentialgleichung

$$0 = \left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n \right) H_n(x).$$

In Abb. 4.19 sind die ersten vier Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators dargestellt. Man erkennt sehr schön das oszillatorische Verhalten im klassisch erlaubten Bereich und den exponentiellen Abfall gegen $q \rightarrow \pm\infty$ im klassisch verbotenen Bereich. Auch die Gültigkeit des **Knotensatzes** ist leicht erkennbar, d.h. $\varphi_n(q)$ enthält n Knoten.

In Abb. 4.20 sind die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten $|\varphi_n(x)|^2 \equiv \varphi_n^2(x)$ dargestellt. Man sieht, dass für die angeregten Zustände eine recht hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte besteht.

4.2.6 Parität

Zum Abschluß der Diskussion des harmonischen Oszillators diskutieren wir noch die Symmetrie der Wellenfunktionen $\varphi_n(q)$ unter **Raumspiegelungen**, $q \rightarrow -q$. Aus Gl. (4.50) und der Eigenschaft

$$H_n(-x) = (-1)^n H_n(x)$$

lesen wir unmittelbar ab, dass

$$\varphi_n(-q) = (-1)^n \varphi_n(q), \quad (4.56)$$

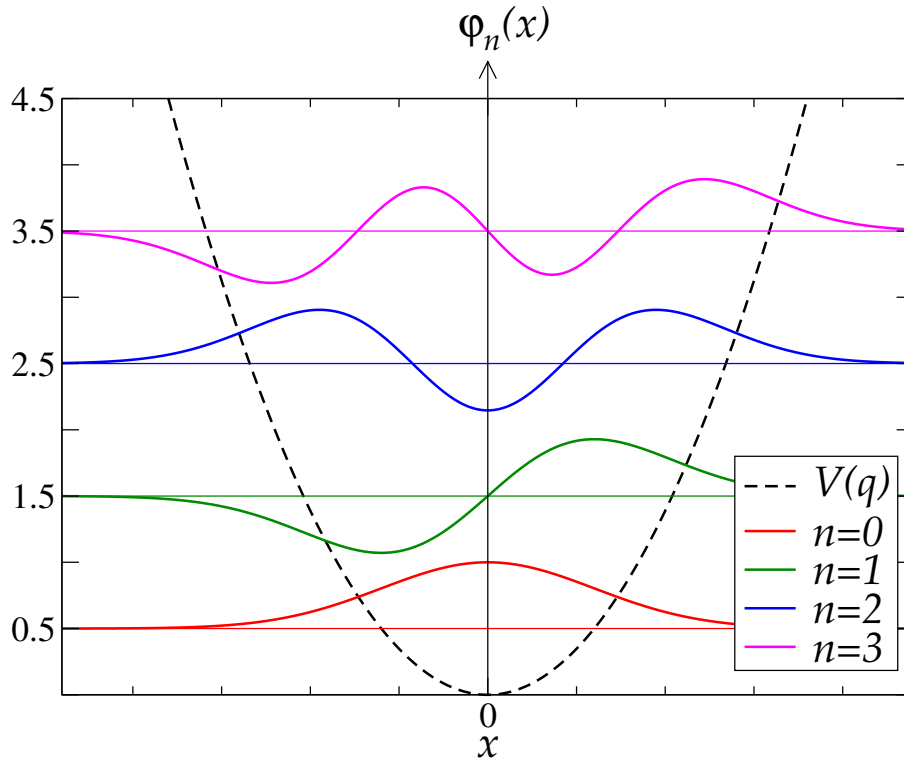


Abbildung 4.19: Wellenfunktionen des Grundzustands und der ersten drei angeregten Zustände für den harmonischen Oszillator. Der Klarheit der Darstellung wegen ist die y -Achse jeweils um die Energie E_n des n -ten Zustands (in Einheiten von $\hbar\omega$) nach oben verschoben.

die Zustände zu **geradem** n sind **symmetrisch** unter Raumspiegelungen, während die Zustände zu **ungeradem** n **antisymmetrisch** sind. Dies ist auch unmittelbar aus Abb. 4.19 ersichtlich. Man spricht bei symmetrischen Zuständen von Zuständen **gerader Parität** und bei antisymmetrischen von Zuständen **ungerader Parität**. Allgemein kann man jede Wellenfunktion in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegen,

$$\varphi_n(q) = \varphi_{n,+}(q) + \varphi_{n,-}(q) ,$$

wobei

$$\varphi_{n,\pm}(q) \equiv \frac{1}{2} [\varphi_n(q) \pm \varphi_n(-q)] \equiv \pm \varphi_{n,\pm}(-q) . \quad (4.57)$$

Für die Energie-Eigenfunktionen (4.50) des harmonischen Oszillators gilt aber aufgrund von Gl. (4.56) für gerades n , dass $\varphi_{n,+}(q) \equiv \varphi_n(q)$, $\varphi_{n,-}(q) \equiv 0$, und für ungerades n , dass $\varphi_{n,+}(q) \equiv 0$, $\varphi_{n,-}(q) \equiv \varphi_n(q)$.

Raumspiegelungen heißen auch **Paritätstransformationen**. Eine Paritätstransformation ist ein **Operator**, der das Vorzeichen der Ortskoordinaten umdreht,

$$\hat{\mathcal{P}} |q\rangle = |-q\rangle . \quad (4.58)$$

Wegen

$$\hat{\mathcal{P}}^2 |q\rangle = \hat{\mathcal{P}} |-q\rangle = |q\rangle$$

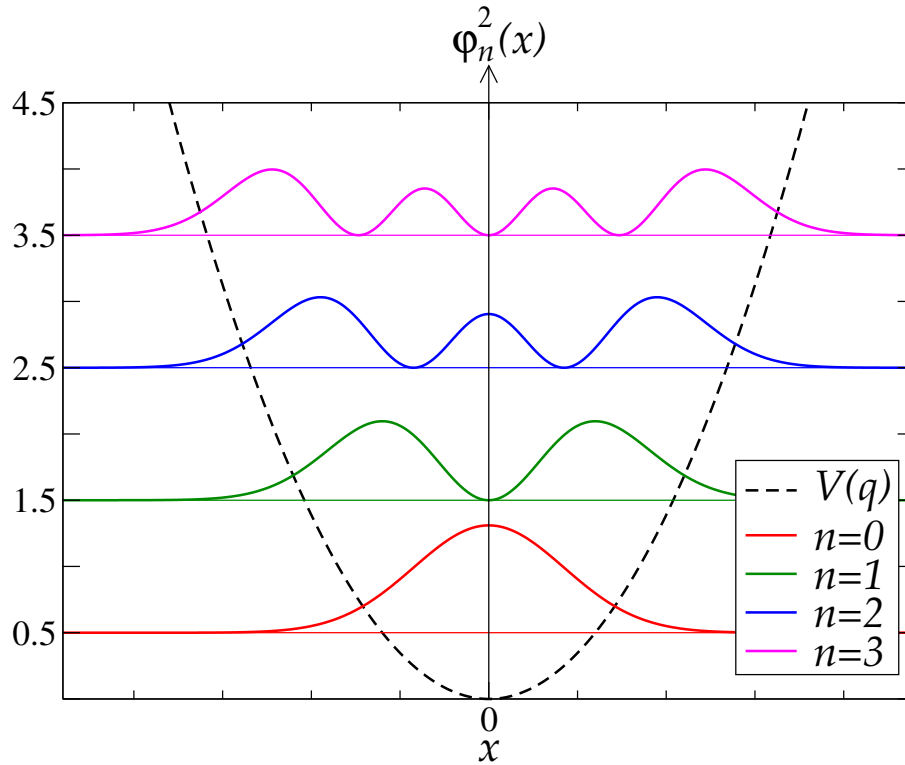


Abbildung 4.20: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Grundzustand und in den ersten drei angeregten Zuständen für den harmonischen Oszillator. Der Klarheit der Darstellung wegen ist die y -Achse jeweils um die Energie E_n des n -ten Zustands (in Einheiten von $\hbar\omega$) nach oben verschoben.

gilt

$$\hat{P}^2 = \mathbb{1} \iff \hat{P} = \hat{P}^{-1}.$$

Wegen

$$\langle q' | \hat{P} | q \rangle = \langle q' | -q \rangle = \delta(q' + q) = \delta(-q' - q) = \langle -q' | q \rangle = \langle q | -q' \rangle^* = \langle q | \hat{P} | q' \rangle^* = \langle q' | \hat{P}^\dagger | q \rangle$$

gilt auch

$$\hat{P} = \hat{P}^\dagger = \hat{P}^{-1},$$

d.h. der Paritätsoperator ist sowohl **hermitesch** wie auch **unitär**.

Wegen $\hat{P}^2 = \mathbb{1}$ können die reellen **Eigenwerte** p des Paritätsoperators nur $p = \pm 1$ sein,

$$\hat{P} | p \rangle = p | p \rangle \implies | p \rangle = \hat{P}^2 | p \rangle = \hat{P} p | p \rangle = p^2 | p \rangle \implies p = \pm 1.$$

Eine **Eigenfunktion** $| p \rangle$ des Paritätsoperators hat also entweder **positive Parität**, $p = +1$, oder **negative Parität**, $p = -1$.

Ein Operator \hat{A} transformiert sich unter Paritätstransformationen wie folgt:

$$\hat{A}' \equiv \hat{P} \hat{A} \hat{P}^\dagger.$$

Man nennt einen Operator \hat{A} **ungerade** unter Paritätstransformationen, falls

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{A}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{A} .$$

Der Ortsoperator \hat{q} ist, wie man leicht sieht, ein **ungerader Operator**,

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{q}\hat{\mathcal{P}}^\dagger|q\rangle = \hat{\mathcal{P}}\hat{q}\hat{\mathcal{P}}|q\rangle = \hat{\mathcal{P}}\hat{q}| - q\rangle = -q\hat{\mathcal{P}}| - q\rangle = -q|q\rangle \equiv -\hat{q}|q\rangle .$$

Da dies für alle $|q\rangle$ gilt, und da diese Zustände eine Orthonormalbasis bilden, gilt dies auch als Operatoridentität,

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{q}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{q} .$$

Auch der Impulsoperator \hat{p} ist ein **ungerader Operator**. Mit einer vollständigen Eins von Ortsfunktionen und der Spektraldarstellung des Impulsoperators gilt:

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{p}\hat{\mathcal{P}}^\dagger|q\rangle = \hat{\mathcal{P}} \int dq' |q'\rangle\langle q'| \int dp p |p\rangle\langle p| \hat{\mathcal{P}}|q\rangle = \int dq' dp p | - q'\rangle\langle q'|p\rangle\langle p| - q\rangle . \quad (4.59)$$

Nun benutzen wir die aus Gl. (3.25) folgende Identität

$$\langle q|p\rangle = \langle -q| - p\rangle ,$$

um Gl. (4.59) umzuschreiben,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}\hat{p}\hat{\mathcal{P}}^\dagger|q\rangle &= \int dq' dp p | - q'\rangle\langle -q'| - p\rangle\langle -p|q\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dq' | - q'\rangle\langle -q'| \int_{-\infty}^{\infty} dp p | - p\rangle\langle -p|q\rangle \\ &= \left(- \int_{\infty}^{-\infty} dq'' |q''\rangle\langle q''| \right) \left(\int_{\infty}^{-\infty} dp' p' |p'\rangle\langle p'| \right) |q\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dq'' |q''\rangle\langle q''| \left(- \int_{-\infty}^{\infty} dp' p' |p'\rangle\langle p'| \right) |q\rangle = -\hat{p}|q\rangle , \end{aligned}$$

wobei wir im drittletzten Schritt $-q' \equiv q''$ und $-p \equiv p'$ substituiert, sowie im letzten Schritt die vollständige Eins von Ortsfunktionen und die Spektraldarstellung des Impulsoperators wieder ersetzt haben. Da dies für alle $|q\rangle$ der Orthonormalbasis gilt, gilt es auch als Operatoridentität

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{p}\hat{\mathcal{P}}^\dagger = -\hat{p} .$$

Der Hamilton-Operator (4.25) des harmonischen Oszillators ist eine **gerade** Funktion der Operatoren \hat{p} und \hat{q} und deshalb **invariant unter Paritätstransformationen**,

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

Damit **vertauscht** \hat{H} aber auch mit dem Paritätsoperator,

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

Der Hamilton-Operator und der Paritätsoperator besitzen also auch ein **gemeinsames** System von Eigenfunktionen. Wir bezeichnen diese mit $|n, \pm\rangle$, so dass

$$\begin{aligned}\hat{H}|n, \pm\rangle &= E_n|n, \pm\rangle, \\ \hat{\mathcal{P}}|n, \pm\rangle &= \pm|n, \pm\rangle.\end{aligned}$$

Energie-Eigenzustände können dann nach diesen gemeinsamen Energie- und Paritäts-Eigenzuständen entwickelt werden,

$$|n\rangle = c_+|n, +\rangle + c_-|n, -\rangle,$$

mit zu bestimmenden Koeffizienten c_{\pm} . Es gilt

$$\langle q|n\rangle = \langle q|\hat{\mathcal{P}}^2|n\rangle = \langle -q|\hat{\mathcal{P}}|n\rangle = c_+\langle -q|n, +\rangle - c_-\langle -q|n, -\rangle \equiv c_+\langle q|n, +\rangle + c_-\langle q|n, -\rangle.$$

Koeffizientenvergleich ergibt

$$\varphi_{n,+}(-q) = \varphi_{n,+}(q), \quad \varphi_{n,-}(-q) = -\varphi_{n,-}(q).$$

Dies sind aber gerade die Paritätseigenschaften (4.57) der Energie-Eigenfunktionen, d.h.

$$\varphi_{n,\pm}(q) \equiv \varphi_n(q), \quad n \text{ gerade/ungerade},$$

also $c_{\pm} = 1$, $c_{\mp} = 0$ für gerades/ungerades n .

5 Wasserstoffatom

2.7.2024

Der erste große Erfolg der Quantenmechanik war die korrekte Beschreibung des Energiespektrums in wasserstoffähnlichen Atomen, d.h. Atomen mit Kernladung $+Ze$ und einem einzigen Elektron mit Ladung $-e$ in der Atomhülle. Wir wollen diesen einzigartigen Erfolg in diesem Kapitel nachvollziehen. Dazu müssen wir uns zunächst mit der **Quantentheorie des Drehimpulses** auseinandersetzen. Wir werden zum Ende des entsprechenden Abschnitts erkennen, dass die Eigenfunktionen zu gutem Gesamtdrehimpuls und guter z -Komponente des Drehimpulses in Ortsdarstellung genau die schon in der Vorlesung "Theoretische Physik III: Elektrodynamik" kennengelernten **Kugelflächenfunktionen** sind. Zur Berechnung des Energiespektrum von wasserstoffähnlichen Atomen muss dann lediglich noch eine gewöhnliche Differentialgleichung gelöst werden.

5.1 Quantentheorie des Drehimpulses

5.1.1 Vertauschungsrelationen

Der **Drehimpuls-Operator** ist definiert als

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}, \quad (5.1)$$

vgl. Tab. 2.1. Mit Hilfe der kanonischen Kommutatoren $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$, $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$, berechnet man für die Komponenten folgende **Vertauschungsrelation**,

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{L}_j] &= \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmn} (\hat{x}_k \hat{p}_l \hat{x}_m \hat{p}_n - \hat{x}_m \hat{p}_n \hat{x}_k \hat{p}_l) \\ &= \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmn} (-i\hbar \delta_{lm} \hat{x}_k \hat{p}_n + \hat{x}_k \hat{x}_m \hat{p}_l \hat{p}_n + i\hbar \delta_{kn} \hat{x}_m \hat{p}_l - \hat{x}_m \hat{x}_k \hat{p}_n \hat{p}_l) \\ &= -i\hbar \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmn} (\delta_{lm} \hat{x}_k \hat{p}_n - \delta_{kn} \hat{x}_m \hat{p}_l) \\ &= -i\hbar (\epsilon_{ikl} \epsilon_{jln} \hat{x}_k \hat{p}_n - \epsilon_{ikl} \epsilon_{jmk} \hat{x}_m \hat{p}_l) \\ &= i\hbar (\epsilon_{ikl} \epsilon_{ljn} \hat{x}_k \hat{p}_n - \epsilon_{ilk} \epsilon_{jnk} \hat{x}_n \hat{p}_l) \\ &= i\hbar (\epsilon_{ilk} \epsilon_{kjn} - \epsilon_{ink} \epsilon_{jlk}) \hat{x}_l \hat{p}_n, \end{aligned} \quad (5.2)$$

wobei wir im letzten Schritt im ersten Term die Umbenennung $k \leftrightarrow l$ und im zweiten Term die Umbenennung $n \leftrightarrow l$ vorgenommen haben. Nun benutzen wir

$$\epsilon_{ilk} \epsilon_{kjn} - \epsilon_{ink} \epsilon_{jlk} = \delta_{ij} \delta_{ln} - \delta_{in} \delta_{lj} - \delta_{ij} \delta_{nl} + \delta_{il} \delta_{nj} = \delta_{il} \delta_{nj} - \delta_{in} \delta_{lj} = \epsilon_{ijk} \epsilon_{kln}.$$

Eingesetzt in Gl. (5.2) erhalten wir die gesuchte Vertauschungsrelation,

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \epsilon_{kln} \hat{x}_k \hat{p}_n \equiv i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k. \quad (5.3)$$

Weitere Vertauschungsrelationen sind

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_i, \hat{x}_j] &= \epsilon_{ikl} (\hat{x}_k \hat{p}_l \hat{x}_j - \hat{x}_j \hat{x}_k \hat{p}_l) \\
&= \epsilon_{ikl} (-i\hbar \delta_{jl} \hat{x}_k + \hat{x}_k \hat{x}_j \hat{p}_l - \hat{x}_j \hat{x}_k \hat{p}_l) = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_k, \\
[\hat{L}_i, \hat{p}_j] &= \epsilon_{ikl} (\hat{x}_k \hat{p}_l \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{x}_k \hat{p}_l) \\
&= \epsilon_{ikl} (\hat{x}_k \hat{p}_l \hat{p}_j + i\hbar \delta_{jk} \hat{p}_l - \hat{x}_k \hat{p}_j \hat{p}_l) = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_k, \\
[\hat{L}_i, \hat{r}^2] &= \hat{L}_i \hat{x}_j \hat{x}_j - \hat{x}_j \hat{x}_j \hat{L}_i \\
&= \hat{x}_j \hat{L}_i \hat{x}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_k \hat{x}_j - \hat{x}_j \hat{L}_i \hat{x}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{x}_k = 2i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{x}_k \equiv 0, \\
[\hat{L}_i, \hat{p}^2] &= \hat{L}_i \hat{p}_j \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{p}_j \hat{L}_i \\
&= \hat{p}_j \hat{L}_i \hat{p}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{p}_j - \hat{p}_j \hat{L}_i \hat{p}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{p}_k = 2i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{p}_j \hat{p}_k \equiv 0, \\
[\hat{L}_i, \hat{r} \cdot \hat{p}] &= \hat{L}_i \hat{x}_j \hat{p}_j - \hat{x}_j \hat{p}_j \hat{L}_i \\
&= \hat{x}_j \hat{L}_i \hat{p}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_k \hat{p}_j - \hat{x}_j \hat{L}_i \hat{p}_j + i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \\
&= i\hbar \epsilon_{ijk} (\hat{x}_k \hat{p}_j + \hat{x}_j \hat{p}_k) = i\hbar (\epsilon_{ijk} + \epsilon_{ikj}) \hat{x}_k \hat{p}_j \equiv 0.
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Mit Hilfe dieser Vertauschungsrelationen berechnet man eine wichtige Vertauschungsrelation für das Quadrat des Drehimpuls-Operators,

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 &= \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_l \hat{p}_m = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{x}_l \hat{p}_m = \hat{x}_j \hat{p}_k (\hat{x}_j \hat{p}_k - \hat{x}_k \hat{p}_j) \\
&= \hat{x}_j \hat{x}_j \hat{p}_k \hat{p}_k - i\hbar \delta_{jk} \hat{x}_j \hat{p}_k - \hat{x}_j \hat{x}_k \hat{p}_k \hat{p}_j + i\hbar \delta_{kk} \hat{x}_j \hat{p}_j \\
&= \hat{r}^2 \hat{p}^2 + 2i\hbar \hat{r} \cdot \hat{p} - \hat{x}_j \hat{p}_j \hat{x}_k \hat{p}_k - i\hbar \delta_{jk} \hat{x}_j \hat{p}_k \\
&= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - (\hat{r} \cdot \hat{p})^2 + i\hbar \hat{r} \cdot \hat{p}.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Die gesuchte Vertauschungsrelation lautet unter Benutzung der Resultate (5.5)

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0, \tag{5.7}$$

d.h. das Quadrat des Drehimpuls-Operators vertauscht mit **jeder** seiner Komponenten. Dies bedeutet, dass die i -Komponente des Drehimpulses und sein Quadrat ein **gemeinsames** System von Eigenfunktionen besitzen. Allerdings vertauschen die einzelnen Komponenten des Drehimpuls-Operators nicht miteinander, s. Gl. (5.3), deshalb kann man kein gemeinsames System von Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und **allen** Komponenten von \hat{L} finden. Man kann aber **eine** Komponente, üblicherweise \hat{L}_z , herausgreifen und ein gemeinsames System von Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z konstruieren.

5.1.2 Eigenwertproblem

Das System von Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z bezeichnen wir mit $|\ell m\rangle$, so dass die folgenden **Eigenwert-Gleichungen** gelten,

$$\begin{aligned}
\hat{L}^2 |\ell m\rangle &= C_\ell |\ell m\rangle, \\
\hat{L}_z |\ell m\rangle &= C_m |\ell m\rangle.
\end{aligned} \tag{5.8}$$

Die **Eigenwerte** C_ℓ, C_m von \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind **reellwertig**, da der Drehimpuls-Operator ein **hermitescher** Operator ist (dies folgt unmittelbar aus der Hermitezität von \hat{r} und \hat{p}). Wir berechnen nun diese Eigenwerte. Dazu ist es zweckmäßig, sich sog. **Leiter-** oder **Stufenoperatoren** zu definieren,

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i \hat{L}_y . \quad (5.9)$$

Aus Gründen, die noch klar werden, heißt \hat{L}_+ der **Aufsteigeoperator** und \hat{L}_- der **Absteigeoperator**. Wie wir sehen werden, erfüllen diese Operatoren eine ähnliche Funktion wie die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beim harmonischen Oszillator. Aufgrund der Hermitezität von \hat{L} gilt

$$\left(\hat{L}_+\right)^\dagger = \hat{L}_- , \quad \left(\hat{L}_-\right)^\dagger = \hat{L}_+ . \quad (5.10)$$

Ferner gelten folgende Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= [\hat{L}_x + i \hat{L}_y, \hat{L}_x - i \hat{L}_y] = -i [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + i [\hat{L}_y, \hat{L}_x] = -2i [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \\ &= 2\hbar \hat{L}_z , \\ [\hat{L}_\pm, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x, \hat{L}_z] \pm i [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = -i\hbar \hat{L}_y \pm i^2 \hbar \hat{L}_x = \mp \hbar (\hat{L}_x \pm i \hat{L}_y) \\ &= \mp \hbar \hat{L}_\pm , \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$[\hat{L}_\pm, \hat{L}^2] = 0 . \quad (5.12)$$

Die letzte Relation gilt, da \hat{L}^2 mit allen Komponenten des Drehimpuls-Operators vertauscht, also auch mit den Linearkombinationen \hat{L}_\pm derselben.

Der Drehimpuls hat dieselbe Einheit wie die **Wirkung**,

$$[\vec{L}] = [\vec{r} \times \vec{p}] = \text{m} \cdot \text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}} = \text{Nms} = \text{Js} = [\hbar] .$$

Daher können wir die Eigenwert-Gleichungen (5.8) auch in der Form

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |\ell m\rangle &= \hbar^2 c_\ell |\ell m\rangle , \\ \hat{L}_z |\ell m\rangle &= \hbar m |\ell m\rangle , \end{aligned} \quad (5.13)$$

mit **dimensionslosen** reellwertigen Konstanten c_ℓ, m schreiben.

Behauptung: Sei $|\ell m\rangle$ Eigenzustand zu \hat{L}^2 mit Eigenwert $\hbar^2 c_\ell$ und zu \hat{L}_z mit Eigenwert $\hbar m$. Dann ist der Zustand

$$\hat{L}_\pm |\ell m\rangle$$

Eigenzustand von \hat{L}^2 zu **demselben** Eigenwert $\hbar^2 c_\ell$, aber von \hat{L}_z zum Eigenwert $\hbar(m \pm 1)$.

Beweis:

- (i) Wir zeigen zunächst, dass der Eigenwert von \hat{L}^2 im Zustand $\hat{L}_\pm |\ell m\rangle$ der gleich ist wie im Zustand $|\ell m\rangle$. Unter Benutzung der Vertauschungsrelation (5.12) erhalten wir

$$\hat{L}^2 \left(\hat{L}_\pm |\ell m\rangle \right) = \hat{L}_\pm \hat{L}^2 |\ell m\rangle = \hbar^2 c_\ell \left(\hat{L}_\pm |\ell m\rangle \right) .$$

- (ii) Wir berechnen nun den Eigenwert von \hat{L}_z im Zustand $\hat{L}_\pm |\ell m\rangle$. Unter Benutzung der Vertauschungsrelation (5.11) erhalten wir

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \left(\hat{L}_\pm |\ell m\rangle \right) &= \left(\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_\pm \right) |\ell m\rangle = \hat{L}_\pm (\hbar m \pm \hbar) |\ell m\rangle \\ &= \hbar(m \pm 1) \left(\hat{L}_\pm |\ell m\rangle \right) , \quad \text{q.e.d.}\end{aligned}$$

Bemerkung: Die Anwendung von \hat{L}_+ **erhöht** den Eigenwert von \hat{L}_z um \hbar , die Anwendung von \hat{L}_- **erniedrigt** den Eigenwert von \hat{L}_z um \hbar . Dies erklärt die Bezeichnung **Aufsteige-** bzw. **Absteigeoperator**.

Wir bestimmen nun den Bereich möglicher Werte für den Eigenwert m . Es gilt zunächst aufgrund der Hermitezität der Komponenten des Drehimpuls-Operators, $\hat{L}_i^\dagger = \hat{L}_i$, für beliebige Zustände $|\varphi\rangle$

$$\langle \varphi | \hat{L}_i^2 | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i | \varphi \rangle = \langle \hat{L}_i \varphi | \hat{L}_i \varphi \rangle = \| \hat{L}_i \varphi \|^2 \geq 0 , \quad i = x, y, z .$$

Also gilt insbesondere für $|\varphi\rangle \equiv |\ell m\rangle$

$$0 \leq \langle \ell m | \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 | \ell m \rangle = \langle \ell m | \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 | \ell m \rangle = \hbar^2(c_\ell - m^2) \langle \ell m | \ell m \rangle \equiv \hbar^2(c_\ell - m^2) ,$$

da die Zustände $|\ell m\rangle$ auf Eins normiert sind. Da $m \in \mathbb{R}$, muss also $c_\ell \geq m^2 \geq 0$ sein. Daher ist auch $\sqrt{c_\ell} \in \mathbb{R}$ und der Bereich möglicher Werte von m ist

$$-\sqrt{c_\ell} \leq m \leq \sqrt{c_\ell} . \quad (5.14)$$

Wenn nun der Aufsteigeoperator \hat{L}_+ den Eigenwert $\hbar m$ von \hat{L}_z um \hbar erhöht, m aber nach oben durch $\sqrt{c_\ell}$ beschränkt ist, dann muss es ein **maximales** $m = m_{\max}$ geben, für das

$$\hat{L}_+ |\ell m_{\max}\rangle = 0$$

ist. Genauso muss es ein **minimales** $m = m_{\min}$ geben, für das

$$\hat{L}_- |\ell m_{\min}\rangle = 0 ,$$

denn der Absteigeoperator \hat{L}_- erniedrigt den Eigenwert $\hbar m$ von \hat{L}_z um \hbar , was aber nicht beliebig oft geht, da m nach unten durch $-\sqrt{c_\ell}$ beschränkt ist.

Eine Folgerung dieser Beobachtung ist, dass wir, ausgehend vom Zustand $|\ell m_{\min}\rangle$, durch n -fache Anwendung von \hat{L}_+ , wobei $n \in \mathbb{N}_0$ geeignet gewählt ist, den Zustand $|\ell m_{\max}\rangle$ erreichen,

$$\hat{L}_+^n |\ell m_{\min}\rangle \sim |\ell m_{\max}\rangle .$$

Entsprechend können wir auch vom Zustand $|\ell m_{\max}\rangle$ beginnen und durch n -fache Anwendung von \hat{L}_- den Zustand $|\ell m_{\min}\rangle$ erreichen,

$$\hat{L}_-^n |\ell m_{\max}\rangle \sim |\ell m_{\min}\rangle .$$

Die Differenz

$$m_{\max} - m_{\min} \equiv n \in \mathbb{N}_0$$

ist eine natürliche Zahl oder Null.

Wir berechnen nun m_{\min} , m_{\max} und c_ℓ . Dazu betrachten wir

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \left(\hat{L}_x - i \hat{L}_y \right) \left(\hat{L}_x + i \hat{L}_y \right) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z, \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \left(\hat{L}_x + i \hat{L}_y \right) \left(\hat{L}_x - i \hat{L}_y \right) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z, \end{aligned} \quad (5.16)$$

und berechnen damit

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ |\ell m_{\max}\rangle = 0 = \hbar^2 (c_\ell - m_{\max}^2 - m_{\max}) |\ell m_{\max}\rangle,$$

also

$$c_\ell = m_{\max} (m_{\max} + 1). \quad (5.17)$$

Andererseits ist mit Gl. (5.16)

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- |\ell m_{\min}\rangle = 0 = \hbar^2 (c_\ell - m_{\min}^2 + m_{\min}) |\ell m_{\min}\rangle,$$

also

$$c_\ell = m_{\min} (m_{\min} - 1). \quad (5.18)$$

Vergleich der Glgen. (5.17) und (5.18) ergibt

$$\begin{aligned} 0 &= m_{\min}^2 - m_{\min} - m_{\max} - m_{\max}^2 \\ \implies m_{\min} &= \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4m_{\max} + 4m_{\max}^2} \right) = \frac{1}{2} [1 \pm (1 + 2m_{\max})]. \end{aligned}$$

Das obere Vorzeichen kann nicht die richtige Lösung sein, denn dies ergäbe $m_{\min} = m_{\max} + 1$, was im Widerspruch dazu steht, dass $m_{\max} \geq m_{\min}$ ist. Also ist

$$m_{\min} = -m_{\max}$$

und daher

$$n = m_{\max} - m_{\min} = 2 m_{\max},$$

d.h. da $n \in \mathbb{N}_0$, so ist m_{\max} entweder **ganz-** oder **halbzahlig**,

$$m_{\max} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

Wir bezeichnen nun

$$m_{\max} \equiv \ell,$$

so dass

$$c_\ell \equiv \ell(\ell + 1)$$

und fassen das bisher Gesagte zusammen:

(i) Die **Eigenwerte von \hat{L}^2** sind

$$\hbar^2 c_\ell \equiv \hbar^2 \ell(\ell + 1),$$

wobei

$$\ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$$

(ii) Die **Eigenwerte von \hat{L}_z** sind

$$\hbar m,$$

wobei die folgenden $2\ell + 1$ Werte annimmt:

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell.$$

(iii) Die Hilbert-Raumvektoren, die **Eigenzustände von \hat{L}^2 und \hat{L}_z** sind, werden mit

$$|\ell m\rangle$$

bezeichnet. Man sagt, dass diese Zustände den **Drehimpuls ℓ mit z -Komponente m** haben.

Die $2\ell + 1$ Zustände, die sich zu gegebenem ℓ im Wert von m unterscheiden, bezeichnet man als **Multiplett**:

(i) **Singlett**: $\ell = 0, m = 0$.

(ii) **Duplett**: $\ell = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

(iii) **Triplet**: $\ell = 1, m = -1, 0, +1$.

(iv) **Quadruplett**: $\ell = \frac{3}{2}, m = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$, usw.

Die Tatsache, dass der quantenmechanische Drehimpuls zu gegebenem ℓ genau $2\ell + 1$ **diskrete** Werte annimmt, bezeichnet man als **Richtungsquantelung**. Dies kann man wie in Abb. 5.1 gezeigt in einer semi-klassischen Weise veranschaulichen. Der Betrag des Drehimpulsvektors $|\vec{L}|$ liegt auf der Oberfläche einer Kugel mit Radius $\hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$. Seine z -Komponente L_z kann $2\ell + 1$ verschiedene Werte annehmen, in Abb. 5.1 also wegen $\ell = 3/2$ genau vier. Der Betrag $|\vec{L}|$ und die z -Komponente L_z können gleichzeitig scharf gemessen werden, sind mithin festgelegt, aber die x - und y -Komponente sind es nicht. Semi-klassisch kann man sich das so vorstellen, dass der Drehimpulsvektor auf einem Kegelmantel in unbestimmter Weise um die z -Achse **präzediert**, vgl. Abb. 5.1. Der Kegelradius R ist allerdings festgelegt,

$$R = \sqrt{L_x^2 + L_y^2} = \sqrt{\vec{L}^2 - L_z^2} = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1) - m^2}$$

und ist damit stets kleiner als der Kugelradius $\hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$.

woraus für reelles $\mathcal{N}_-(\ell, m)$ folgt

$$\mathcal{N}_-(\ell, m) = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}. \quad (5.21)$$

Die Glgen. (5.20) und (5.21) können wir wie folgt zusammenfassen,

$$\mathcal{N}_\pm(\ell, m) = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} = \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)}. \quad (5.22)$$

Also gilt mit Gl. (5.19)

$$\hat{L}_\pm |\ell m\rangle = \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} |\ell m \pm 1\rangle.$$

Daran erkennen wir, dass **ausschließlich** $\ell = m$ die Bedingung $\hat{L}_+ |\ell \ell\rangle = 0$ und **ausschließlich** $\ell = -m$ die Bedingung $\hat{L}_- |\ell -\ell\rangle = 0$ erfüllt.

5.1.3 Matrixdarstellung

Die Drehimpulsoperatoren besitzen eine einfache **Matrixdarstellung** im Hilbert-Raum der Zustände $|\ell m\rangle$,

$$\langle \ell' m' | \hat{L}^2 | \ell m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (5.23)$$

$$\langle \ell' m' | \hat{L}_z | \ell m \rangle = \hbar m \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}, \quad (5.24)$$

$$\langle \ell' m' | \hat{L}_\pm | \ell m \rangle = \hbar \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m', m \pm 1}. \quad (5.25)$$

Ordnen wir Zeilen und Spalten dieser (unendlich dimensionalen) Matrizen nach aufsteigendem ℓ an, so erkennen wir, dass sie eine **blockdiagonale Form** haben,

$$\left(\begin{array}{ccc} \boxed{\ell = 0} & & \\ & \boxed{\ell = \frac{1}{2}} & \\ & & \boxed{\ell = 1} \\ & & & \ddots \end{array} \right).$$

Die Untermatrizen sind **endlichdimensional**; zu gegebenem ℓ entspricht ihre Dimension genau den $2\ell + 1$ möglichen Werten von m .

Beispiel: $\ell = \frac{1}{2}$. In diesem Fall gibt es $2\ell + 1 = 2$ unterschiedliche Werte von m , also lauten die 2×2 Untermatrizen:

$$\begin{aligned} \left(\hat{L}^2 \right)_{2 \times 2} &= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{1}_{2 \times 2}, \\ \left(\hat{L}_z \right)_{2 \times 2} &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_3, \end{aligned} \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} (\hat{L}_+)_{2 \times 2} &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ (\hat{L}_-)_{2 \times 2} &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ (\hat{L}_x)_{2 \times 2} &= \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)_{2 \times 2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_1, \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$(\hat{L}_y)_{2 \times 2} = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_2. \quad (5.28)$$

Die Matrizen $\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3$ sind die sog. **Pauli-Matrizen**, die uns bei der Diskussion des **Spins** wiederbegegnen werden.

5.1.4 Ortsdarstellung

Die Ortsdarstellung der Eigenfunktionen $|\ell m\rangle$ entspricht wie üblich dem Skalarprodukt $\langle \vec{r} | \ell m \rangle$. Wir wollen nun dessen explizite Form bestimmen. Dazu bilden wir das Skalarprodukt der Eigenwert-Gleichungen (5.13) mit Eigenfunktionen des Ortes,

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{L}^2 | \ell m \rangle &\equiv \int d^3 \vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{L}^2 | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \ell m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \langle \vec{r} | \ell m \rangle, \\ \langle \vec{r} | \hat{L}_z | \ell m \rangle &\equiv \int d^3 \vec{r}' \langle \vec{r} | \hat{L}_z | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \ell m \rangle = \hbar m \langle \vec{r} | \ell m \rangle. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Wir berechnen zunächst die Matrixelemente der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z in Ortsdarstellung.

$$\langle \vec{r} | \hat{L}_z | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x | \vec{r}' \rangle = -i\hbar (x \partial_y - y \partial_x) \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'),$$

wobei wir die Ortsdarstellung des Impuls-Operators, $\hat{p}_i = -i\hbar \partial_i$, $i = x, y, z$, und die Orthonormalität der Ortszustände, $\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}')$, benutzt haben. In Kugelkoordinaten wird dieser Ausdruck besonders einfach,

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (5.30)$$

wie man durch Umschreiben der partiellen Ableitungen (nach längerer Rechnung) beweist. Analog erhalten wir mit Gl. (5.6)

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{L}^2 | \vec{r}' \rangle &= \left\langle \vec{r} \left| \hat{r}^2 \hat{p}^2 - (\hat{r} \cdot \hat{p})^2 + i\hbar \hat{r} \cdot \hat{p} \right| \vec{r}' \right\rangle \\ &= -\hbar^2 \left[r^2 \Delta_r - \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - r \frac{\partial}{\partial r} \right] \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= -\hbar^2 r^2 \left(\Delta_r - \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned}$$

wobei wir $\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \equiv r \partial / \partial r$ benutzt haben. Setzen wir noch den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten ein,

$$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cot \vartheta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (5.31)$$

vgl. Gl. (1.174) der Vorlesung “Theoretische Physik I: Klassische Mechanik”, so erhalten wir

$$\langle \vec{r} | \hat{L}^2 | \vec{r}' \rangle = -\frac{\hbar^2}{\sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \equiv -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (5.32)$$

Eingesetzt in die Eigenwert-Gleichungen (5.29) erhalten wir also

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi} \langle \vec{r} | \ell m \rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) \langle \vec{r} | \ell m \rangle , \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \vec{r} | \ell m \rangle &= \hbar m \langle \vec{r} | \ell m \rangle . \end{aligned}$$

Offensichtlich hängen die **Ortsdarstellungen** von \hat{L}^2 und \hat{L}_z ,

$$\hat{L}^2(\vartheta, \varphi) \equiv -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi} , \quad (5.33)$$

$$\hat{L}_z(\varphi) \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} , \quad (5.34)$$

nicht von r ab. Wir können daher anstelle der Ortszustände $\langle \vec{r} |$ auch einfach Zustände zu gegebenem Azimut- und Polarwinkel wählen, $\langle \vartheta \varphi |$,

$$\hat{L}^2(\vartheta, \varphi) \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle \equiv -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi} \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle , \quad (5.35)$$

$$\hat{L}_z(\varphi) \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle = \hbar m \langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle . \quad (5.36)$$

Nach Division durch \hbar^2 bzw. \hbar und Vergleich mit den Glgen. (2.110) und (2.117) aus der Vorlesung “Theoretische Physik III: Elektrodynamik” erkennen wir, dass die **Eigenfunktionen** zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z die **Kugelflächenfunktionen** sind,

$$\langle \vartheta \varphi | \ell m \rangle \equiv Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \equiv \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} , \quad (5.37)$$

mit den zugeordneten Legendre-Polynomen $P_{\ell}^m(\cos \vartheta)$. Aus den in der Vorlesung “Elektrodynamik” gewonnenen Resultaten für die Kugelflächenfunktionen zitieren wir hier der Vollständigkeit halber

(i) **Orthonormalität:**

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta Y_{\ell' m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} , \quad (5.38)$$

(ii) **Vollständigkeit:**

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \vartheta - \cos \vartheta') , \quad (5.39)$$

sowie folgende

(iii) **Symmetrierelation:**

$$Y_{\ell, -m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi). \quad (5.40)$$

Ebenfalls von Wichtigkeit ist die Symmetrie unter einer **Paritätstransformation** $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Dies entspricht einer Punktspiegelung am Ursprung, also in Kugelkoordinaten

$$(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \vartheta, \varphi + \pi).$$

Die paritätstransformierte Kugelflächenfunktion lautet dann wegen $\cos(\pi - \vartheta) = -\cos \vartheta$ und $e^{im\pi} = (-1)^m$

$$\begin{aligned} Y_{\ell m}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) &= \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} P_{\ell}^m(-\cos \vartheta) (-1)^m e^{im\varphi} \\ &\equiv \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} (-1)^{\ell+m} P_{\ell}^m(\cos \vartheta) (-1)^m e^{im\varphi} \\ &= (-1)^{\ell} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (5.41)$$

wobei wir die Symmetrierelation $P_{\ell}^m(-x) = (-1)^{\ell+m} P_{\ell}^m(x)$ der zugeordneten Legendre-Polynome benutzt haben, vgl. Glgen. (2.106) und (2.107) der Vorlesung "Elektrodynamik". Die Kugelflächenfunktionen zu **geradem/ungeradem** ℓ besitzen also **gerade/ungerade Parität**.

Wir hatten gesehen, dass ℓ und m sowohl ganz- wie auch halbzahlige Werte annehmen können. Im Falle des **Bahndrehimpulses** kann man den Wertebereich jedoch weiter einschränken. Unter einer Drehung um 2π muss die Wellenfunktion (also die Kugelflächenfunktion) wieder in sich selbst übergehen. Dies muss sowohl für $\vartheta \rightarrow \vartheta + 2\pi$ also auch für $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$ gelten. Für die ϑ -Abhängigkeit ist dies trivial, da $\cos(\vartheta + 2\pi) \equiv \cos \vartheta$. Für die φ -Abhängigkeit erhalten wir jedoch

$$e^{im\varphi} \longrightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{2im\pi} e^{im\varphi}.$$

Damit dies in sich selbst übergeht, darf m **keine halbzahligen** Werte, $m = (2k + 1)/2$ mit $k \in \mathbb{Z}$, annehmen, da $e^{i(2k+1)\pi} = (-1)^{2k+1} \equiv -1$, d.h. die Wellenfunktion würde unter einer Drehung um 2π nicht in sich selbst, sondern ihr negatives übergehen. Also sind **nur ganzzahlige** Werte von m , und damit auch solche von ℓ erlaubt, wenn wir den **Bahndrehimpuls** betrachten. Wir werden im letzten Kapitel dieser Vorlesung sehen, dass es eine andere Größe gibt, die dieselben Vertauschungsrelationen wie der Bahndrehimpuls erfüllt, aber die im Gegensatz zu letzterem auch halbzahlige Werte annehmen kann.

Zum Ende dieses Abschnittes geben wir noch die **vollständige** Ortsdarstellung der Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z an. Dazu müssen wir die Abhängigkeit von der Radialkoordinate r wiederherstellen, indem wir die Kugelflächenfunktionen mit einer (noch unbestimmten) Funktion von r multiplizieren,

$$\langle \vec{r} | \ell m \rangle = \langle r \vartheta \varphi | \ell m \rangle \equiv R(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi). \quad (5.42)$$

Die Funktion $R(r)$ muss bestimmte Eigenschaften erfüllen, damit die gesamte Wellenfunktion normierbar ist. Dies werden wir im folgenden Abschnitt besprechen.

5.2 Das quantenmechanische Zentralkraftproblem

5.2.1 Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator des quantenmechanischen Zentralkraftproblems lautet in Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r), \quad (5.43)$$

wobei die potentielle Energie

$$V(r) = -\frac{\beta}{r} \quad (5.44)$$

lediglich von der Radialkoordinate r abhängt. Für wasserstoffähnliche Atomkerne mit Ladung $+Ze$ und ein einziges Elektron der Ladung $-e$ ist $V(r)$ natürlich das wohlbekannte elektrostatische **Coulomb-Potential** $V_C(r)$, d.h.

$$\beta = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (5.45)$$

Das quantenmechanische Zentralkraftproblem ist per se ein **dreidimensionales** Problem, das aber aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials auf ein **eindimensionales** reduziert werden kann. Dies ist analog dem Kepler-Problem der Klassischen Mechanik. Um dies zu erkennen, schreiben wir den Hamilton-Operator (5.43) mit Hilfe von Gl. (5.31) und mit Hilfe des Quadrats des Drehimpuls-Operators in Ortsdarstellung, Gl. (5.33), als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta,\varphi} \right) + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r). \quad (5.46)$$

Wir suchen nach Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (5.47)$$

Die Eigenfunktionen $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ des Hamilton-Operators sind **gleichzeitig** Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Der Grund ist, dass die Operatoren \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z alle miteinander vertauschen,

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (5.48)$$

sie also ein gemeinsames System von Eigenzuständen besitzen. Dass der letzte Kommutator verschwindet, ist uns schon bekannt, vgl. Gl. (5.5) für $i = z$. Wir zeigen, dass auch die ersten beiden Kommutatoren verschwinden. Dazu bemerken wir zunächst, dass $\hat{L}^2(\vartheta, \varphi)$ und $\hat{L}_z(\varphi)$ lediglich von den Winkeln ϑ, φ abhängen, aber nicht von der Radialkoordinate r . Deshalb ist

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}^2(\vartheta, \varphi) \right] &= \left[\frac{\hat{L}^2(\vartheta, \varphi)}{r^2}, \hat{L}^2(\vartheta, \varphi) \right] = [V(r), \hat{L}^2(\vartheta, \varphi)] \\ &= \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \hat{L}_z(\varphi) \right] = \left[\frac{\hat{L}^2(\vartheta, \varphi)}{r^2}, \hat{L}_z(\varphi) \right] = [V(r), \hat{L}_z(\varphi)] = 0. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich sofort, dass auch eine Linearkombination dieser Kommutatoren, also insbesondere die, welche nach Gl. (5.46) den Hamilton-Operator \hat{H} ergibt, verschwindet, $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, q.e.d.

Das Spektrum von \hat{L}^2 und \hat{L}_z ist **diskret**, d.h. wir können die Eigenfunktionen $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ von \hat{H} mit den Indizes ℓ, m versehen. Die Eigenfunktionen müssen daher die Form (5.42) haben,

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) \equiv \psi_{\ell m}(r, \vartheta, \varphi) \equiv R(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \equiv \langle \vec{r} | \ell m \rangle . \quad (5.49)$$

Dies bedeutet, dass sie automatisch die Eigenwert-Gleichungen (5.29), bzw. (5.35) und (5.36) erfüllen.

5.2.2 Separation der Schrödinger-Gleichung

Gleichung (5.49) kann als **Separationsansatz** zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (5.47) angesehen werden. Setzen wir Gl. (5.49) in die Schrödinger-Gleichung (5.47) ein, so erhalten wir mit Gl. (5.46) nach Division durch $\psi_{\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$

$$\frac{1}{R(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] R(r) + \frac{1}{2mr^2} \frac{1}{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)} \hat{L}^2(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = E .$$

Nutzen wir noch die Eigenwert-Gleichung für $\hat{L}^2(\vartheta, \varphi)$, Gl. (5.35), aus, so erhalten wir die sog. **Radialgleichung**

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] R(r) = E R(r) . \quad (5.50)$$

Dies hat die Form einer **eindimensionalen** Schrödinger-Gleichung,

$$\hat{H}(r) R(r) = E R(r) .$$

Gesucht sind die Eigenwerte E und Eigenfunktionen $R(r)$ des **eindimensionalen** Hamilton-Operators

$$\hat{H}(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + U(r) \quad (5.51)$$

mit der kinetischen Energie

$$\hat{T}(r) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$$

(die Tatsache, dass diese nicht einfach die zweite Ableitung nach r , d^2/dr^2 , enthält, ist den krummlinigen Kugelkoordinaten geschuldet) und dem **effektiven Potential**

$$U(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} = -\frac{\beta}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} .$$

Das effektive Potential ist das gleiche wie beim Kepler-Problem der Klassischen Mechanik, vgl. Abb. 5.2. Bei großen Abständen dominiert der **attraktive** Coulomb-Anteil $-\beta/r$,

während für kleine Abstände die **repulsive** Drehimpulsbarriere $\hbar^2\ell(\ell + 1)/(2mr^2)$ die Oberhand gewinnt. Vergleichen wir diese Abbildung mit Abb. 4.10 aus Abschnitt 4.1.3, so erkennen wir, dass es sich um ein Potential vom Typ (iii) handelt, mit $q_0 \equiv 0$ und $V_\infty = 0$. Also gibt es für $E < 0$ **diskrete, gebundene** Eigenzustände von $\hat{H}(r)$, die man mit einem Index $n \in \mathbb{N}_0$ durchnummerieren kann,

$$R(r) \equiv R_{n\ell}(r) ,$$

wobei diese Funktionen aufgrund von Gl. (5.50) offensichtlich auch noch von ℓ abhängen, was wir durch den zusätzlichen Index kenntlich gemacht haben. Die zugehörigen Eigenwerte bezeichnen wir mit E_n (wir werden sehen, dass diese Eigenwerte unabhängig von ℓ sind). Dagegen erhält man für $E \geq 0$ ein **Kontinuum** von Eigenzuständen.

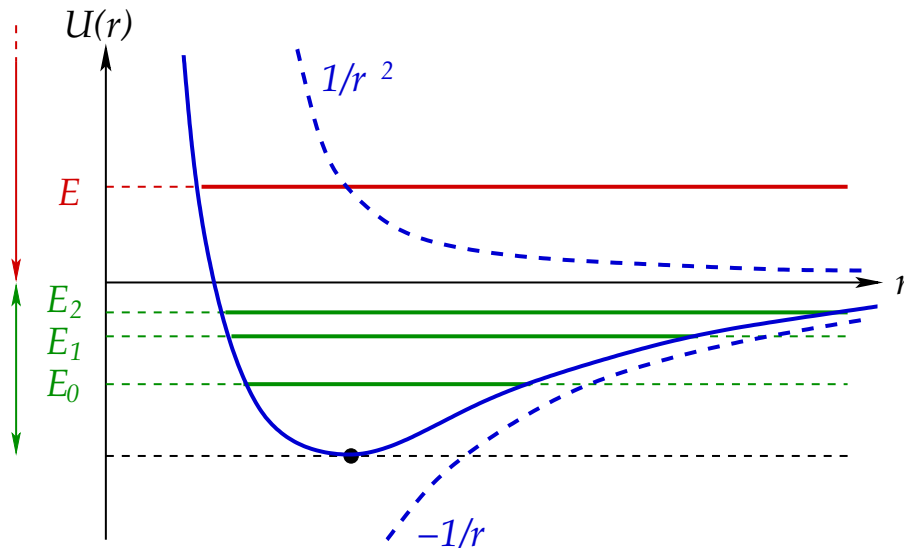


Abbildung 5.2: Das effektive Potential $U(r)$ beim quantenmechanischen Zentralkraftproblem. Für $E < 0$ gibt es (unendlich viele) diskrete Energiezustände (grüner Bereich), während es für $E \geq 0$ ein Kontinuum von Energiezuständen gibt (roter Bereich).

9.7.2011

5.2.3 Lösung der Radialgleichung

Wir kommen nun zur expliziten Lösung der Radialgleichung (5.50). Diese Gleichung läßt sich mit der Substitution

$$R(r) \equiv \frac{u(r)}{r}$$

weiter vereinfachen. Aufgrund von

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \frac{u(r)}{r} &= \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{u(r)}{r} = \frac{d}{dr} \left[\frac{u'(r)}{r} - \frac{u(r)}{r^2} \right] + \frac{2}{r} \left[\frac{u'(r)}{r} - \frac{u(r)}{r^2} \right] \\ &= \frac{u''(r)}{r} - 2 \frac{u'(r)}{r^2} + 2 \frac{u(r)}{r^3} + 2 \frac{u'(r)}{r^2} - 2 \frac{u(r)}{r^3} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} u(r) \end{aligned}$$

erhalten wir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right] u(r) = 0. \quad (5.52)$$

Wir müssen an die Lösung $u(r)$ dieser Differentialgleichung bestimmte **Forderungen** stellen:

- (i) Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ muss am Ursprung ($\vec{r} = 0$) **regulär** sein, d.h.

$$R(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{u(r)}{r} < \infty.$$

Dies bedeutet, dass

$$u(r) = O(r) \quad (r \rightarrow 0), \quad (5.53)$$

d.h. dass $u(r)$ wenigstens wie eine Potenz r^a , mit $a \geq 1$, am Ursprung verschwindet.

- (ii) Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ muss **quadratintegabel** sein,

$$\begin{aligned} \infty &> \int d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 \\ &= \int_0^\infty dr |u(r)|^2, \end{aligned} \quad (5.54)$$

wobei wir die Orthonormalität (5.38) der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt haben. Daraus folgt, dass $u(r)$ im Unendlichen schneller als $r^{-1/2}$ abfallen muss,

$$u(r) = o(r^{-1/2}) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (5.55)$$

Wir betrachten nun die Differentialgleichung (5.52) für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$.

- (i) $r \rightarrow 0$: In diesem Fall können das Zentralpotential $V(r) \sim r^{-1}$ und die Energie $E \sim r^0$ gegenüber dem Zentrifugalpotential $\sim r^{-2}$ vernachlässigt werden

$$E \ll |V(r)| = \frac{\beta}{r} \ll \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2},$$

und die Differentialgleichung (5.52) nimmt die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] u(r) \simeq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u(r) \simeq 0 \quad (5.56)$$

an.

Behauptung: Es gibt zwei linear unabhängige Lösungen dieser Differentialgleichung

$$u_1(r) \sim r^{\ell+1}, \quad u_2(r) \sim r^{-\ell}.$$

Beweis: Wir bilden die zweite Ableitung dieser Lösungen,

$$\frac{d^2 u_1(r)}{dr^2} \sim \ell(\ell+1) r^{\ell-1}, \quad \frac{d^2 u_2(r)}{dr^2} \sim (-\ell)(-\ell-1) r^{-\ell-2} = \ell(\ell+1) r^{-(\ell+2)}.$$

Ganz offensichtlich erfüllen $u_{1,2}(r)$ die Differentialgleichung (5.56), q.e.d.

Allerdings kommt die Lösung $u_2(r)$ aufgrund von Forderung (5.53) nicht in Frage, es bleibt also lediglich $u_1(r)$, d.h.

$$u(r) \sim r^{\ell+1} \quad (r \rightarrow 0) . \quad (5.57)$$

- (ii) $r \rightarrow \infty$: In diesem Fall kann man sowohl $V(r) \sim r^{-1}$ als auch die Drehimpulsbarriere $\sim r^{-2}$ gegenüber $E \sim r^0$ vernachlässigen,

$$E \gg |V(r)| = \frac{\beta}{r} \gg \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} ,$$

und die Differentialgleichung (5.52) nimmt die Form

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + E \right) u(r) \simeq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \left(\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2 \right) u(r) \simeq 0$$

an, wobei wir

$$\kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (5.58)$$

definiert haben. Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind wohlbekannt,

$$u_1(r) \sim e^{-\kappa r} , \quad u_2(r) \sim e^{+\kappa r} .$$

Für **gebundene, diskrete** Zustände ist $E < 0$ und daher $\kappa \in \mathbb{R}$. Aufgrund von Forderung (5.55) müssen wir daher $u_2(r)$ als mögliche Lösung ausschließen. Es bleibt lediglich

$$u(r) \sim e^{-\kappa r} \quad (r \rightarrow \infty) , \quad (5.59)$$

die Lösung muss exponentiell abfallen, was sich auch daraus erklärt, dass wir uns für $E < 0$ und $r \rightarrow \infty$ im klassisch verbotenen Bereich befinden.

Für **ungebundene, kontinuierliche** Zustände ist $E > 0$ und κ ist rein imaginär. Dies führt auf oszillatorische Lösungen (ebene Wellen), die nicht quadratintegrabel sind und die Forderung (5.55) daher nicht erfüllen. Dies ist allerdings kein Problem, da wir wissen, wie man solche uneigentlichen Zustände des Hilbert-Raums behandelt. Im folgenden betrachten wir aber ausschließlich den diskreten Teil des Spektrums des Hamilton-Operators, also die Zustände, bei denen das Elektron an den Atomkern gebunden ist.

Wenn wir das asymptotische Verhalten (5.57) und (5.59) der Funktion $u(r)$ in Betracht ziehen, dann liegt folgender **Lösungsansatz** für die Differentialgleichung (5.52) nahe,

$$u(r) = P(r) r^{\ell+1} e^{-\kappa r} , \quad (5.60)$$

wobei $P(r)$ ein **Polynom** zunächst unbestimmter Ordnung in r ist,

$$P(r) = \sum_{j=0}^N \alpha_j r^j . \quad (5.61)$$

Es können dabei keine negativen Potenzen von r auftreten, da sonst das asymptotische Verhalten (5.57) von $u(r)$ verletzt würde. Es können aber beliebige nicht-negative Potenzen bis zu einer Ordnung $N < \infty$ auftreten, da die Exponentialfunktion immer dafür sorgt, dass $u(r)$ normierbar bleibt.

Die zweite Ableitung des Ansatzes (5.60) nach r berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} P(r) r^{\ell+1} e^{-\kappa r} &= \frac{d}{dr} [P'(r) r^{\ell+1} + (\ell+1) P(r) r^\ell - \kappa P(r) r^{\ell+1}] e^{-\kappa r} \\ &= [P''(r) r^{\ell+1} + (\ell+1) P'(r) r^\ell - \kappa P'(r) r^{\ell+1} \\ &\quad + (\ell+1) P'(r) r^\ell + \ell(\ell+1) P(r) r^{\ell-1} - \kappa(\ell+1) P(r) r^\ell \\ &\quad - \kappa P'(r) r^{\ell+1} - \kappa(\ell+1) P(r) r^\ell + \kappa^2 P(r) r^{\ell+1}] e^{-\kappa r} \\ &= \left\{ r P''(r) + 2(\ell+1 - \kappa r) P'(r) \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r} - 2\kappa(\ell+1) + \kappa^2 r \right] P(r) \right\} r^\ell e^{-\kappa r}. \end{aligned}$$

Wir setzen dieses Ergebnis in die mit $2m/\hbar^2$ multiplizierte und durch $r^\ell e^{-\kappa r}$ dividierte Differentialgleichung (5.52) ein und erhalten

$$\begin{aligned} r P''(r) + 2(\ell+1 - \kappa r) P'(r) + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r} - 2\kappa(\ell+1) + \kappa^2 r \right] P(r) \\ = \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r} - \frac{2m\beta}{\hbar^2} + \kappa^2 r \right] P(r), \end{aligned}$$

wobei wir $V(r) = -\beta/r$ und die Definition (5.58) von κ^2 benutzt haben. Wie man sieht, heben sich zwei Terme auf der linken und rechten Seite gegenseitig auf, so dass sich dieses Ergebnis vereinfacht,

$$r P''(r) + 2(\ell+1 - \kappa r) P'(r) - 2 \left[\kappa(\ell+1) - \frac{Z}{a_B} \right] P(r) = 0, \quad (5.62)$$

wobei wir den sog. **Bohrschen Radius**

$$a_B \equiv \frac{Z\hbar^2}{m\beta} \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \quad (5.63)$$

eingeführt haben. Es empfiehlt sich nun, von der Variablen r zur Variablen

$$\rho \equiv 2\kappa r$$

überzugehen. Man beachte dabei, dass

$$\begin{aligned} P'(r) &= \frac{dP(r)}{dr} = 2\kappa \frac{dP(\rho)}{d\rho} \equiv 2\kappa P'(\rho), \\ P''(r) &= \frac{d^2P(r)}{dr^2} = 4\kappa^2 \frac{d^2P(\rho)}{d\rho^2} \equiv 4\kappa^2 P''(\rho), \end{aligned}$$

wenn wir $P(r) \equiv P(2\kappa r) \equiv P(\rho)$ setzen und vereinbaren, dass gestrichene Größen die Ableitung der betreffenden Funktion nach dem jeweiligen Argument bedeuten sollen. Gleichung (5.62) geht dann nach Division durch 2κ in die sog. **Kummersche Differentialgleichung** über,

$$\rho P''(\rho) + [2(\ell + 1) - \rho] P'(\rho) - (\ell + 1 - k) P(\rho) = 0, \quad (5.64)$$

wobei wir

$$k \equiv \frac{Z}{\kappa a_B} = \frac{Zme^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}$$

abgekürzt haben.

Wir führen zur Vereinfachung die weiteren Abkürzungen

$$b \equiv 2(\ell + 1), \quad a \equiv \ell + 1 - k$$

ein, so dass die Kummersche Differentialgleichung (5.64) in

$$\rho P''(\rho) + (b - \rho) P'(\rho) - a P(\rho) = 0$$

übergeht. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die sog. **Kummersche Funktion** $M(a, b, \rho)$, vgl. Formel (13.1.2) in [17], bzw. die sog. **konfluente hypergeometrische Funktion**, vgl. Formel (9.210.1) in [13],

$$\Phi(a, b; \rho) = 1 + \frac{a}{b} \frac{\rho}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{\rho^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{\rho^3}{3!} + \dots \quad (5.65)$$

Eine andere Bezeichnung für $\Phi(a, b; \rho)$ ist

$$\Phi(a, b; \rho) \equiv {}_1F_1(a; b; \rho).$$

Dabei ist die auf der rechten Seite auftretende Funktion ein Spezialfall der sog. **hypergeometrischen Funktion**

$${}_pF_q(\alpha_1, \dots, \alpha_p; \beta_1, \dots, \beta_q; \rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\alpha_1)_\nu (\alpha_2)_\nu \cdots (\alpha_p)_\nu}{(\beta_1)_\nu (\beta_2)_\nu \cdots (\beta_q)_\nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!},$$

wobei

$$(\alpha)_\nu \equiv \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+\nu-1), \quad (\alpha)_0 \equiv 1.$$

Daraus folgt

$${}_1F_1(a; b; \rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(a)_\nu}{(b)_\nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!}, \quad (5.66)$$

was mit Gl. (5.65) übereinstimmt.

Die Kummersche Differentialgleichung (5.64) ist eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung und hat daher **zwei** linear unabhängige Lösungen. Um die **allgemeine** Lösung zu erhalten, muss man diese mit (aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen) Konstanten c_1, c_2 multiplizieren und addieren,

$$P(\rho) = c_1 \Phi(a, b; \rho) + c_2 \rho^{1-b} \Phi(a - b + 1, 2 - b; \rho). \quad (5.67)$$

Wir betrachten das Verhalten des zweiten Terms für $r = 2\kappa\rho \rightarrow 0$. Die konfluente hypergeometrische Funktion ist in diesem Limes regulär, da sie ausschließlich nicht-negative Potenzen von ρ enthält. Es ist jedoch

$$\rho^{1-b} = \rho^{1-2(\ell+1)} = \rho^{-(2\ell+1)} \sim r^{-(2\ell+1)}$$

und damit würde der zweite Term in $u(r)$ einen Term

$$r^{\ell+1} r^{-(2\ell+1)} = r^{-\ell}$$

erzeugen. Einen Term dieser Art hatten wir aber schon oben aufgrund der Bedingung, dass $u(r)$ am Ursprung regulär sein muss, ausgeschlossen. Wir müssen daher $c_2 \equiv 0$ setzen und haben als Lösung der Differentialgleichung (5.52)

$$u(r) = c_1 \Phi(\ell + 1 - k, 2(\ell + 1); 2\kappa r) r^{\ell+1} e^{-\kappa r} . \quad (5.68)$$

Die Konstante c_1 bestimmen wir am Schluss aus der Normierungsbedingung

$$1 = \int_0^\infty dr |u(r)|^2 , \quad (5.69)$$

vgl. Gl. (5.54).

5.2.4 Spektrum

Im allgemeinen ist Φ ein Polynom **unendlicher** Ordnung in $\rho = 2\kappa r$. Dies darf aber nicht sein, weil dies die Quadratintegrierbarkeit von $u(r)$ verletzen würde. Wir müssen also fordern, dass die Reihe (5.65) bei einer **endlichen** Ordnung $n_r < \infty$ **abbricht**. Dies gelingt, falls

$$\ell + 1 - k \equiv -n_r , \quad n_r \in \mathbb{N}_0 , \quad (5.70)$$

weil dann bei $\nu = n_r + 1$

$$(a)_\nu \equiv (\ell + 1 - k)_{n_r+1} = (\ell + 1 - k)(\ell + 1 - k + 1) \cdots (\ell + 1 - k + n_r) \equiv 0 ,$$

da der letzte Faktor aufgrund von Gl. (5.70) gleich Null ist. Mithin verschwindet der Zähler des Koeffizienten von ρ^ν in der konfluente hypergeometrischen Funktion (5.65). Auch für größere Werte von ν tritt stets ein solcher Faktor im Zähler auf, so dass auch alle höheren Terme verschwinden. Die höchste Potenz von ρ , die auftreten kann, ist also n_r und Φ bricht nach der Ordnung $r^{n_r} = r^{k-\ell-1}$ ab. Man bezeichnet n_r als **radiale Quantenzahl**.

Damit aber n_r eine natürliche Zahl (inklusive der Null) ist, muss k eine **natürliche Zahl** sein,

$$n_r + \ell + 1 = k \equiv \frac{Z}{\kappa a_B} = \frac{Zme^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \in \mathbb{N} . \quad (5.71)$$

Dies geht nur für **bestimmte** Werte von κ , d.h. gemäß Gl. (5.58) nur für **bestimmte Werte der Energie E** . Wir werden also automatisch aufgrund der **Quadratintegrierbarkeit** der Wellenfunktion und der damit verbundenen **Abbruchbedingung** (5.70) auf ein

diskretes Energiespektrum geführt! Dies ist übrigens ein explizites Beispiel für das heuristische Argument aus Abschnitt 4.1.3, dass bei einem beschränkten klassisch erlaubten Bereich das Eigenwertspektrum diskret sein muss.

Wir bezeichnen nun

$$k = n_r + \ell + 1 \equiv n = \frac{Z}{\kappa a_B} \in \mathbb{N} \quad (5.72)$$

als sog. **Hauptquantenzahl**. Mit Hilfe von Gl. (5.58) bestimmen wir die zugehörigen **Energie-Eigenwerte**,

$$\kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \equiv \frac{Z^2}{a_B^2 n^2} \iff E \equiv E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{Z^2}{n^2} \equiv -E_R \frac{Z^2}{n^2}, \quad (5.73)$$

mit der **Rydberg-Energie**

$$E_R \equiv \frac{\hbar^2}{2m a_B^2} = \frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \simeq 13.6 \text{ eV}, \quad (5.74)$$

vgl. Gl. (1.47). Die Energie-Eigenwerte (5.73) stimmen also für $Z = 1$ mit den im Rahmen des Bohrschen Atommodells gefundenen diskreten Energien des Elektrons im Wasserstoffatom überein. Dies kann als erster großer Erfolg der quantenmechanischen Beschreibung des Zentralkraftproblems betrachtet werden!

Der **Grundzustand** wird für $n = 1$ angenommen und trägt die Energie

$$E_1 = -Z^2 E_R.$$

Es gibt desweiteren unendlich viele **angeregte Zustände** mit Energien $E_n > E_1$, $n = 2, 3, \dots$. Für $n \rightarrow \infty$ geht $E_n \rightarrow E_\infty \equiv 0$.

Die Energien (5.73) hängen nicht von der Quantenzahl ℓ des Bahndrehimpulses, der sog. **Nebenquantenzahl**, ab. Diese Entartung ist rein zufällig und hängt mit dem $1/r$ -Verhalten des Coulomb-Potentials zusammen. Für Abweichungen von diesem Verhalten wird die Entartung aufgehoben. Für jedes $n \in \mathbb{N}$ kann $\ell = n - n_r - 1$, vgl. Gl. (5.72), wegen $n_r \in \mathbb{N}_0$ die folgenden Werte annehmen:

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (5.75)$$

Es gibt also zu gegebenem n genau n in der Energie entartete Energieniveaus mit verschiedenem ℓ . Diese Niveaus sind aufgrund der verschiedenen Werte der **magnetischen Quantenzahl**, $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$, außerdem noch $(2\ell + 1)$ -fach entartet. Die gesamte Entartung des n -ten Energieniveaus ist also

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = \sum_{\ell=1}^n (2\ell - 1) = n^2,$$

wobei wir Gl. (0.122.1) aus [13] benutzt haben.

Das resultierende **Termschema** für das **Wasserstoffatom** sieht wie in Abb. 5.3 gezeigt aus. Die **Hauptquantenzahl** n definiert die sog. **Elektronenschale** (traditionell

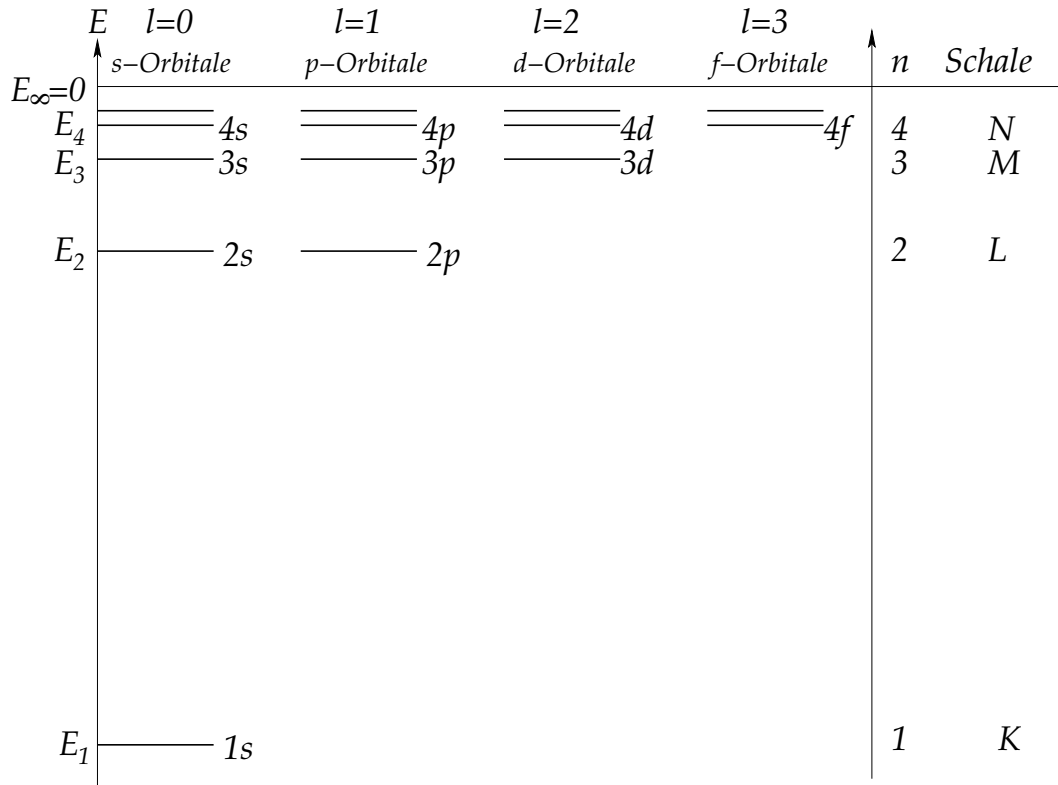


Abbildung 5.3: Termschema des Wasserstoffatoms.

mit K, L, M, N, \dots bezeichnet). Die Elektronenschalen sind n^2 -fach entartet. Die **Nebenquantenzahl** ℓ definiert das sog. **Orbital** (traditionell mit s, p, d, f, \dots bezeichnet). Dieses ist $(2\ell + 1)$ -fach entartet.

Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus erklären die Einführungskapitel erläuterten **Spektralerien** des Wasserstoffatoms, vgl. Abb. 1.16. Bei einem Übergang von m -ten auf das n -te Energieniveau wird dabei Licht der Energie

$$\hbar\omega_{nm} = E_m - E_n = -E_R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = E_R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

abgestrahlt, vgl. Gl. (1.40).

5.2.5 Eigenfunktionen

Wir berechnen nun noch die zu den diskreten Energieniveaus gehörenden **Eigenfunktionen** in wasserstoffähnlichen Atomen. Setzen wir die Lösung der Radialgleichung (5.68) mit $k \equiv n$ in $R(r) = u(r)/r$ und den resultierenden Ausdruck in Gl. (5.49) ein, so erhalten wir

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = c_1 \Phi(\ell + 1 - n, 2(\ell + 1); 2\kappa r) r^\ell e^{-\kappa r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \quad (5.76)$$

Wir bemerken, dass die konfluente hypergeometrische Funktion aufgrund der Abbruchbedingung (5.72) ein Polynom $(n - \ell - 1)$ -ten Grades in r ist,

$$\Phi(\ell + 1 - n, 2(\ell + 1); \rho) = \sum_{\nu=0}^{n-\ell-1} \frac{(\ell + 1 - n)_\nu}{(2\ell + 2)_\nu} \frac{\rho^\nu}{\nu!} .$$

Dieses Polynom ist bis auf einen Faktor identisch mit den sog. **zugeordneten Laguerre-Polynomen**,

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = (-1)^{2\ell+1} \frac{[(n + \ell)!]^2}{(2\ell + 1)!(n - \ell - 1)!} \Phi(\ell + 1 - n, 2(\ell + 1); \rho) . \quad (5.77)$$

Die zugeordneten Laguerre-Polynome sind allgemein definiert als

$$L_p^k(z) = \frac{d^k}{dz^k} L_p(z) , \quad k \leq p , \quad (5.78)$$

wobei

$$L_p(z) = e^z \frac{d^p}{dz^p} z^p e^{-z} \quad (5.79)$$

die **gewöhnlichen Laguerre-Polynome** sind. Man kann zeigen, dass

$$L_p^k(z) = \frac{p!}{(p - k)!} e^z \frac{d^p}{dz^p} z^{p-k} e^{-z} . \quad (5.80)$$

Wir können die Wellenfunktion (5.76) also auch schreiben als

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \mathcal{N}_{n\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\kappa r) r^\ell e^{-\kappa r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) . \quad (5.81)$$

Wir bestimmen nun die (reell zu wählende) Normierungskonstante. Mit der Orthonormalität (5.38) der Kugelflächenfunktionen gilt

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3\vec{r} |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \mathcal{N}_{n\ell}^2 [L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\kappa r)]^2 r^{2\ell} e^{-2\kappa r} \\ &= \mathcal{N}_{n\ell}^2 \frac{1}{(2\kappa)^{2\ell+3}} \int_0^\infty d\rho e^{-\rho} \rho^{2(\ell+1)} [L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)]^2 , \end{aligned}$$

wobei wir von der ersten zur zweiten Zeile die Variablensubstitution $\rho = 2\kappa r$ durchgeführt haben. Das verbleibende Integral entnimmt man einer Formelsammlung oder Anhang f. von [8],

$$\int_0^\infty d\rho e^{-\rho} \rho^{2(\ell+1)} [L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)]^2 = \frac{2n[(n + \ell)!]^3}{(n - \ell - 1)!} .$$

Wir erhalten also für die Normierungskonstante

$$\mathcal{N}_{n\ell} = -(2\kappa)^{\ell+3/2} \frac{1}{(n + \ell)!} \sqrt{\frac{(n - \ell - 1)!}{2n(n + \ell)!}} . \quad (5.82)$$

Das negative Vorzeichen stammt dabei von der Wahl der Phase der Wellenfunktion. Der endgültige Ausdruck für die Wellenfunktion (5.76) lautet also

$$\begin{aligned}\psi_{n\ell m}(\vec{r}) &= -2\kappa \sqrt{\frac{\kappa}{n}} \frac{1}{(n+\ell)!} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} (2\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\kappa r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \\ &\equiv R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi),\end{aligned}\quad (5.83)$$

womit wir die radiale Wellenfunktion $R_{n\ell}(r)$ identifiziert haben. Die Wellenfunktionen (5.83) sind **orthonormal**,

$$\int d^3\vec{r} \psi_{n'\ell'm'}^*(\vec{r}) \psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} . \quad (5.84)$$

Die Radialfunktionen für **maximales** $\ell = n - 1$ haben aufgrund von Gl. (5.80) für $p = k (\equiv n + \ell = 2\ell + 1 = 2n - 1)$,

$$L_p^p(z) = p! e^z \frac{d^p}{dz^p} e^{-z} = p! (-1)^p ,$$

eine besonders einfache Form,

$$\begin{aligned}R_{n,n-1}(r) &= -2\kappa \sqrt{\frac{\kappa}{n}} \frac{1}{[(2n-1)!]^{3/2}} (2\kappa r)^{n-1} e^{-\kappa r} (-1)^{2n-1} (2n-1)! \\ &= (2\kappa)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} (2\kappa r)^{n-1} e^{-\kappa r},\end{aligned}\quad (5.85)$$

d.h. sie haben **keine Knoten!**

Beispiel: s -Wellenfunktion:

$$R_{10}(r) = 2\kappa^{3/2} e^{-\kappa r} .$$

Im allgemeinen haben Polynome genauso viele Knoten, wie ihrer Ordnung entspricht. Die zugeordneten Laguerre-Polynome in der Wellenfunktion (5.83) sind von der Ordnung $n + \ell - (2\ell + 1) \equiv n - \ell - 1 \equiv n_r$, haben mithin n_r Knoten. 12.7.2024

Die **radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten** sind definiert als

$$w_{n\ell}(r) dr = dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 = dr r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 . \quad (5.86)$$

Sie sind auf Eins normiert,

$$1 = \int d^3\vec{r} |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr w_{n\ell}(r) . \quad (5.87)$$

Beispiel: s -Wellenfunktion:

$$w_{10}(r) = 4\kappa^3 r^2 e^{-2\kappa r} .$$

Das Maximum dieser Funktion liegt bei r_* , vgl. Abb. 5.4, welches durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$0 = \left. \frac{dw_{10}}{dr} \right|_{r=r_*} = 4\kappa^3 (2r_* - 2\kappa r_*^2) e^{-2\kappa r_*} = 8\kappa^3 r_* (1 - \kappa r_*) e^{-2\kappa r_*}$$

$$\implies r_* = \frac{1}{\kappa} = \frac{a_B}{Z} \equiv a_B,$$

wobei wir in den letzten beiden Schritten Gl. (5.72) mit $n = 1$ und $Z = 1$ benutzt haben. Das **Maximum** der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Wasserstoffatom liegt also beim **Bohrschen Radius** a_B .

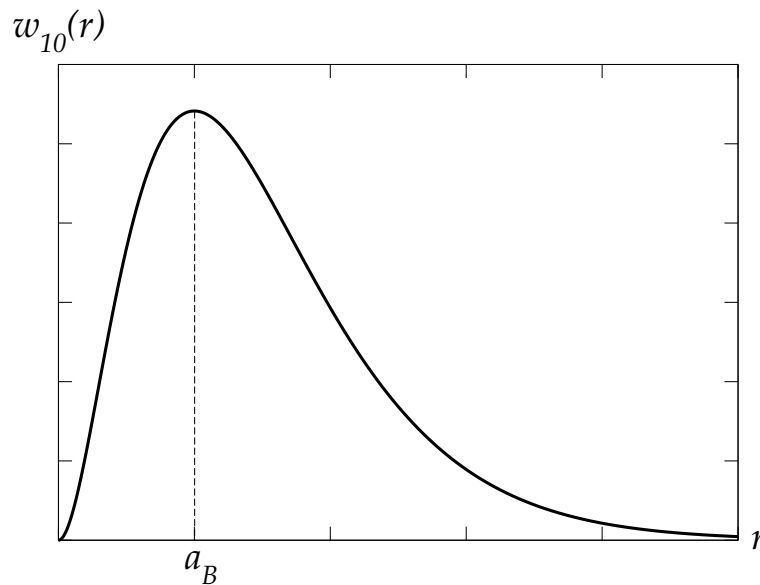


Abbildung 5.4: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit im $1s$ -Zustand.

Die **winkelabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten** sind definiert als

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{\ell m}(\vartheta, \varphi) d \cos \vartheta d \varphi &= \int_0^\infty dr r^2 |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 d \cos \vartheta d \varphi = |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 d \cos \vartheta d \varphi \\ &= \frac{2\ell + 1}{4\pi} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} |P_\ell^m(\cos \vartheta)|^2 d \cos \vartheta d \varphi, \end{aligned} \quad (5.88)$$

wobei wir die Normiertheit der Radialfunktionen, Gl. (5.87), und die explizite Form der Kugelflächenfunktionen, Gl. (5.37), benutzt haben.

Zum Schluss dieses Kapitels verdeutlichen wir die Wellenfunktionen der niedrigsten Orbitale graphisch, s. Abb. 5.5. Man erkennt sehr schön die “Keulen”, die aufgrund der Form der Kugelflächenfunktionen zustandekommen. Desweiteren sieht man auch die weiter oben diskutierte Tatsache bestätigt, dass ein Orbital zu gegebenem n, ℓ vom Ursprung in radialer Richtung nach außen zeigend genau $n - \ell - 1$ Knoten hat.

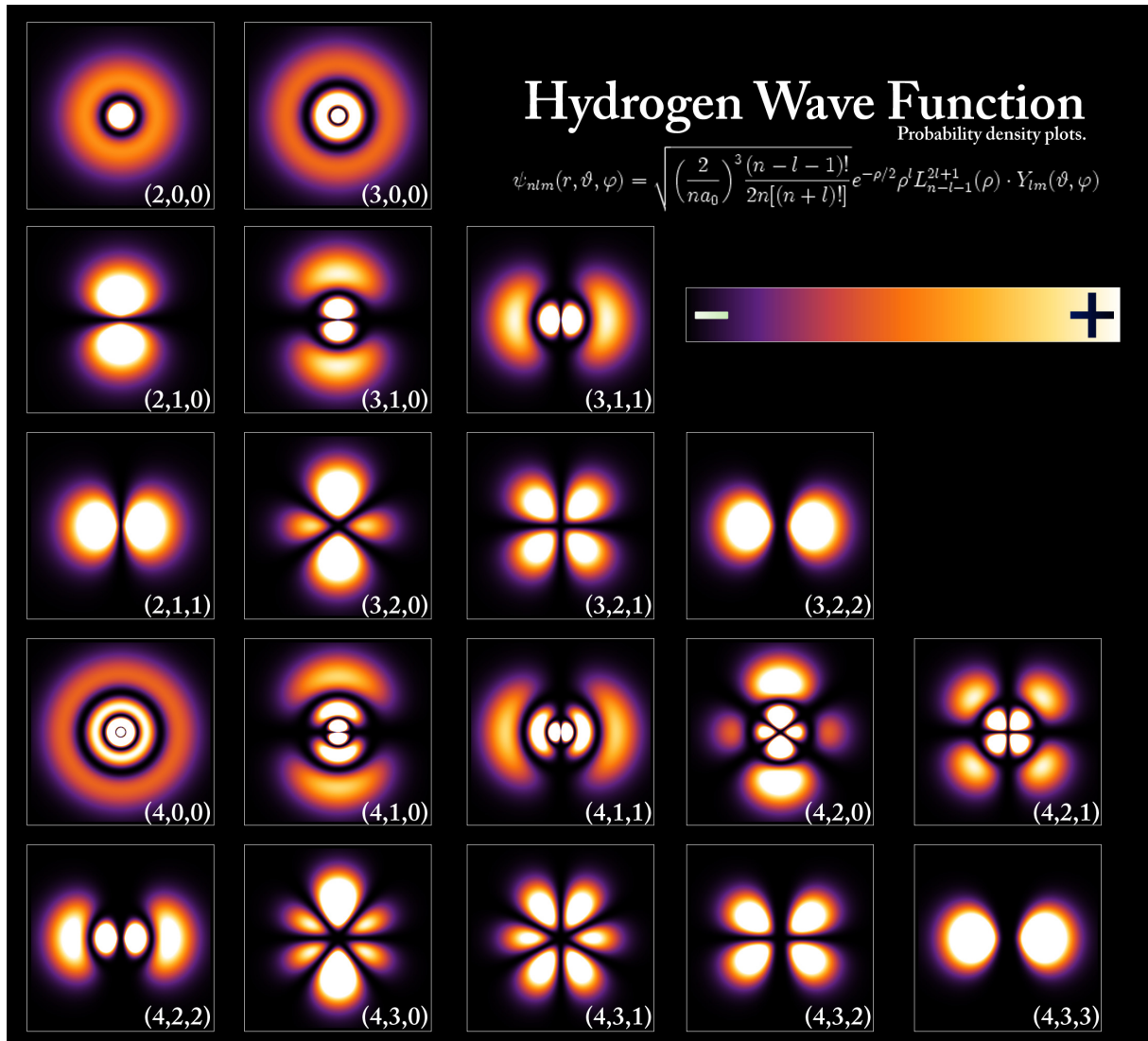


Abbildung 5.5: Die Wellenfunktionen der niedrigsten Orbitale (mit Ausnahme des 1s-Zustands) [18]. Die Zahlen in Klammern geben die Werte (n, ℓ, m) des jeweiligen Orbitals an.

6 Spin

Die Entartung der Orbitale zu gegebenem ℓ hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl m lässt sich in **Magnetfeldern** aufheben. Dieses Phänomen ist unter dem Namen **Zeeman-Effekt** bekannt. Durch das **Stern-Gerlach-Experiment** wurde aber bewiesen, dass es neben dem Bahndrehimpuls eine weitere Quantenzahl mit den Eigenschaften eines Drehimpuls geben musste, den **Spin**. Für Fermionen nimmt er halbzahlige Werte an, z.B. für das Elektron den Wert $S = 1/2$. Um diesen Befund in der quantenmechanischen Beschreibung von wasserstoffähnlichen Atomen Rechnung zu tragen, muss man die Schrödinger-Gleichung zur **Pauli-Gleichung** erweitern.

6.1 Geladene Teilchen in elektromagnetischen Feldern

6.1.1 Hamilton-Operator

Wie wir aus der Vorlesung “Theoretische Physik III: Elektrodynamik” wissen, können elektrische und magnetische Felder durch das skalare Potential φ und das Vektorpotential \vec{A} ausgedrückt werden (wir benutzen für das skalare Potential das Symbol V , um Verwechslungen mit einer Wellenfunktion auszuschließen),

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = -\vec{\nabla}\varphi(t, \vec{r}) - \frac{\partial \vec{A}(t, \vec{r})}{\partial t}, \quad \vec{B}(t, \vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(t, \vec{r}).$$

Für das im vorangegangenen Kapitel besprochene quantenmechanische Zentralkraftproblem ist das skalare Potential bis auf einen Faktor q mit dem Coulomb-Potential identisch, $q\varphi(t, \vec{r}) \equiv V(t, \vec{r}) \equiv V_C(r)$. Wir hatten den Hamilton-Operator in Anwesenheit eines Vektorpotentials schon in Gl. (2.72) kennengelernt. Dazu müssen wir nun noch das skalare Potential $V(t, \vec{r})$ addieren, so dass der Hamilton-Operator für ein Teilchen der Ladung q lautet

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(t, \vec{r}) \right]^2 + V(t, \vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar q}{2m} \left[\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) \right] + \frac{i\hbar q}{m} \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} A^2(t, \vec{r}) + V(t, \vec{r}). \end{aligned} \quad (6.1)$$

Hier haben wir, wie nach Gl. (2.72) diskutiert, ausgenutzt, dass der Gradientenoperator sowohl auf das Vektorpotential wie auch auf eine hinter \hat{H} stehende Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ wirkt. Wählen wir nun noch die **Coulomb-Eichung**,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(t, \vec{r}) = 0,$$

so vereinfacht sich der Hamilton-Operator (6.1) zu

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar q}{m} \vec{A}(t, \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} A^2(t, \vec{r}) + V(t, \vec{r}). \quad (6.2)$$

6.1.2 Statische, homogene Magnetfelder

In **statischen, homogenen** Magnetfeldern, $\vec{B}(t, \vec{r}) \equiv \vec{B} = \overrightarrow{\text{const.}}$ läßt sich das Vektorpotential auf einfache Weise durch das Magnetfeld ausdrücken,

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (6.3)$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{A} &= \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \vec{e}_i \partial_j (\epsilon_{klm} B_l x_m) \\ &= \frac{1}{2} \vec{e}_i (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \partial_j (B_l x_m) \\ &= \frac{1}{2} \vec{e}_i \partial_j (B_i x_j - B_j x_i) = \frac{1}{2} (\vec{B} \partial_j x_j + x_j \partial_j \vec{B} - \vec{e}_i B_j \partial_j x_i - \vec{r} \partial_j B_j) \\ &= \frac{1}{2} (3 \vec{B} + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \vec{B} - \vec{B} - \vec{r} \vec{\nabla} \cdot \vec{B}) = \vec{B} + \frac{1}{2} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \vec{B}, \end{aligned}$$

wobei wir von der vorletzten zur letzten Zeile $\partial_j x_i = \delta_{ij}$ und in der letzten die Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ ausgenutzt haben. Für homogene Magnetfelder verschwindet auch der letzte Term und wir erhalten die Identität $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, q.e.d.

Der Ausdruck (6.3) erfüllt auch die Coulomb-Eichung,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} &= \frac{1}{2} \vec{\nabla} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \partial_i (B_j x_k) \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} (x_k \partial_i B_j + B_j \delta_{ik}) = \frac{1}{2} \vec{r} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \equiv 0 \end{aligned}$$

für homogene Magnetfelder.

Wir berechnen nun den Hamilton-Operator (6.2) mit Gl. (6.3). Dazu brauchen wir noch

$$-i\hbar \vec{A} \cdot \vec{\nabla} = -\frac{i\hbar}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{\nabla} = -\frac{i\hbar}{2} \epsilon_{ijk} B_i x_j \partial_k = -\frac{i\hbar}{2} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \equiv \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \hat{L},$$

mit dem Drehimpuls-Operator $\hat{L} \equiv \vec{r} \times \hat{p}$, und

$$\begin{aligned} A^2 &= \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r})^2 = \frac{1}{4} \epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} B_j B_l x_k x_m \\ &= \frac{1}{4} (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) B_j B_l x_k x_m = \frac{1}{4} [B^2 r^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2] \\ &= \frac{1}{4} B^2 r^2 (1 - \cos^2 \vartheta) = \frac{1}{4} B^2 r^2 \sin^2 \vartheta, \end{aligned}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen \vec{B} und \vec{r} bezeichnet, $\vec{B} \cdot \vec{r} \equiv B r \cos \vartheta$. Eingesetzt in Gl. (6.2) ergibt sich also für **homogene Magnetfelder**

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\mathbf{q}}{2m} \vec{B} \cdot \hat{L} + \frac{\mathbf{q}^2}{8m} B^2 r^2 \sin^2 \vartheta + V(t, \vec{r}). \quad (6.4)$$

Wir definieren den Operator des **magnetischen Moments** als

$$\hat{\vec{\mu}} \equiv \frac{\mathbf{q}}{2m} \hat{\vec{L}} - \frac{\mathbf{q}^2}{8m} r^2 \sin^2 \vartheta \vec{B}, \quad (6.5)$$

so dass wir Gl. (6.4) schreiben können als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \vec{B} \cdot \hat{\vec{\mu}} + V(t, \vec{r}). \quad (6.6)$$

Man beachte die Analogie zur klassischen Elektrodynamik:

$$V_{\text{mag}} \equiv -\vec{B} \cdot \vec{\mu} \quad (6.7)$$

ist die potentielle Energie eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ im Magnetfeld \vec{B} .

In Anwendung auf die Bewegung von Elektronen der Ladung $\mathbf{q} = -e$ in Atomen lassen sich die beiden Terme in Gl. (6.5) wie folgt interpretieren. Der zweite Term steht für das **induzierte** magnetische Moment, denn es verschwindet beim Abschalten von \vec{B} . Es ist daher für den **Diamagnetismus** von Atomen verantwortlich. Der erste Term dagegen bleibt auch bei verschwindenden äußeren Feldern erhalten, es handelt sich daher um das **permanente** magnetische Moment von Atomen, welches aufgrund der **Bahn**bewegung der Elektronen um den Atomkern zustandekommt. Entweder richtet sich das magnetische Moment beim Einschalten eines äußeren Magnetfelds nach diesem aus, dann handelt es sich um **Paramagnetismus**. Oder aber die magnetischen Momente richten sich spontan ohne äußeres Feld aus, dann handelt es sich um **Ferromagnetismus**. Man beachte dass sich aufgrund von $\mathbf{q} = -e$ der Drehimpuls und das magnetische Moment für Elektronen in **entgegengesetzte** Richtungen ausrichten, um die potentielle Energie zu minimieren.

6.1.3 Zeeman-Effekt

Wir betrachten wasserstoffähnliche Atome in nicht zu starken äußeren Magnetfeldern. Für kleine Magnetfeldstärken können wir den diamagnetischen Beitrag zu Gl. (6.5) vernachlässigen. Dann erhalten wir für Elektronen der Ladung $\mathbf{q} = -e$ im Coulomb-Potential $V_C(r)$ des Atomkerns und in einem homogenen Magnetfeld $\vec{B} = B \vec{e}_z$ aus den Glgen. (6.5) und (6.6) den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z + V_C(r) \equiv \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z, \quad (6.8)$$

wobei

$$\hat{H}_0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_C(r)$$

der Hamilton-Operator für das Elektron für **verschwindendes** äußeres Magnetfeld ist.

Die Schrödinger-Gleichung für dieses Problem ist ohne größeren Aufwand sofort lösbar. Wir bemerken zunächst, dass

$$[\hat{H}, \hat{H}_0] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}_0, \hat{L}^2] = [\hat{H}_0, \hat{L}_z] = 0,$$

d.h. der **maximale Satz miteinander vertauschender Operatoren** ist nach wie vor $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z$, wie im Fall **ohne** äußeres Magnetfeld (\hat{H} ist lediglich eine Linearkombination von \hat{H}_0 und \hat{H}_z , also nicht linear unabhängig). Die Eigenfunktionen von \hat{H} sind daher nach wie vor die Wellenfunktion $\psi_{n\ell m}(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | n \ell m \rangle$. Lediglich die **Energie-Eigenwerte** verschieben sich aufgrund des äußeren Magnetfelds,

$$\hat{H} |n \ell m\rangle = \left(\hat{H}_0 + \frac{e B}{2 m} \hat{L}_z \right) |n \ell m\rangle = \left(E_{0,n} + \frac{e B}{2 m} \hbar m \right) |n \ell m\rangle \equiv E_{n\ell m} |n \ell m\rangle, \quad (6.9)$$

wobei

$$E_{n\ell m} \equiv E_{0,n} + \frac{e \hbar}{2 m} B m, \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell. \quad (6.10)$$

Dabei sind $E_{0,n} \equiv -E_R Z^2/n^2$ die Energie-Eigenwerte in Abwesenheit äußerer Magnetfelder, vgl. Gl. (5.73). In einem äußeren Magnetfeld wird also die **Entartung** der Zustände zu festem ℓ bezüglich der magnetischen Quantenzahl m **aufgehoben**. Das resultierende Termschema ist in Abb. 6.1 am Beispiel eines d -Orbitals ($\ell = 2$) veranschaulicht.

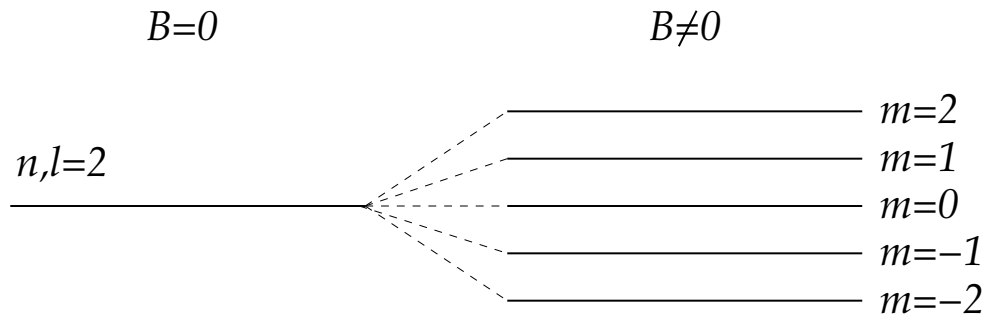


Abbildung 6.1: Termschema bei Aufhebung der Entartung bezüglich m in einem äußeren Magnetfeld.

Dies führt dann auch zum sog. (normalen) **Zeeman-Effekt**, der **Aufspaltung** der Spektrallinien in äußeren Feldern. Man führt das sog. **Bohrsche Magneton** ein,

$$\mu_B \equiv \frac{e \hbar}{2 m} \simeq 0.5788 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{T}}, \quad (6.11)$$

so dass man die Energie-Eigenwerte (6.10) auch schreiben kann als

$$E_{n\ell m} = E_{0,n} + \mu_B B m. \quad (6.12)$$

6.2 Stern-Gerlach-Versuch

Dieses Experiment wurde von **Otto Stern** und **Walther Gerlach** 1922 im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität durchgeführt und bildet eine der

Sternstunden der Frankfurter Physik. Otto Stern wurde 1943 dafür mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Dem Experiment lag die Frage zugrunde, wie man die **Richtungsquantelung** des Drehimpulses (also die Existenz von Drehimpuls-Multipletts) auf andere Weise als durch die Aufspaltung der Spektrallinien (also die Aufhebung der energetischen Entartung der Zustände eines Drehimpuls-Multipletts) in homogenen äußeren Magnetfeldern sichtbar machen könnte. Stern hatte die Idee, dafür **inhomogene** Magnetfelder zu verwenden. Der potentiellen Energie (6.7) eines magnetischen Dipols kann man eine **Kraft** zuordnen, die auf diesen in einem inhomogenen Magnetfeld wirkt,

$$\vec{F}_{\text{mag}} = -\vec{\nabla}V_{\text{mag}} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \simeq \mu_i \vec{\nabla} B_i, \quad (6.13)$$

wobei wir in guter Näherung eine mögliche Ortsabhängigkeit des Dipols vernachlässigt haben. In inhomogenen Magnetfeldern lenkt diese Kraft den Dipol entsprechend seiner Richtung $\vec{\mu}/\mu$ ab. Der Versuchsaufbau und das Ergebnis sind in Abb. 6.2 dargestellt.

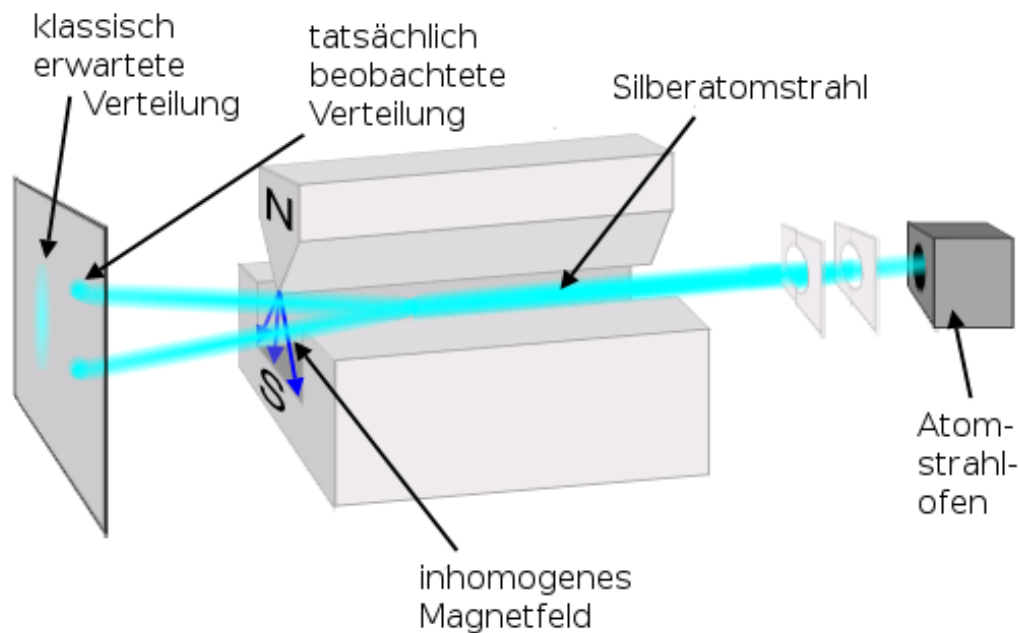


Abbildung 6.2: Stern-Gerlach-Experiment [19].

Stern und Gerlach beobachteten eine klare Aufspaltung des Silberstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld. Sie interpretierten dies als Beweis für die Richtungsquantelung des **Bahndrehimpulses** des Elektrons in Atomen. Gemäß dem Bohrschen Atommodell trägt das (einzige) Valenzelektron in der Atomhülle von Silberatomen ein magnetisches Moment der Größe μ_B . Die ursprünglich von Stern und Gerlach gegebene Interpretation war, dass dieses magnetische Moment für eine Aufspaltung der entarteten Energieniveaus in einen Zustand zu $m = +1$ und einen zu $m = -1$ führt.

Interessanterweise ist diese Interpretation falsch: das Valenzelektron in Silberatomen ist in einem $5s$ -Zustand, welcher daher Bahndrehimpuls $\ell = 0$ und folglich auch magnetische Quantenzahl $m = 0$ hat! Das magnetische Moment dieses Elektrons ist daher nicht, wie im Bohrschen Atommodell angenommen, gleich μ_B , sondern exakt null! Aus der quantenmechanischen Beschreibung des Elektrons, wie sie im vorangegangenen Kapitel behandelt wurde, ist das Ergebnis des Stern-Gerlach-Experiments also nicht zu verstehen.

Man könnte nun denken, dass die inneren, mit Elektronen besetzten Orbitale oder gar der Atomkern für das Resultat verantwortlich sein könnten. Man kann sich aber davon überzeugen, dass dies niemals die Größenordnung des beobachteten Effekts erklären kann. Der einzige Ausweg ist anzunehmen, dass es einen **weiteren** Beitrag zum magnetischen Dipolmoment (6.5) des Elektrons gibt,

$$\hat{\vec{\mu}} = -\frac{e}{2m} \left(\hat{\vec{L}} + g \hat{\vec{S}} \right) \equiv -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\hat{\vec{L}} + g \hat{\vec{S}} \right) . \quad (6.14)$$

Der neue Operator $\hat{\vec{S}}$ ist der sog. **Spin-Operator**. Den Faktor g nennt man nach seinem Entdecker **Landé-Faktor**. Alfred Landé hatte schon 1921 (ebenfalls in Frankfurt) für eine Erklärung des (anormalen) Zeeman-Effekts gesucht und dabei implizit den Spin als neue, dem Drehimpuls verwandte Quantenzahl, die aber **halbzahlige** Werte annehmen kann, vorgeschlagen. Für Elektronen ist

$$g \simeq 2.0002319 ,$$

wobei die Abweichung von 2 durch quantenfeldtheoretische Korrekturen zustandekommt.

Der Spin erklärt auch das Ergebnis des Stern-Gerlach-Versuchs: selbst ein Elektron im $5s$ -Orbital von Silberatomen, welches keinerlei Bahndrehimpuls trägt, hat ein magnetisches Moment der Größe

$$\vec{\mu} = \frac{\mu_B}{\hbar} g \langle \hat{S}_z \rangle \vec{e}_z = \frac{\mu_B}{\hbar} g \left(\pm \frac{\hbar}{2} \right) \vec{e}_z \simeq \pm \mu_B \vec{e}_z ,$$

wobei $\pm \hbar/2$ der Erwartungswert der z -Komponente \hat{S}_z des Spin-Operators ist, vgl. Diskussion im nächsten Abschnitt. Dieses Ergebnis erhält man auch mit den (falschen) Annahmen des Bohrschen Atommodells, weshalb Stern und Gerlach ihr Ergebnis zunächst nicht richtig interpretierten.

6.3 Mathematische Beschreibung des Spins

6.3.1 Vertauschungsrelationen

Der Spin ist eine **neue** Quantenzahl, die mit klassischen Vorstellungen **nicht** zu verstehen ist. Die Komponenten \hat{S}_i , $i = x, y, z$, des **Spin-Operators** $\hat{\vec{S}}$ gehorchen der sog. **Drehimpuls-Algebra**, d.h. sie erfüllen die gleichen **Vertauschungsrelationen** wie der Bahndrehimpuls,

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{S}_k , \quad [\hat{S}_i, \hat{S}^2] = 0 , \quad (6.15)$$

vgl. Glgen. (5.3) und (5.7).

6.3.2 Eigenfunktionen und Eigenwerte

Aufgrund der Vertauschungsrelationen (6.15) läßt sich ein gemeinsames System von Eigenfunktionen $|S m_S\rangle$ zu \hat{S}^2 und einer Komponente von \hat{S} , z.B. \hat{S}_z finden. Die zugehörigen Eigenwert-Gleichungen lauten

$$\hat{S}^2 |S m_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S m_S\rangle, \quad S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (6.16)$$

$$\hat{S}_z |S m_S\rangle = \hbar m_S |S m_S\rangle, \quad m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S. \quad (6.17)$$

Im Unterschied zum Bahndrehimpuls, der aufgrund der Invarianz der Wellenfunktion unter Raumdrehungen um 2π stets ganzzahlig sein muss, kann man über den Spin keine vergleichbare Aussage treffen. Der Spin kann daher auch **halbzahlige Werte** annehmen.

Teilchen mit **halbzahligem Spin** nennt man **Fermionen**, Teilchen mit **ganzzahligem Spin** nennt man **Bosonen**. Als echte Teilcheneigenschaft (wie Masse, Ladung, etc.) ist der Spin für eine gegebene Teilchensorte **unveränderbar**, anders als der Bahndrehimpuls, der unterschiedliche Werte annehmen kann.

Für Elektronen sieht man aufgrund des Stern-Gerlach-Versuchs, dass es nur zwei mögliche Einstellungen des Spins gibt. Daher muss das Elektron zu einem **Spin-Duplett** gehören,

$$S = \frac{1}{2}, \quad m_S = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}.$$

Elektronen haben also **halbzahligen Spin**, sind mithin **Fermionen**. Entsprechend den beiden Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins spricht man von **Spin up** (\uparrow , $m_S = +1/2$), bzw. von **Spin down** (\downarrow , $m_S = -1/2$).

6.3.3 Hilbert-Raum des Spins

Um den Spin in die quantenmechanische Beschreibung mit einzubeziehen, muss der bislang bekannte Hilbert-Raum \mathcal{H}_B , auf dem die **Bahnbewegung** des Teilchens beschrieben wird und der z.B. durch die Eigenzustände $|\vec{r}\rangle$ des Ortsoperators aufgespannt wird, um den $(2S+1)$ -dimensionalen **Hilbert-Raum des Spins** \mathcal{H}_S erweitert werden. Der vollständige Hilbert-Raum ist der **Produkt-Raum**

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_S. \quad (6.18)$$

Zustände des Produktraums sind sog. **direkte Produkte** aus den Zuständen der jeweiligen Unterräume,

$$|\psi; \varphi\rangle = |\psi\rangle_B |\varphi\rangle_S, \quad |\psi; \varphi\rangle \in \mathcal{H}, \quad |\psi\rangle_B \in \mathcal{H}_B, \quad |\varphi\rangle_S \in \mathcal{H}_S. \quad (6.19)$$

Direkte Produkte unterscheiden sich von Skalarprodukten, $\langle \varphi | \psi \rangle$, und dyadischen Produkten $|\varphi\rangle\langle \psi|$, indem man sie aus Zuständen zweier **verschiedener** Hilbert-Räume bildet. Sie sind **kommutativ**,

$$|\psi\rangle_B |\varphi\rangle_S = |\varphi\rangle_S |\psi\rangle_B,$$

und **distributiv**, d.h. für $|\bar{\psi}\rangle_B = \alpha_1 |\psi_1\rangle_B + \alpha_2 |\psi_2\rangle_B$ und $|\bar{\varphi}\rangle_S = \beta_1 |\varphi_1\rangle_S + \beta_2 |\varphi_2\rangle_S$ gilt

$$|\bar{\psi}; \bar{\varphi}\rangle = \alpha_1 |\psi_1; \bar{\varphi}\rangle + \alpha_2 |\psi_2; \bar{\varphi}\rangle, \quad |\psi; \bar{\varphi}\rangle = \beta_1 |\psi; \varphi_1\rangle + \beta_2 |\psi; \varphi_2\rangle.$$

Skalarprodukte auf dem Produktraum \mathcal{H} werden auf Skalarprodukte auf den Unterräumen zurückgeführt,

$$\langle \psi'; \varphi' | \psi; \varphi \rangle = {}_B \langle \psi' | \psi \rangle_B {}_S \langle \varphi' | \varphi \rangle_S . \quad (6.20)$$

Die **Basis** des Produktraums wird aus den Basen der Unterräume wie folgt konstruiert:

Satz: Sei $\{|\alpha_i\rangle_B\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H}_B und $\{|\beta_m\rangle_S\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H}_S , d.h.

$${}_B \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle_B = \delta(i, j) , \quad {}_S \langle \beta_n | \beta_m \rangle_S = \delta_{mn} ,$$

und

$$\sum_i |\alpha_i\rangle_B {}_B \langle \alpha_i| = \mathbb{1}_B , \quad \sum_m |\beta_m\rangle_S {}_S \langle \beta_m| = \mathbb{1}_S . \quad (6.21)$$

(Hierbei haben wir in der Notation berücksichtigt, dass die Zustände des unendlich dimensionalen Hilbert-Raums \mathcal{H}_B auch uneigentliche Zustandsvektoren sein können, während der $(2S + 1)$ -dimensionale Hilbert-Raum \mathcal{H}_S ausschließlich aus eigentlichen Zuständen besteht.) Dann ist $\{|\alpha_i; \beta_m\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} .

Beweis:

(i) **Orthonormalität:** Aufgrund der Definition (6.20) gilt

$$\langle \alpha_j; \beta_n | \alpha_i; \beta_m \rangle = {}_B \langle \alpha_j | \alpha_i \rangle_B {}_S \langle \beta_n | \beta_m \rangle_S = \delta(i, j) \delta_{mn} .$$

(ii) **Vollständigkeit:** Aufgrund der Definition (6.19) gilt

$$\sum_i \sum_m |\alpha_i; \beta_m\rangle \langle \alpha_i; \beta_m| = \sum_i |\alpha_i\rangle_B {}_B \langle \alpha_i| \sum_m |\beta_m\rangle_S {}_S \langle \beta_m| = \mathbb{1}_B \mathbb{1}_S \equiv \mathbb{1} , \text{ q.e.d.}$$

Man kann einen beliebigen Zustand $|\psi; \varphi\rangle$ des Produktraums stets nach Zuständen der Orthonormalbasis $\{|\alpha_i; \beta_m\rangle\}$ entwickeln,

$$|\psi; \varphi\rangle = \sum_i \sum_m |\alpha_i; \beta_m\rangle \langle \alpha_i; \beta_m | \psi; \varphi \rangle .$$

Die **Spektralzerlegung** eines Operators \hat{A} auf \mathcal{H} lautet

$$\hat{A} = \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} = \sum_i \sum_m \sum_j \sum_n |\alpha_i; \beta_m\rangle \langle \alpha_i; \beta_m | \hat{A} | \alpha_j; \beta_n \rangle \langle \alpha_j; \beta_n| .$$

Operatoren, die lediglich auf einem Unterraum von \mathcal{H} , also entweder \mathcal{H}_B oder \mathcal{H}_S , wirken, lassen sich trivial auf Operatoren, die auf \mathcal{H} wirken, erweitern:

$$\hat{A} = \hat{A}_B \mathbb{1}_S , \quad \hat{B} = \mathbb{1}_B \hat{B}_S .$$

Für die **Matrixdarstellung** dieser Operatoren gilt daher

$$\begin{aligned} \langle \alpha_i; \beta_m | \hat{A} | \alpha_j; \beta_n \rangle &= {}_B \langle \alpha_i | \hat{A}_B | \alpha_j \rangle_B {}_S \langle \beta_m | \mathbb{1}_S | \beta_n \rangle_S = {}_B \langle \alpha_i | \hat{A}_B | \alpha_j \rangle_B \delta_{mn} , \\ \langle \alpha_i; \beta_m | \hat{B} | \alpha_j; \beta_n \rangle &= {}_B \langle \alpha_i | \mathbb{1}_B | \alpha_j \rangle_B {}_S \langle \beta_m | \hat{B}_S | \beta_n \rangle_S = \delta(i, j) {}_S \langle \beta_m | \hat{B}_S | \beta_n \rangle_S , \end{aligned}$$

und für die **Spektraldarstellung** folgt

$$\begin{aligned}
 \hat{A} &= \left[\sum_{i,j} |\alpha_i\rangle_{BB} \langle \alpha_i| \hat{A}_B |\alpha_j\rangle_{BB} \langle \alpha_j| \right] \sum_m |\beta_m\rangle_{SS} \langle \beta_m| \\
 &= \left[\sum_{i,j} |\alpha_i\rangle_{BB} \langle \alpha_i| \hat{A}_B |\alpha_j\rangle_{BB} \langle \alpha_j| \right] \mathbb{1}_S, \\
 \hat{B} &= \sum_i |\alpha_i\rangle_{BB} \langle \alpha_i| \left[\sum_{m,n} |\beta_m\rangle_{SS} \langle \beta_m| \hat{B}_S |\beta_n\rangle_{SS} \langle \beta_n| \right] \\
 &= \mathbb{1}_B \left[\sum_{m,n} |\beta_m\rangle_{SS} \langle \beta_m| \hat{B}_S |\beta_n\rangle_{SS} \langle \beta_n| \right].
 \end{aligned}$$

Diese Operatoren wirken auf Produktzustände derart, dass der Zustand des jeweils anderen Unterraums unbeeinflusst bleibt, d.h. wenn $\hat{A}_B |\psi\rangle_B \equiv |\bar{\psi}\rangle_B$ und $\hat{B}_S |\varphi\rangle_S \equiv |\bar{\varphi}\rangle_S$, so ist

$$\begin{aligned}
 \hat{A} |\psi; \varphi\rangle &= \hat{A}_B |\psi\rangle_B |\varphi\rangle_S \equiv |\bar{\psi}\rangle_B |\varphi\rangle_S = |\bar{\psi}; \varphi\rangle, \\
 \hat{B} |\psi; \varphi\rangle &= |\psi\rangle_B \hat{B}_S |\varphi\rangle_S \equiv |\psi\rangle_B |\bar{\varphi}\rangle_S = |\psi; \bar{\varphi}\rangle.
 \end{aligned}$$

Dies bedeutet aber auch, dass \hat{A} und \hat{B} im Produktraum vertauschen,

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

Für den Spin-Operator gilt daher

$$[\hat{S}, \hat{r}] = [\hat{S}, \hat{p}] = [\hat{S}, \hat{L}] = 0, \quad (6.22)$$

d.h. alle bislang behandelten Operatoren lassen Zustände des Spin-Raums \mathcal{H}_S **unbeeinflusst**.

16.7.2024

Eine geeignete **Basis** des Spin-Raums \mathcal{H}_S sind die **Eigenzustände** $|S m_S\rangle$ zu \hat{S}^2 und \hat{S}_z . Für einen beliebigen Zustand $|\alpha\rangle_S \in \mathcal{H}_S$ gilt dann

$$|\alpha\rangle_S = \sum_{m_S=-S}^{+S} |S m_S\rangle \langle S m_S | \alpha \rangle_S \equiv \sum_{m_S=-S}^{+S} |S m_S\rangle \alpha_{m_S}. \quad (6.23)$$

Die $2S + 1$ **Komponenten** $\alpha_{m_S} \equiv \langle S m_S | \alpha \rangle_S$ des Zustands $|\alpha\rangle_S$ kann man in einem $(2S + 1)$ -komponentigen Vektor, den sog. **Spinor** anordnen,

$$|\alpha\rangle_S = \begin{pmatrix} \langle S S | \alpha \rangle_S \\ \langle S S - 1 | \alpha \rangle_S \\ \vdots \\ \langle S - S | \alpha \rangle_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_S \\ \alpha_{S-1} \\ \vdots \\ \alpha_{-S} \end{pmatrix}. \quad (6.24)$$

Ein Spinor ist damit so etwas wie die **Vektordarstellung** eines Spinzustands. Wegen $\langle S m_S | S m'_S \rangle = \delta_{m_S m'_S}$ ist dem Basiszustand $|S m_S\rangle$ der Spinor

$$|S m_S\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \leftarrow m_S \quad (6.25)$$

zugeordnet, wobei der einzige nichttriviale Eintrag in der m_S -Komponente steht. Er ist also das Analogon zum **Einheitsvektor** in m_S -Richtung im \mathbb{R}^{2S+1} .

Wir wählen nun als Basis des \mathcal{H}_B die Ortszustände $|\vec{r}\rangle$. Ein beliebiger Zustand $|\psi; \alpha\rangle \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_S$ kann dann folgendermaßen entwickelt werden:

$$\begin{aligned} |\psi; \alpha\rangle &= \sum_{m_S=-S}^S \int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle |S m_S\rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle \langle S m_S | \alpha \rangle_S \\ &= \sum_{m_S=-S}^S \int d^3\vec{r} |\vec{r}\rangle |S m_S\rangle \psi(\vec{r}) \alpha_{m_S} . \end{aligned}$$

Der **Ortsdarstellung** von $|\psi; \alpha\rangle$,

$$\langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \sum_{m_S=-S}^S |S m_S\rangle \psi(\vec{r}) \alpha_{m_S} ,$$

ist ein $(2S + 1)$ -komponentiger Spinor zugeordnet,

$$\langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \alpha_S \\ \psi(\vec{r}) \alpha_{S-1} \\ \vdots \\ \psi(\vec{r}) \alpha_{-S} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \psi_S(\vec{r}) \\ \psi_{S-1}(\vec{r}) \\ \vdots \\ \psi_{-S}(\vec{r}) \end{pmatrix} .$$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte**, bei einer Messung von **Ort** und **Spin** das Teilchen bei \vec{r} mit Spinorientierung m_S zu finden ist,

$$|\psi_{m_S}(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 |\alpha_{m_S}|^2 .$$

Es gilt

$$\hat{S}^2 \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \sum_{m_S=-S}^S \hbar^2 S(S+1) |S m_S\rangle \psi(\vec{r}) \alpha_{m_S} = \hbar^2 S(S+1) \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle .$$

Im allgemeinen ist

$$\hat{S}_z \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \sum_{m'_S=-S}^S \hbar m'_S |S m'_S\rangle \psi(\vec{r}) \alpha_{m'_S} .$$

Falls jedoch $\alpha_{m'_S} = \langle S m'_S | \alpha \rangle_S \equiv \delta_{m_S m'_S}$, also $|\alpha\rangle_S \equiv |S m_S\rangle$, dann bricht die Summe über m'_S zusammen und wir haben

$$\hat{S}_z \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \hbar m_S \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle .$$

Man spricht dann von einem **Eigenspinor**.

6.3.4 Spin $S = 1/2$

Der Hilbert-Raum für $S = 1/2$ ist zweidimensional. Alle Spin-Operatoren haben daher eine **zweidimensionale Matrixdarstellung**. Diese haben wir schon bei der Diskussion des Drehimpulses berechnet. Für \hat{S} sind dies bis auf einen Faktor $\hbar/2$ die **Pauli-Matrizen**, vgl. Glgen. (5.26) – (5.28),

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)^T, \quad (6.26)$$

mit

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

Die Pauli-Matrizen sind **hermitesch**

$$\hat{\sigma}_i^\dagger = \hat{\sigma}_i, \quad i = 1, 2, 3,$$

und **spurfrei**

$$\text{Tr } \hat{\sigma}_i = 0, \quad i = 1, 2, 3 .$$

Ferner prüft man durch explizites Nachrechnen, dass der sog. **Antikommutator**

$$\{\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j\} \equiv \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j \hat{\sigma}_i = 2 \delta_{ij} \mathbb{1}_{2 \times 2} \equiv 2 \delta_{ij} \quad (6.27)$$

ist. Aufgrund der Vertauschungsrelation (6.15) für den Spin-Operator gilt mit Gl. (6.26) die folgende **Vertauschungsrelation** für die Pauli-Matrizen

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i \epsilon_{ijk} \hat{\sigma}_k . \quad (6.28)$$

Die **Eigenzustände** von \hat{S}^2 und \hat{S}_z sind $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ und man verwendet oft folgende Notation

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= |\uparrow\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle &= |\downarrow\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

Die Orthonormalität dieser Zustände ist aufgrund der Darstellung als zweikomponentiger Spinor sofort offensichtlich,

$$\langle \pm | \pm \rangle = 1, \quad \langle \pm | \mp \rangle = 0 .$$

6 Spin

Aufgrund von

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \sum_i \hat{\sigma}_i^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{1}_{2 \times 2}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_3,$$

sind die Eigenwert-Gleichungen trivial erfüllt,

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\pm\rangle &= \frac{3}{4} \hbar^2 |\pm\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |\pm\rangle = \hbar^2 S(S+1) |\pm\rangle, \\ \hat{S}_z |\pm\rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle = \hbar \left(\pm \frac{1}{2} \right) |\pm\rangle. \end{aligned}$$

Die **Stufen-Operatoren**

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} (\hat{\sigma}_1 \pm i \hat{\sigma}_2) = \begin{cases} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{cases},$$

“klappen” den Spin um,

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |-\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar |+\rangle, \\ \hat{S}_- |+\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar |-\rangle. \end{aligned}$$

Natürlich kann man einen bereits maximal (oder minimal) eingestellten Spin nicht weiter erhöhen (oder erniedrigen),

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |+\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \\ \hat{S}_- |-\rangle &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

Dies bedeutet auch, dass man den Spin höchstens einmal in dieselbe Richtung umklappen kann,

$$\hat{S}_{\pm}^2 = 0,$$

wie man sich auch durch explizites Nachrechnen überzeugen kann.

Ein Zustand im Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_S$ wird durch einen **zweikomponentigen Spinor** beschrieben,

$$\langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}) \alpha_{1/2} \\ \psi(\vec{r}) \alpha_{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{1/2}(\vec{r}) \\ \psi_{-1/2}(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (6.29)$$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte**, das Teilchen bei gleichzeitiger Messung von Ort und Spin (was möglich ist, da \vec{r} und \hat{S} vertauschen) am Ort \vec{r} und mit z -Komponente des

Spins $m_S = \pm 1/2$ zu messen, ist $|\psi_{\pm}(\vec{r})|^2$. Falls der Spin **nicht** gemessen wird, so ist die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned} |\langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle|^2 &= (\psi_+^*(\vec{r}), \psi_-^*(\vec{r})) \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = |\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2 = \sum_{m_S = \pm 1/2} |\psi_{m_S}(\vec{r})|^2 \\ &= \langle \psi; \alpha | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = {}_S \langle \alpha | \alpha \rangle_S \langle \psi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle = |\psi(\vec{r})|^2, \end{aligned}$$

d.h. die gewöhnliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Der Spin-Anteil $|\alpha\rangle_S$ des Zustands $|\psi; \alpha\rangle$ kann nach Eigenzuständen entwickelt werden,

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle_S &= \sum_{m_S = \pm 1/2} \left| \frac{1}{2} m_S \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} m_S \middle| \alpha \right\rangle_S = \sum_{m_S = \pm 1/2} \left| \frac{1}{2} m_S \right\rangle \alpha_{m_S} \\ &\equiv \alpha_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitserhaltung bezüglich der Spinzustände lautet

$$1 = {}_S \langle \alpha | \alpha \rangle_S = (\alpha_+^*, \alpha_-^*) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = |\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2.$$

6.4 Pauli-Gleichung

In Gl. (6.14) hatten wir den Spin-Beitrag zum magnetischen Dipolmoment eingeführt. Der dort auftretende Spin-Operator muss nach dem in vorangegangenen Abschnitt Erklärten auf einen **zweidimensionalen** Spinor wirken, also auf einen Zustand eines Hilbert-Raums $\mathcal{H} = \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_S$, der das direkte Produkt des gewöhnlichen Hilbert-Raums der Bahnbewegung, \mathcal{H}_B , und des zweidimensionalen Hilbert-Raums des Spins, \mathcal{H}_S , ist. Streng genommen lautet der Operator des magnetischen Dipolmoments daher

$$\hat{\vec{\mu}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\hat{\vec{L}} \mathbb{1}_{2 \times 2} + g \mathbb{1}_B \hat{\vec{S}} \right). \quad (6.30)$$

Dieser Operator taucht im Hamilton-Operator (6.6) auf, weshalb auch letztgenannter ein Operator auf \mathcal{H} ist. Auch die Schrödinger-Gleichung ist eine Gleichung für zweidimensionale Spinoren

$$\langle \vec{r} | \psi; \alpha \rangle = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \equiv \Psi(\vec{r}).$$

Sie lautet in zeitunabhängiger Form und für konstante Magnetfelder,

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + \frac{e^2 B^2}{8m} r^2 \sin^2 \vartheta + \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} \right] \mathbb{1}_{2 \times 2} + g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \hat{\vec{S}} \right\} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (6.31)$$

Dies ist die sog. stationäre **Pauli-Gleichung**. Lassen wir auch raum-zeitlich veränderliche elektromagnetische Felder und Wellenfunktionen zu und benutzen die Definition (6.26) des Spin-Operators, so erhalten wir die Pauli-Gleichung für Elektronen in allgemeiner Form:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, \vec{r}) = \left\{ \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} + e \vec{A}(t, \vec{r}) \right)^2 - e \varphi(t, \vec{r}) \right] \mathbb{1}_{2 \times 2} + \frac{g\mu_B}{2} \vec{B}(t, \vec{r}) \cdot \hat{\vec{\sigma}} \right\} \Psi(t, \vec{r}). \quad (6.32)$$

Literaturverzeichnis

- [1] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik – Grundlagen* (Springer, Berlin)
- [2] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen* (Springer, Berlin)
- [3] W. Greiner, *Theoretische Physik Band 4: Quantenmechanik I – Einführung* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [4] R. Jelitto, *Theoretische Physik 4: Quantenmechanik I* (AULA-Verlag, Wiesbaden)
- [5] R. Jelitto, *Theoretische Physik 5: Quantenmechanik II* (AULA-Verlag, Wiesbaden)
- [6] R. Dreizler, C. Lüdde, *Theoretische Physik 3: Quantenmechanik 1* (Springer, Berlin)
- [7] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I) – Eine Einführung* (Springer, Berlin)
- [8] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [9] H. Reinhardt, *Quantenmechanik 1* (Oldenbourg Verlag, München)
- [10] S. Weinberg, *Quantenmechanik* (Pearson Education Deutschland, Hallbergmoos)
- [11] D.J. Griffiths, *Quantenmechanik* (Pearson Education Deutschland, Hallbergmoos)
- [12] J.J. Sakurai, J. Napolitano, *Modern Quantum Mechanics* (Addison Wesley, Boston)
- [13] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik, *Tables of Integrals, Series, and Products* (Academic Press, San Diego)
- [14] <http://www.uwes-physik.de/redshift.html>, 19.4.2011
- [15] <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffatom>, 19.4.2011
- [16] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (Harri Deutsch, Thun & Frankfurt am Main)
- [17] M. Abramowitz, I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York)
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/Wave_function, 10.7.2011
- [19] <http://de.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach-Versuch>, 12.7.2011