Theoretische Physik T2 Quantenmechanik I

Helmut Neufeld Fakultät für Physik Universität Wien

Sommersemester 2012

mit Ergänzungen von Walter Grimus zu seiner im Sommersemester 2013 gehaltenen Vorlesung

ii

Vorwort

Dieses Skriptum ist eine bearbeitete und erweiterte Version der für meine im Sommersemester 2012 abgehaltene Lehrveranstaltung "Quantenmechanik I" verfassten Vorlesungsunterlagen. Es beinhaltet jetzt auch Kapitel über das Periodensystem und die chemische Bindung, welche damals aus Zeitmangel in der Vorlesung nicht mehr behandelt werden konnten.

Mein besonderer Dank gebührt Walter Grimus, der für dieses Skriptum zusätzliche Beiträge über verschiedene Themen verfasst hat, die er in seiner im Sommersemester 2013 abgehaltenen Vorlesung "Quantenmechanik I" vorgetragen hat. Es handelt sich dabei um den Abschnitt über relativistische Korrekturen zu den Energieniveaus des Wasserstoffatoms, der die Addition von Drehimpulsen anhand eines physikalisch relevanten Beispiels illustriert. Weiters wurde ein Kapitel über zeitunabhängige Störungstheorie zusammen mit einer Anwendung dieser Näherungsmethode auf den Zeeman-Effekt hinzugefügt. Das Kapitel über Streutheorie wurde – mit Ausnahme des ersten Abschnitts über den klassischen Wirkungsquerschnitt – völlig neu konzipiert.

Ich danke allen Studenten, die mich auf Druckfehler in früheren Versionen des Skriptums aufmerksam gemacht haben. Besonders erwähnt seien an dieser Stelle Jakob Kellner, Sebastian Stefanitsch und Martin Vojta. Weiters danke ich Herrn Thomas Liederer, der mir die Latexversion seines im Praktikum "Theoretische Physik" gehaltenen Vortrags über das Wasserstoffatom zur Verfügung stellte. Mein allerherzlichster Dank geht nochmals an Walter Grimus für das Aufspüren einer Unzahl unentdeckt gebliebener Druckfehler, die mich bisweilen erbleichen ließen.

Helmut Neufeld, Juni 2013

iv

Inhaltsverzeichnis

| 1 | Einführung | | | |
|----------|------------|------------------------------------|----|--|
| | 1.1 | Historischer Überblick | 1 | |
| | 1.2 | Grundprinzipien der Quantentheorie | 4 | |
| | 1.3 | Quantenleiter | 12 | |
| 2 | Eler | nentare Quantenmechanik | 15 | |
| | 2.1 | Wellenfunktion | 15 | |
| | 2.2 | Ortsmessung | 17 | |
| | 2.3 | Hilbertraum | 20 | |
| | 2.4 | Lineare Operatoren | 21 | |
| | 2.5 | Skalarprodukt und Erwartungswert | 24 | |
| | 2.6 | Ortsoperator | 26 | |
| | 2.7 | Impuls | 28 | |
| | 2.8 | Diracschreibweise | 31 | |
| | 2.9 | Unschärferelation | 33 | |
| | 2.10 | Zeitentwicklung | 35 | |
| 3 | Einc | limensionale Probleme | 41 | |
| | 3.1 | Unendlich hoher Potentialtopf | 41 | |
| | 3.2 | Harmonischer Oszillator | 43 | |
| | 3.3 | Kohärente Zustände | 48 | |
| | 3.4 | Potentialstufe | 49 | |

INHALTSVERZEICHNIS

| | 3.5 | Streuung eines Wellenpakets | | | | |
|----------|---|---|--|--|--|--|
| | 3.6 | Potentialwall | | | | |
| | 3.7 | Deltapotential | | | | |
| | 3.8 | Potentialtopf | | | | |
| 4 | Mathematische Struktur der Quantentheorie | | | | | |
| | 4.1 | Klassische Mechanik | | | | |
| | 4.2 | Axiome der Quantentheorie | | | | |
| | 4.3 | Schrödingerbild und Heisenbergbild | | | | |
| | 4.4 | Zweidimensionaler Zustandsraum | | | | |
| 5 | Spin 1/2 91 | | | | | |
| | 5.1 | Spinmatrizen | | | | |
| | 5.2 | Magnetisches Moment | | | | |
| | 5.3 | Drehungen im Raum | | | | |
| | 5.4 | Experiment von Stern und Gerlach | | | | |
| | 5.5 | Bewegung eines Spins in einem Magnetfeld | | | | |
| 6 | Drehimpuls 1 | | | | | |
| | 6.1 | Unitäre Transformationen 105 | | | | |
| | 6.2 | Bahndrehimpuls | | | | |
| | 6.3 | Allgemeine Theorie des Drehimpulses | | | | |
| | 6.4 | Beispiele irreduzibler Darstellungen | | | | |
| | 6.5 | Kugelfunktionen | | | | |
| 7 | Wasserstoffatom 117 | | | | | |
| | 7.1 | Teilchen im Zentralfeld | | | | |
| | 7.2 | Zweikörperproblem | | | | |
| | 7.3 | Grundzustandsenergie des H-Atoms | | | | |
| | 7.4 | Bindungszustände des H-Atoms | | | | |
| | 7.5 | Explizite Form der Energieeigenfunktionen | | | | |
| | 7.6 | Spin des Elektrons | | | | |

INHALTSVERZEICHNIS

| 8 | Add | lition von Drehimpulsen | 129 |
|----|--------------|---|-----|
| | 8.1 | Spinaddition | 129 |
| | 8.2 | $Clebsch-Gordan-Zerlegung \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $ | 131 |
| | 8.3 | $Clebsch-Gordan-Koeffizienten \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $ | 132 |
| | 8.4 | Relativistische Korrekturen beim H-Atom | 134 |
| 9 | Zeit | unabhängige Störungstheorie | 137 |
| | 9.1 | Störungsreihe | 137 |
| | 9.2 | Zeeman-Effekt | 139 |
| 10 | Iden | ntische Teilchen | 145 |
| | 10.1 | $Mehrteilchensysteme \ \ \ldots $ | 145 |
| | 10.2 | Nichtwechselwirkende identische Teilchen | 147 |
| 11 | l Heliumatom | | 149 |
| | 11.1 | Eigenwertproblem des He-Atoms | 149 |
| | 11.2 | Variationsverfahren | 150 |
| | 11.3 | Grundzustand des He-Atoms | 151 |
| | 11.4 | Negativ geladenes H-Ion | 152 |
| 12 | Peri | odisches System | 153 |
| | 12.1 | Elektronen im Feld des Atomkerns | 153 |
| | 12.2 | Zentralfeldnäherung | 154 |
| 13 | Che | mische Bindung | 157 |
| | 13.1 | Wasserstoffmolekül | 157 |
| | 13.2 | Grundzustandsenergie | 158 |
| 14 | Stre | eutheorie | 161 |
| | 14.1 | Klassischer Wirkungsquerschnitt | 161 |
| | 14.2 | Lippmann-Schwinger-Gleichung | 162 |
| | 14.3 | Wirkungsquerschnitt | 165 |
| | 14.4 | Bornsche Reihe | 166 |
| | 14.5 | Streuung thermischer Neutronen an Molekülen | 166 |

vii

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1

Einführung

1.1 Historischer Überblick

Die Einführung des Wirkungsquantums h durch Max Planck im Jahr 1900 gilt gemeinhin als die Geburtsstunde der Quantentheorie. Dennoch dauerte es noch ein Vierteljahrhundert bis zur Entdeckung jener Naturgesetze, welche die Vorgänge im atomaren Bereich beschreiben und eine radikale Abkehr von den Vorstellungen der klassischen Physik bedeuteten. Die wichtigsten Schritte, die schließlich zu einer endgültigen Formulierung der nichtrelativistischen Quantenmechanik führten, werden hier stichwortartig aufgelistet.

W Max Planck (1900): Einführung des Planckschen Wirkungsquantums *h* zur Beschreibung des Energiespektrums der "Hohlraumstrahlung". Energiedichte des elektromagnetischen Feldes im Frequenzintervall $[\nu, \nu + d\nu]$:

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} d\nu.$$

Für $h\nu \ll kT$ ergibt sich die klassische Formel (Rayleigh-Jeans)

$$u(\nu) \rightarrow u_{\rm kl}(\nu) = 8\pi\nu^2 kT/c^3,$$

die zur sog. Ultraviolettkatastrophe

$$\int_{0}^{\infty} d\nu \, u_{\rm kl}(\nu) = \infty$$

führt. \rightarrow Klares Versagen der klassischen Physik für große Frequenzen. Idee Plancks: Atome in den Wänden werden als harmonische Oszillatoren aufgefasst, die Energie nur in ganzzahligen Vielfachen von $h\nu$ (ν = Schwingungsfrequenz

des Oszillators) emittieren oder absorbieren. Aber nach wie vor Vorstellung eines klassischen Strahlungsfeldes.

☞ Albert Einstein (1905): Seine Lichtquantenhypothese besagt, dass Licht aus Teilchen mit Impuls

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \left(\left| \vec{k} \right| = 2\pi/\lambda, \ \hbar = h/2\pi \right)$$

und Energie

$$E = c |\vec{p}| = c\hbar |\vec{k}| = 2\pi c\hbar / \lambda = h\nu = \hbar\omega$$

besteht. Man beachte, dass $E = c |\vec{p}|$ die Energie-Impuls-Beziehung eines **masselosen** Teilchens ist. \rightarrow Erklärung des Planckschen Strahlungsgesetzes und des **Photoeffekts**.

Spektroskopie (ab 1885) lieferte Informationen über die Struktur der Atome: Atome absorbieren und emittieren elektromagnetische Strahlung mit bestimmten charakteristischen Frequenzen (Spektrallinien).

I Joseph John Thomson (1903): Gugelhupfmodell des Atoms. Elektronen sitzen wie die Rosinen im Teig in einer homogenen positiven Ladungsverteilung.

Hans Geiger, Ernest Marsden (1908): Messung der Winkelverteilung von

$$\alpha \operatorname{Au} \rightarrow \alpha \operatorname{Au}$$

→ Ablenkung der α -Teilchen auch bei sehr großen Streuwinkeln $\theta > \pi/2$ beobachtet. Durch Gugelhupfmodell nicht erklärbar!

Ernest Rutherford (1911): Klassische Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts zweier Punktladungen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{mZ_1Z_2e^2}{2\vec{p}^2\sin^2(\theta/2)}\right)^2$$

 \rightarrow Erklärung des Experiments von Geiger und Marsden: positive Ladung des Goldatoms in sehr kleinem Kern $\sim 10^{-14}$ m konzentriert \rightarrow Rutherfordsches "Planetenmodell" des Atoms: Z Elektronen (mit negativer Gesamtladung -Ze) umkreisen einen winzigen Kern mit positiver Ladung Ze, der fast die gesamte Masse des Atoms enthält.

Ungelöste Probleme: Diskrete Spektren, Stabilität der Atome (beschleunigte elektrische Ladungen strahlen \rightarrow Elektronen stürzen innerhalb kürzester Zeit in den Kern \rightarrow "klassisches" Atom ist **instabil**).

Niels Bohr (1913): Diskrete Frequenzen der Spektrallinien durch Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus der Atome zu erklären:

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m.$$

1.1. HISTORISCHER ÜBERBLICK

Bohrsches Atommodell für das H-Atom: klassische Mechanik + aufgepfropfte Quantenbedingungen \rightarrow Aussonderung "erlaubter Bahnen" \rightarrow diskrete Energieniveaus

$$E_n = -\frac{m_e c^2 \alpha^2}{2n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

mit der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}.$$

Allerdings: Drehimpuls im Grundzustand des Bohrschen Atommodells falsch: $l = \hbar$ (tatsächlich: l = 0).

ältere Quantentheorie (1913-1925): Versuch einer Weiterentwicklung der Bohrschen Ideen (Arnold Sommerfeld u.a.), versagte jedoch bereits bei der Anwendung auf das He-Atom!

E Louis de Broglie (1923): Jedes Teilchen besitzt Welleneigenschaften. Zusammenhang zwischen Impuls \vec{p} und Wellenzahlvektor \vec{k}

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \left(\left| \vec{k} \right| = 2\pi/\lambda \right)$$

und Energie E und Kreisfrequenz ω :

$$E = c\sqrt{\vec{p}^{2} + m^{2}c^{2}} = c\sqrt{\hbar^{2}\vec{k}^{2} + m^{2}c^{2}} = \hbar\omega.$$

Beschreibung eines Teilchens mit Impuls $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ durch monochromatische ebene Welle

$$\exp\left[i\left(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega(\vec{k})t\right)\right].$$

 \square Werner Heisenberg (1925): Radikale Abkehr von den Vorstellungen der klassischen Mechanik. Position Q und Impuls P eines Teilchens werden durch unendlichdimensionale Matrizen mit der Vertauschungsrelation

$$QP - PQ = i\hbar \mathbb{1}$$

dargestellt. Ausbau der **Matrizenmechanik** durch Werner Heisenberg, Max Born und Pascual Jordan.

Wolfgang Pauli (1925): Lösung des Wasserstoffproblems mit den Methoden der Matrizenmechanik.

Erwin Schrödinger (1926): Aufstellung einer Wellengleichung für de Broglie-Wellen (Schrödinger Gleichung). Lösung des Wasserstoffproblems. Beweis der mathematischen Äquivalenz von Matrizen- und Wellenmechanik: Darstellung von Q als Multiplikations- und von P als Differentialoperator

$$Q \to q, \quad P \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial q},$$

die auf eine Wellenfunktion $\psi(q)$ wirken.

Solution Max Born (1926): Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion. $|\psi(q)|^2 dq$ ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Ortsintervall [q, q+dq] anzutreffen.

Heisenbergsche Unschärferelation (1927) als Folgerung aus der Quantenmechanik:

 $\Delta Q \Delta P \ge \hbar/2.$

1.2 Grundprinzipien der Quantentheorie

Anhand eines Streuexperiments werden die Spielregeln der Quantentheorie erläutert. Zu jedem Ereignis gibt es eine komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude, deren Absolutquadrat die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Ereignisses angibt. Gibt es mehrere ununterscheidbare Möglichkeiten für den Übergang eines physikalischen System von einem gegebenen Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand, so werden die entsprechen Amplituden addiert. Zerlegt man eine Amplitude in verschiedene (z.B. hintereinander stattfindende) Teile, so werden die dazugehörigen Teilamplituden miteinander multipliziert.

Die mikroskopische Struktur eines Kristalls soll durch ein Streuexperiment untersucht werden. Von einer Quelle Q, die sich in sehr großem Abstand von dem zu untersuchenden Objekt befindet, wird ein Teilchen (z.B. ein Neutron) mit dem Impuls \vec{p} ausgesandt. Ebenfalls in großem Abstand von dem Streuzentrum sind Detektoren aufgestellt, die feststellen können, in welches Raumwinkelelement das Teilchen gestreut wurde. Dabei soll der gesamte Raumwinkel 4π durch Detektoren erfasst werden.



Abbildung 1.1: Streuung eines Teilchens an einem Kristall.

Man beobachtet nun, dass stets **genau einer** der Detektoren anspricht und nicht etwa mehrere gleichzeitig oder manchmal gar keiner. Das ist genau das Verhalten, das man von einem "Teilchen" erwartet. Wir nehmen natürlich an, dass wir "ideale" Detektoren zur Verfügung haben, die stets richtig ansprechen und nie eine Fehlmeldung abgeben. (Das ist das Schöne an Gedankenexperimenten: Wir müssen uns um die technische Realisierung nicht kümmern!)

Das gestreute Teilchen landet mit dem Impuls \vec{p}' im Detektor, der Impulsübertrag $\vec{p} - \vec{p}'$ soll von dem gesamten Kristall aufgenommen werden. Da wir den Kristall (verglichen mit dem Sondenteilchen) als unendlich schwer betrachten können, ist $|\vec{p}'| = |\vec{p}|$. Wir wollen weiters annehmen, dass der Durchgang des Teilchens durch den Kristall dort keinerlei Spuren hinterlässt, wir also bei einer nachherigen Untersuchung des Kristalls auch im Prinzip nicht feststellen können, mit welchem Gitteratom eine Wechselwirkung stattgefunden hat.¹ D.h. der Endzustand des Kristalls nach dem Streuvorgang soll gleich seinem ursprünglichen Anfangszustand sein. Der Kristall wirkt also, unter den gegebenen Annahmen, wie ein äußeres Kraftfeld auf das Sondenteilchen.

Der besprochene Vorgang wird nun sehr oft wiederholt. Das heißt, wir schießen ein Teilchen auf den Kristall und notieren in welchem Detektor es schließlich landet. Erst dann schicken wir das nächste Teilchen los, schauen welcher Detektor angesprochen hat und so weiter. Es befindet sich also immer nur **ein** Sondenteilchen in der Versuchsapparatur. Nach Auswertung der Daten erhält man eine Raumwinkelverteilung, die charakteristisch für das untersuchte Objekt ist.

Man kann zwar bei einem **einzelnen** Streuvorgang nicht vorhersagen, in welchem Detektor das Teilchen landen wird (in diesem Sinn ist die Natur indeterministisch), für die Raumwinkelverteilung der Teilchen erhält man bei einer Wiederholung der Messreihe mit unveränderten Anfangsbedingungen (innerhalb der üblichen statischen Schwankungen) aber dasselbe Ergebnis (in diesem Sinn ist die Natur deterministisch).

Wie kann man das Zustandekommen der beobachteten Winkelverteilung nun theoretisch beschreiben? Um dies anhand eines besonders einfachen Beispiels zu erklären, machen wir die folgende Annahme: In unserem Kristall sollen sich zwei Fremdatome A_1 und A_2 im Abstand d an den Gitterplätzen 1 und 2 befinden. Die Wechselwirkung des Sondenteilchens mit den übrigen Atomen im Kristall soll vernachlässigbar klein sein, sodass wir uns nur um die Wechselwirkung mit den zwei Streuzentren an den Punkten 1 und 2 kümmern müssen. Weiters wollen wir annehmen, dass die Abmessungen der beiden Atome viel kleiner sind, als die de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{p}|$ des Sondenteilchens. (D.h. die Atome können bei dem verwendeten Impuls als punktförmig angesehen werden.)

¹Das Gegenteil wäre der Fall, wenn etwa durch die Wechselwirkung mit dem Sondenteilchen ein Atom von seinem Gitterplatz entfernt wird. Thermische Neutronen haben eine Energie von etwa $1/40 \,\mathrm{eV}$, während die Bindungsenergie der Atome im Kristall einige eV beträgt. In diesem Fall wird der Atomkern nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit aus seiner Ruhelage ausgelenkt und es ist nicht feststellbar, an welchem Atom die Streuung stattgefunden hat.



Abbildung 1.2: Streuung an zwei Atomen.

Man beobachtet nun folgendes: In vielen Fällen wird das Teilchen nicht abgelenkt und landet in dem Detektor, der dem Streuwinkel $\theta = 0$ entspricht. Interessanter sind jene Fälle, in denen das Teilchen gestreut gestreut wird ($\theta \neq 0$).

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit dafür finden, dass ein von der Quelle Q emittiertes Teilchen in einem bestimmten Detektor D ($\theta \neq 0$) nachgewiesen wird. Nach der **ersten Regel** der Quantentheorie gibt es dafür eine **komplexe** (Wahrscheinlichkeits-) Amplitude, die wir mit

 $\langle D, \operatorname{aus}|Q, \operatorname{ein}\rangle$

bezeichnen. Dabei haben wir eine in der Quantentheorie übliche Notation verwendet. Gewöhnungsbedürftig ist dabei, dass der Anfangszustand rechts vom Endzustand steht und man die Formel von rechts nach links lesen muss!

Aus der Wahrscheinlichkeitsamplitude erhält man die **Wahrscheinlichkeit** für das dazugehörige Ereignis dadurch, dass man die Länge der Amplitude quadriert. In unserem Fall ist also die gesuchte Wahrscheinlichkeit durch

$$|\langle D, \operatorname{aus}|Q, \operatorname{ein}\rangle|^2$$

gegeben.²

Um gleich zur zweiten Regel der Quantentheorie zu kommen, stellen wir fest, dass das Teilchen zwei Möglichkeiten³ hat von Q nach D zu gelangen:

1. Das Teilchen bewegt sich von der Quelle Q zum Gitterpunkt 1, dort findet eine Wechselwirkung mit dem Atom A_1 statt und anschließend bewegt sich das Teilchen vom Punkt 1 zum Detektor D. Die entsprechende Amplitude bezeichnen wir mit $\langle D|Q\rangle_1$. Wäre das zweite Atom nicht vorhanden, so wäre die Wahrscheinlichkeit, dass der Detektor D anspricht durch $|\langle D|Q\rangle_1|^2$ gegeben.

²Wir werden in Hinkunft "ein" und "aus" weglassen.

³Die zusätzliche Möglichkeit einer Mehrfachstreuung werden wir später besprechen.

1.2. GRUNDPRINZIPIEN DER QUANTENTHEORIE

2. Das Teilchen bewegt sich von der Quelle Q zum Punkt 2, dort findet eine Wechselwirkung mit dem Atom A_2 statt und anschließend bewegt sich das Teilchen vom Punkt 2 zum Detektor D. Die entsprechende Amplitude bezeichnen wir mit $\langle D|Q\rangle_2$. Die Streuwahrscheinlichkeit wäre dann bei Abwesenheit des ersten Atoms einfach $|\langle D|Q\rangle_2|^2$.

Da wir angenommen haben, dass die Wechselwirkung in dem Kristall keine Spuren hinterlässt, ist nicht feststellbar, welchen der beiden Wege das Teilchen tatsächlich genommen hat. Nach der **zweiten Regel** der Quantentheorie sind in diesem Fall die **Amplituden** für die beiden **ununterscheidbaren** Möglichkeiten zu addieren, um zur Gesamtamplitude zu gelangen:

$$\underbrace{\langle D|Q\rangle}_{\phi_{12}} = \underbrace{\langle D|Q\rangle_1}_{\phi_1} + \underbrace{\langle D|Q\rangle_2}_{\phi_2}.$$

Die beiden Amplituden ϕ_1 und ϕ_2 kann man nun in weitere Einzelteile zerlegen. So setzt sich der durch die Amplitude ϕ_1 beschriebene Vorgang aus folgenden Abschnitten zusammen:

1. Das Teilchens bewegt sich von der Quelle Q zum Gitterpunkt 1. Die dazugehörige Amplitude nennen wir K(1, Q). Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen am Ort 1 eintrifft, wenn es von der Quelle Q produziert wurde, ist daher $|K(1, Q)|^2$.

Bemerkung: Eine Amplitude, welche die (freie) Bewegung eines Teilchens beschreibt, wird manchmal auch Ausbreitungskern oder Propagator genannt.

- 2. Zwischen dem Teilchen und dem Atom A_1 findet eine Wechselwirkung statt. Die entsprechende Amplitude bezeichnen wir mit W_1 . $|W_1|^2$ ist daher die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei 1 eine Wechselwirkung stattfindet.
- 3. Das Teilchen bewegt sich vom Punkt 1 zum Detektor D mit Amplitude K(D, 1).

Nach der dritten Regel der Quantentheorie erhält man nun die Amplitude ϕ_1 dadurch, dass man die Teilamplituden für die drei hintereinander stattfinden Vorgänge miteinander multipliziert:

$$\phi_1 = \langle D | Q \rangle_1 = K(D, 1) W_1 K(1, Q).$$

Die Zerlegung von ϕ_2 erfolgt natürlich analog und man erhält schließlich die Gesamtamplitude für den Nachweis des beiQ ausgesandten Teilchens im Detektor D durch den Ausdruck

$$\underbrace{\langle D|Q \rangle}_{\phi_{12}} = \underbrace{K(D,1) W_1 K(1,Q)}_{\phi_1} + \underbrace{K(D,2) W_2 K(2,Q)}_{\phi_2}.$$

Wir schreiben nun die die beiden komplexen Zahlen ϕ_1 und ϕ_2 in der Form

$$\phi_1 = |\phi_1| e^{i\varphi_1}, \quad \phi_2 = |\phi_2| e^{i\varphi_2},$$

mit reellen Phasenwinkeln φ_1 und φ_2 . $w_1 = |\phi_1|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Detektor D anspricht, wenn nur das Atom A_1 vorhanden ist und $w_2 = |\phi_2|^2$ die entsprechende Wahrscheinlichkeit, wenn nur das Streuzentrum 2 vorhanden ist. Sind beide Streuatome vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Detektor D anspricht durch

$$w_{12} = |\phi_{12}|^2 = |\phi_1 + \phi_2|^2 = \underbrace{|\phi_1|^2}_{w_1} + \underbrace{|\phi_2|^2}_{w_2} + \underbrace{2|\phi_1||\phi_2|\cos(\varphi_2 - \varphi_1)}_{\text{Interferenzterm}}$$

gegeben. Das Ergebnis ist also nicht einfach die Summe der Wahrscheinlichkeiten w_1, w_2 der Streuung an den beiden Atomen, sondern es tritt ein zusätzlicher **Interferenzterm** $2\sqrt{w_1w_2}\cos(\varphi_2-\varphi_1)$ auf, der von der Phasendifferenz der beiden Streuamplituden abhängt.

Wir wollen nun die Abhängigkeit dieses Interferenzeffekts vom Streuwinkel θ genauer untersuchen. Wenn (wie in Abbildung 1.2) die Verbindungslinie von A_1 und A_2 normal auf \vec{p} steht, haben wir keine Phasendifferenz zwischen K(1, Q) und K(2, Q) und wir können diese beiden Amplituden gleich setzen. Ebenso wollen wir annehmen, dass die beiden Atome gleich sind und daher $W_1 = W_2$ gilt. In diesem Fall ist

$$\phi_{12} \sim K(D,1) + K(D,2)$$

und wir müssen uns nur mehr um die Ausbreitungsamplituden von den Punkten 1 und 2 zum Detektor D kümmern. Diese haben die Form

$$K(D,1) \sim \frac{e^{ipr_1/\hbar}}{r_1}, \quad K(D,2) \sim \frac{e^{ipr_2/\hbar}}{r_2}, \quad p = |\vec{p}'| = |\vec{p}'|,$$

wobei $r_{1,2}$ die Abstände der Gitterpunkte 1,2 zum Detektor D sind. Da $r_{1,2} \gg d$, gilt

$$\underbrace{|\phi_1|^2}_{w_1} \simeq \underbrace{|\phi_2|^2}_{w_2} = w, \qquad r_2 - r_1 = d\sin\theta.$$

Für die Phasendifferenz erhält man

$$\varphi_2 - \varphi_1 = p(r_2 - r_1)/\hbar = pd\sin\theta/\hbar$$

und somit

$$w_{12} = 2w \left[1 + \cos(pd\sin\theta/\hbar)\right] = 4w\cos^2(pd\pi\sin\theta/h) = 4w\cos^2(d\pi\sin\theta/\lambda),$$

wobei $\lambda = h/p$ die de Broglie-Wellenlänge ist. Das erste Interferenzminimum tritt für $d\pi \sin \theta/\lambda = \pi/2$ auf, d.h. für jenen Winkel θ , der $\sin \theta = \lambda/2d$ erfüllt. Da

1.2. GRUNDPRINZIPIEN DER QUANTENTHEORIE

 $|\sin \theta| \leq 1$, ist dies nur möglich, falls $\lambda \leq 2d$. Das darauf folgende Interferenzmaximum tritt für $d\pi \sin \theta / \lambda = \pi$, d.h. für $\sin \theta = \lambda / d$ auf. Dies ist nur möglich, falls $\lambda \leq d$.

Bemerkungen:

- 1. Der Interferenzeffekt beim **Doppelspaltversuch** kann auf analoge Weise diskutiert werden.
- 2. Bei der Behandlung der Streuung an einem realistischen Kristall müssen die Beiträge von allen Atomen, die sich an den durch den Index *i* durchnumerierten Gitterplätzen befinden, summiert werden:

$$\langle D|Q\rangle = \sum_{i} K(D,i)W_{i}K(i,Q)$$

3. Wir haben in unserer bisherigen Analyse nur jene Beiträge zur Gesamtamplitude berücksichtigt, bei denen das Teilchen **genau einmal** an einem Atom gestreut wird. Wie zusätzliche Beiträge infolge von **Mehrfachstreuung** einzubauen sind, sollte jetzt klar sein:

$$\langle D|Q\rangle = \sum_{i} K(D,i)W_iK(i,Q) + \sum_{i,j} K(D,j)W_jK(j,i)W_iK(i,Q) + \mathcal{O}(W^3)$$

Ein wesentlicher Punkt bei der bisherigen Diskussion war die Annahme, dass der Zustand des Kristalls durch die Wechselwirkung nicht geändert wird, dass wir also nicht sagen können, an welchem Atom die Streuung tatsächlich stattgefunden hat. Ein durchaus realistischer Fall, bei dem diese Annahme i.A. nicht mehr gerechtfertigt ist, tritt auf, wenn der Spin des in dem Streuexperiment verwendeten Teilchens und der Kernspin der Atome eine Rolle spielt. Tatsächlich besitzen Neutronen einen Eigendrehimpuls (Spin), der bezüglich einer willkürlich gewählten Richtung zwei mögliche Einstellungsrichtungen besitzt ("Spin hinauf" und "Spin hinunter"). Haben die Atomkerne keinen Spin, spielt der Spin des Neutrons keine Rolle und wir haben die vorhin diskutierte Situation. Anders ist die Lage, wenn die Atomkerne des Kristalls ebenfalls einen Spin besitzen.⁴ Wenn der Spin des Neutrons und der Kernspin in dieselbe Richtung zeigen, kann während des Streuvorgangs keine Änderung des Spins auftreten. Zeigen aber der Spin des Neutrons und der Kernspin in entgegengesetzte Richtungen, dann gibt es für den Streuvorgang zwei Möglichkeiten: entweder beide Spins bleiben unverändert, oder beide klappen um und schauen dann in die jeweils andere Richtung.

 $^{^4 \}rm Wir$ wollen der Einfachheit halber auch für den Kernspin nur zwei Einstellungsmöglichkeiten annehmen.

Wir kehren nun wieder zu unserem Gedankenexperiment mit den zwei Atomen zurück, diese sollen jetzt aber jeweils zwei Spinfreiheitsgrade besitzen. Wir führen die folgende Notation ein:

 $n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$

bezeichnet ein Neutron mit "Spin hinauf" bzw. "Spin hinunter",

 $A_{i\uparrow}, A_{i\downarrow}$

ein am Gitterplatz i (i = 1, 2) befindliches Atom mit "Kernspin hinauf" bzw. "hinunter".

Wenn wir annehmen, dass die beiden Kernspins vor der Streuung hinauf zeigen und der Spin des einlaufenden Neutrons nach unten, dann gibt es folgende Möglichkeiten für die Endzustände des Streuexperiments:

1. Es kommt zu **keinem** Umklappen des Spins des Neutrons. Da sich der Zustand der beiden Atome nicht ändert, tritt ein Interferenzeffekt auf und die Streuamplitude ist durch

$$\psi_0 = \langle D n_{\downarrow}, A_{1\uparrow}, A_{2\uparrow} | Q n_{\downarrow}, A_{1\uparrow}, A_{2\uparrow} \rangle$$

= $K(D, 1) W_1 K(1, Q) + K(D, 2) W_2 K(2, Q)$

gegeben, wobei W_i jetzt die Amplitude für die Streuung des Neutrons am Atom A_i ohne Umklappen des Spins bedeutet.

2. Der Spin des Neutrons klappt durch die Wechselwirkung mit dem Kern des ersten Atoms um. Die Streuamplitude lautet jetzt

$$\psi_1 = \langle D n_{\uparrow}, A_{1\downarrow}, A_{2\uparrow} | Q n_{\downarrow}, A_{1\uparrow}, A_{2\uparrow} \rangle$$

= $K(D, 1) W'_1 K(1, Q),$

mit der Amplitude W'_1 für die Wechselwirkung des Neutrons mit dem Kern des ersten Atoms, wenn die Spins umgeklappt werden. Da das zweite Atom an dem Streuvorgang nicht beteiligt ist, tritt **kein** Interferenzeffekt auf.

3. Der Spin des Neutrons des Elektrons klappt durch die Wechselwirkung mit dem Kern des zweiten Atoms um. Die Streuamplitude lautet

$$\psi_2 = \langle D n_{\uparrow}, A_{1\uparrow}, A_{2\downarrow} | Q n_{\downarrow}, A_{1\uparrow}, A_{2\uparrow} \rangle$$

= $K(D, 2) W'_2 K(2, Q),$

mit der Amplitude W'_2 für die Wechselwirkung des Neutrons mit dem Kern des zweiten Atoms mit Umklappen der Spins. Da das erste Atom an dem Streuvorgang nicht beteiligt ist, tritt wieder **kein** Interferenzeffekt auf. Obwohl der Spin des im Detektor nachgewiesenen Neutrons sowohl im zweiten als auch im dritten Fall nach unten zeigt, dürfen die entsprechenden Amplituden **keinesfalls** addiert werden, da die beiden Endzustände **verschieden** (und damit unterscheidbar) sind. Die vollständige Beschreibung des Endzustandes erfordert nämlich auch die Berücksichtigung der beiden Atome! Im zweiten Fall zeigt der Kernspin des ersten Atoms nach dem Streuvorgang nach unten und der des zweiten Atoms nach oben, im dritten Fall ist es gerade umgekehrt. Man könnte daher durch eine Untersuchung des Kristalls im Prinzip feststellen, an welchem Atom die Streuung stattgefunden hat. (Für den Ausgang des Experiments ist es natürlich unerheblich, ob man tatsächlich "nachschaut", wesentlich ist nur, dass man es im Prinzip könnte.)

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Neutron im Detektor D (unabhängig von seiner Spineinstellung) landet, erhält man daher durch die Addition der **Wahrscheinlichkeiten** für die drei verschiedenen Endzustände:

$$|\psi_0|^2 + |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2.$$

Bemerkung: Übertragen auf den Doppelspaltversuch bedeutet dies: Wenn ich auf irgendeine Weise feststellen kann, durch welchen Spalt das Teilchen gegangen ist, tritt keine Interferenz auf. Diese ist nur möglich, wenn prinzipiell nicht festgestellt werden kann, welchen der beiden Wege das Teilchen genommen hat.

Wir wollen jetzt noch eine weitere Variante unseres Gedankenexperiments besprechen. Dabei nehmen wir wieder an, dass die beiden Kernspins vor der Streuung "nach oben" polarisiert sind, der Spin des von der Quelle produzierten Neutrons jedoch in 50 % der Fälle nach oben und in 50 % der Fälle nach unten zeigt. Die drei möglichen Amplituden ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 für einen Anfangszustand mit Neutronspin nach unten haben wir oben bereits besprochen. Zeigt der Spin des Neutrons im Anfangszustand nach oben, so kann es bei der Streuung zu keinem Umklappen der Kernspins kommen, da diese ja ebenfalls nach oben zeigen. Die dazugehörige Amplitude χ_0 wird daher wieder vom "Interferenztyp" sein, da man ja nicht feststellen kann, ob die Streuung am ersten oder am zweiten Atom erfolgt ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Detektor (unabhängig vom Spin des Neutrons im Endzustand) ein Signal gibt, ist in diesem Fall

$$\frac{1}{2} (|\psi_0|^2 + |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) + \frac{1}{2} |\chi_0|^2,$$

d.h. man muss über die zwei möglichen Spineinstellungen im Anfangszustand **mitteln**. Sind die Neutronen im Anfangszustand teilweise polarisiert, so lautet die entsprechende Formel

$$p(|\psi_0|^2 + |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) + (1-p)|\chi_0|^2, \quad 0 \le p \le 1,$$

wobei p die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Spin des einlaufenden Neutrons nach unten zeigt. Man spricht in diesem Fall übrigens von einem **gemischten** Anfangszustand, im Gegensatz zu dem früher diskutierten Fall eines **reinen** Zustands, bei dem der Spin des einlaufenden Neutrons **immer** nach unten zeigte (dies entspricht dem Grenzfall p = 1).

Literatur: R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, vol. 3 (Quantum Mechanics), Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965

1.3 Quantenleiter

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, gibt das Interferenzmuster in einem Streuexperiment einen Hinweis auf zwei (i. A. mehrere) Streuzentren. Da aber Interferenz nur dann auftritt, wenn die de Broglie-Wellenlänge des Sondenteilchens kleiner als der Abstand der Streuzentren ist ($\lambda = h/p \leq d$) ist das **Auflösungs-vermögen** durch λ (bzw. die Größe des verwendeten Impulses) beschränkt.

Ein **Lichtmikroskop** verwendet als Sondenteilchen Photonen des sichtbaren Lichts mit Wellenlängen zwischen $\lambda = 360 \text{ nm} = 3.6 \times 10^{-7} \text{ m}$ (violettes Licht) und $\lambda = 780 \text{ nm} = 7.8 \times 10^{-7} \text{ m}$ (rotes Licht). Deshalb ist die Untersuchung von Bakterien $\sim 10^{-6} \text{ m}$ mit Hilfe eines Lichtmikroskops möglich.

Viren (~ 10^{-7} m) sind dagegen für Untersuchungen durch ein Lichtmikroskop zu klein und erfordern daher eine kleinere de Broglie-Wellenlänge (bzw. einen größerer Impuls) des Sondenteilchens. Man benötigt daher in diesem Fall ein **Elektronenmikroskop**.

Die **Röntgenstrukturanalyse** gestattet die Untersuchung der Gitterstruktur eines Kristalls mit Gitterabständen von $\sim 10^{-10}$ m, was gerade der Wellenlänge von Röntgenstrahlung entspricht.

Eine oft verwendete Energieeinheit ist das **Elektronvolt**. Ein Elektronvolt (eV) entspricht jener kinetischen Energie, die ein Teilchen mit Elementarladung e (z.B. e^+ , p) gewinnt, wenn es die Potentialdifferenz von einem Volt durchläuft.

Man erhält daraus sofort eV/c als Impulseinheit und eV/c^2 als Masseneinheit.

Typische Beispiele für die Verwendung dieser Einheiten sind $m_e \simeq 0.5 \,\mathrm{MeV}/c^2$, $m_p \simeq m_n \simeq 940 \,\mathrm{MeV}/c^2$.

Mit Hilfe der **Quantenleiter** lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Impuls eines Teilchens und dem Auflösungsvermögen auf einen Blick sehen:

 $h=\lambda p$

$$h = (1.2 \times 10^{-6} \text{ m}) \cdot (1 \text{ eV}/c)$$

= $(1.2 \times 10^{-10} \text{ m}) \cdot (10^4 \text{ eV/c}) = (1.2 \times 10^{-10} \text{ m}) \cdot (10 \text{ keV}/c)$
= $(1.2 \times 10^{-15} \text{ m}) \cdot (10^9 \text{ eV/c}) = (1.2 \times 10^{-15} \text{ m}) \cdot (1 \text{ GeV}/c)$
= $(1.2 \times 10^{-17} \text{ m}) \cdot (10^{11} \text{ eV/c}) = (1.2 \times 10^{-17} \text{ m}) \cdot (100 \text{ GeV}/c)$
= $(1.2 \times 10^{-18} \text{ m}) \cdot (10^{12} \text{ eV/c}) = (1.2 \times 10^{-18} \text{ m}) \cdot (1 \text{ TeV}/c)$

Immer größere Impulse gestatten die Untersuchung immer kleinerer Strukturen. Auf den Sprossen dieser Quantenleiter gelangt man von der Lichtmikroskopie (Untersuchung von Zellen, Bakterien, ...) zur Elektronenmikroskopie (Viren, ...) über die Röntgenstreuung (Struktur von Atomgittern, ...) zu den Experimenten der Kernphysik (Untersuchung von Atomkernen, ...) und schließlich der Teilchenphysik (Substruktur der Nukleonen \rightarrow Quarks, Gluonen, ...). In den Experimenten der Teilchenphysik konnten die elektroschwache und die starke Wechselwirkung bisher bis zu Distanzen von $\sim 10^{-18}$ m untersucht werden. Selbst bei diesen winzigen Abständen konnte keine Abweichung von den Grundregeln der Quantentheorie⁵ festgestellt werden.

Typische Energien von Hochenergiebeschleunigern:

- LEP (1989-2000) $e^+ e^-$ 100 GeV + 100 GeV
- LHC (seit 2009)

pp 3.5 TeV + 3.5 TeV (7 TeV + 7 TeV)

Pb Pb $287 \,\mathrm{TeV} + 287 \,\mathrm{TeV}$

⁵Bei diesen großen Energien erfolgt die Beschreibung der erwähnten fundamentalen Wechselwirkungen durch eine so genannte relativistische Quantenfeldtheorie, welche die Spielregeln der (speziellen) Relativitätstheorie mit jenen der Quantentheorie verbindet.

Kapitel 2

Elementare Quantenmechanik

Die quantenmechanische Beschreibung eines spinlosen, nichtrelativistischen Teilchens wird besprochen. Grundkonzepte der Quantentheorie (reiner Zustand, Observable, mögliche Messwerte einer Observablen, Mittelwert) werden zusammen mit ihren mathematischen Entsprechungen (Wellenfunktion, hermitescher Operator, Spektrum eines hermiteschen Operators, Erwartungswert) anhand dieses einfachen Beispiels erläutert. Die Diracschreibweise gestattet die Formulierung der Quantenmechanik ohne Bezugnahme auf eine spezielle Darstellung (wie etwa die Orts- oder Impulsdarstellung). Die allgemeine Form der Unschärferelation ist eine unmittelbare Konsequenz der Nichtkommutativität von Observablen. Die Zeitentwicklung eines reinen Zustands wird durch die Schrödingergleichung beschrieben.

2.1 Wellenfunktion

Ein Teilchen (allgemein ein physikalisches System) kann sich in vielen verschiedenen **Zuständen** befinden. Besitzt man die maximal mögliche Information über den Zustand eines Systems, so spricht man von einem **reinen Zustand**, ist die Information unvollständig, von einem gemischten Zustand. In der klassischen Mechanik ist ein reiner Zustand eines Teilchens (zu einem bestimmten Zeitpunkt) durch die Angabe der Position \vec{x} und der Geschwindigkeit \vec{v} des Teilchens festgelegt. In der Quantenmechanik wird ein reiner Zustand eines Teilchens mit Spin 0 durch eine komplexwertige **Wellenfunktion** $\psi(\vec{x})$ mit der Normierungsbedingung

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2 = 1$$

beschrieben. Erstreckt man die Integration nur über ein Teilgebiet V, so gibt der Ausdruck

$$\int_{V} d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2$$

die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen irgendwo im Gebiet $V \subset \mathbb{R}^3$ anzutreffen. Die Normierungsbedingung bedeutet daher, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im **gesamten** Raum zu finden gleich eins ist. $\rho(\vec{x}) = |\psi(\vec{x})|^2$ wird daher auch als **Wahrscheinlichkeitsdichte** bezeichnet.

Bemerkung: In der Sprache von Abschnitt 1.2 ist

$$\langle \vec{x} | \psi \rangle \equiv \psi(\vec{x})$$

die Amplitude, das Teilchen am Ort \vec{x} zu finden, wenn es sich in dem reinen Zustand ψ befindet.

Die **experimentelle Realisierung** eines Zustands kann man sich durch eine sehr große Zahl *N* **gleich präparierter Kopien** (ein Ensemble) des betrachteten physikalischen Systems (in unserem Fall: des Teilchens) vorstellen.

Wir wollen nun annehmen, dass wir einen Detektor D haben, der feststellen kann, ob sich das Teilchen zu dem betrachteten Zeitpunkt irgendwo in dem Gebiet $V \subset \mathbb{R}^3$ befindet. Ein zweiter Detektor D' soll registrieren, ob sich das Teilchen außerhalb des Gebiets V aufhält. Wir führen diese Messung an allen N Kopien unseres Systems durch. Dabei stellen wir fest, dass bei einer gegebenen Kopie des Systems jeweils **genau einer** der beiden Detektoren anspricht, also nie beide gleichzeitig oder nie keiner von beiden. Das Teilchen wird also immer **entweder** in V **oder** in $V' = \mathbb{R}^3 \setminus V$ vorgefunden. Bezeichnen wir mit N_V die Anzahl der Fälle, in denen der Detektor D angesprochen hat und mit $N_{V'}$ die entsprechende Anzahl für den Detektor D', so ist daher $N_V + N_{V'} = N$.

Im Grenzfall $N \to \infty$ ist

$$w_V = \lim_{N \to \infty} \frac{N_V}{N}$$

die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen im Gebiet V angetroffen wird. Wurde der durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ beschriebene Zustand präpariert, so ist

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

d.h. der theoretische Wert $\int_V d^3x |\psi(\vec{x})|^2$ ist der **Erwartungswert** für das Verhältnis N_V/N , welches für **endliches** N gemäß den bekannten statistischen Regeln um den theoretischen Wert $\int_V d^3x |\psi(\vec{x})|^2$ verteilt ist.

2.2. ORTSMESSUNG

Man kann zwar nicht vorhersagen, bei **welcher** Kopie des Systems gerade der Detektor D ansprechen wird¹ (in **diesem** Sinn ist die Quantenmechanik **nicht deterministisch**). Man kann aber sehr wohl die Wahrscheinlichkeit angeben, mit der der Detektor D ein Signal geben wird, wenn der durch die Wellenfunktion ψ beschriebene Zustand präpariert wurde (in **diesem** Sinn ist die Quantenmechanik **deterministisch**).

Aufgaben:

- 1. Die oben beschriebene Messung werde an N Kopien des Systems durchgeführt. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit p_n , dass das Teilchen bei genau n Kopien (n = 1, ..., N) im Gebiet V nachgewiesen wird. Bestimmen Sie den Mittelwert und die Schwankung von n. (Hinweis: Binomialverteilung)
- 2. Verallgemeinern Sie die Diskussion dieses Abschnitts auf den Fall von KDetektoren D_k (k = 1, ..., K > 2), welche feststellen können, ob sich das Teilchen innerhalb der disjunkten Gebiete V_k befindet ($\bigcup_{k=1}^{K} V_k = \mathbb{R}^3$).

2.2 Ortsmessung

Wie wird der durch die Wellenfunktion ψ beschriebene Zustand durch eine Messung verändert? Wenn der Detektor D angesprochen hat, wissen wir nun, dass sich das Teilchen mit Sicherheit im Gebiet V befindet. War der ursprüngliche Zustand des Teilchens durch die Wellenfunktion ψ beschrieben, so können wir behaupten, dass die Wellenfunktion nach der Messung durch

$$\frac{c_V(\vec{x})\psi(\vec{x})}{\sqrt{\int_V d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2}}$$

gegeben ist, wobei $c_V(\vec{x})$ die charakteristische Funktion (Indikatorfunktion) des Gebietes V ist:

$$c_V(\vec{x}) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \vec{x} \in V \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der hier beschriebene Vorgang wird manchmal auch **Zustandsreduktion** (oder **Reduktion des Wellenpakets**) genannt.

Die Vorschrift "Multipliziere $\psi(\vec{x})$ mit der Funktion $c_V(\vec{x})!$ " ist ein typisches Beispiel für einen **linearen Operator**:

$$c_V(\vec{x}) \left(a_1 \psi_1(\vec{x}) + a_2 \psi_2(\vec{x}) \right) = a_1 c_V(\vec{x}) \psi_1(\vec{x}) + a_2 c_V(\vec{x}) \psi_2(\vec{x}), \quad a_{1,2} \in \mathbb{C}.$$

 $^{^1\}mathrm{Es}$ sei denn, die Wellenfunktion würde entweder außerhalb des Gebiets Voder auf ganz V verschwinden.

Unter einer **Eigenfunktion** $\phi(\vec{x})$ dieses linearen Operators versteht man eine nicht verschwindende Funktion mit der Eigenschaft

$$c_V(\vec{x})\phi(\vec{x}) = \lambda\phi(\vec{x}), \quad \lambda \in \mathbb{C}.$$

Die Zahl λ bezeichnet man als **Eigenwert** des Operators und die obige Gleichung als **Eigenwertgleichung** (des betrachteten Multiplikationsoperators). Da im vorliegenden Fall $c_V(\vec{x})c_V(\vec{x}) = c_V(\vec{x})$ gilt, folgt aus der Eigenwertgleichung die Beziehung $\lambda^2 = \lambda$, sodass als Eigenwerte nur 0 oder 1 in Frage kommen. Die Menge der Eigenwerte eines linearen Operators bezeichnet man auch als sein Spektrum. Im Fall unseres Multiplikationsoperators ist das Spektrum also die Menge $\{0, 1\}$.

Es gibt also für den Multiplikationsoperator $c_V(\vec{x})$ zwei Typen von Eigenfunktionen: Ist $\phi(\vec{x}) = 0 \ \forall \vec{x} \notin V$, so ist der dazugehörige Eigenwert $\lambda = 1$. Ist dagegen $\phi(\vec{x}) = 0 \ \forall \vec{x} \in V$, so ist $\lambda = 0$.

Physikalisch steht der Multiplikationsoperator $c_V(\vec{x})$ in unmittelbarer Beziehung zu dem Ja/Nein-Experiment "Befindet sich das Teilchen im Gebiet V?". Den beiden möglichen Ergebnissen der Messung (Ja oder Nein) entsprechen die Eigenwerte 1 oder 0. Die normierten Eigenfunktionen zum Eigenwert 1 sind genau jene Wellenfunktionen, bei denen das Teilchen **mit Sicherheit** im Gebiet V angetroffen wird, dagegen sind die normierten Eigenfunktionen zum Eigenwert 0 genau jene Wellenfunktionen, bei denen das Teilchen **immer** außerhalb von V vorgefunden wird.

Der Erwartungswert

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x \, \psi(\vec{x})^* c_V(\vec{x}) \psi(\vec{x}),$$

des Operators $c_V(\vec{x})$ in dem durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ beschriebenen Zustand, ist gerade die bereits früher besprochene Wahrscheinlichkeit w_V , das Teilchen im Gebiet V zu finden.

Weitere Beispiele für lineare (Multiplikations-) Operatoren sind die Ortsoperatoren x_1, x_2, x_3 :

$$\psi(\vec{x}) \to x_i \psi(\vec{x}), \quad i = 1, 2, 3.$$

Betrachten wir etwa die Eigenwertgleichung für x_1 ,

$$x_1\phi(\vec{x}) = y_1\phi(\vec{x}),$$

so ist die Lösung des Eigenwertproblems durch

$$\phi(\vec{x}) = \delta(x_1 - y_1) f(x_2, x_3)$$

gegeben, wobei y_1 beliebige reelle Werte annehmen kann. Das Spektrum von x_1 ist also ganz \mathbb{R} . Die Eigenfunktionen (genauer Eigendistributionen) sind in diesem

2.2. ORTSMESSUNG

Fall allerdings **nicht** normierbar, was bei einem **kontinuierlichen** Spektrum charakteristisch ist.

Man kann auch Distributionen angeben, die **simultane** Eigendistributionen von x_1, x_2, x_3 sind:

$$\phi_{\vec{y}}(\vec{x}) = \delta(x_1 - y_1)\delta(x_2 - y_2)\delta(x_3 - y_3) = \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y}), \quad x_i\delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y}) = y_i\delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y}).$$

Die nicht normierbaren Eigendistributionen $\phi_{\vec{y}}(\vec{x}) = \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y})$ stellen gewissermassen den **Grenzfall** von Wellenfunktionen dar, bei denen das Teilchen immer besser am Ort \vec{y} lokalisiert ist.

Wird der Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ beschrieben, so ist der Erwartungswert des Ortsoperators \vec{x} durch

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 x \, \psi(\vec{x})^* \vec{x} \, \psi(\vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 x \, |\psi(\vec{x})|^2 \vec{x}$$

gegeben.

Man kann sich die entsprechende experimentelle Situation so vorstellen, dass man Ortsmessungen mit beliebig großer Genauigkeit durchführen kann. Für die Messung der Position des Teilchens ergibt sich dann bei der k-ten Kopie des Systems der Messwert $\vec{x}(k)$ und als Mittelwert von sehr vielen Messungen

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{\vec{x}(k)}{N} \stackrel{N \to \infty}{\longrightarrow} \int_{\mathbb{R}^{3}} d^{3}x \, |\psi(\vec{x})|^{2} \vec{x}.$$

Bemerkungen:

1. Aus einer Ortsmessung lassen sich auch andere **beobachtbare Größen** (Observable) gewinnen. Man kann z.B. den Mittelwert

$$\lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \sqrt{x_1(k)^2 + x_2(k)^2 + x_3(k)^2}$$

bestimmen und die entsprechende theoretische Größe

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3x \, \psi(\vec{x})^* \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2} \, \psi(\vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2 |\vec{x}|$$

berechnen. Dieser Ausdruck ist der Erwartungwert für die Observable "Abstand des Teilchens vom Ursprung des Koordinatensystems". 2. Die Annahme der beliebig scharfen räumlichen Lokalisierbarkeit eines Teilchens ist nur im Rahmen einer **nichtrelativistischen** Näherung gerechtfertigt. Versucht man nämlich die Bewegungsfreiheit eines Teilchens auf ein Gebiet einzuschränken, dessen Dimensionen kleiner als die Comptonlänge \hbar/mc des Teilchens sind, kommen wegen der Unschärferelation Impulse im relativistischen Bereich in Spiel, was u.a. zur Erzeugung von Teilchen-Antiteilchen-Paaren führt. Damit endet die Möglichkeit der theoretischen Beschreibung durch eine Einteilchentheorie. Eine Quantentheorie, die auch bei relativistischen Energien Gültigkeit beanspruchen kann, ist daher notwendigerweise eine Mehrteilchentheorie, eine so genannte **relativistische Quantenfeldtheorie**.

2.3 Hilbertraum

Als geeigneter mathematischer Rahmen erweist sich der Funktionenraum der komplexwertigen, quadratintegrablen Funktionen auf \mathbb{R}^3 :

$$L^{2}(\mathbb{R}^{3}) = \left\{ \psi : \mathbb{R}^{3} \to \mathbb{C} \Big| \int_{\mathbb{R}^{3}} d^{3}x \, |\psi(\vec{x})|^{2} < \infty \right\}$$

Die Wellenfunktionen sind also genau jene Elemente ψ von $L^2(\mathbb{R}^3)$, welche die Normierungsbedingung $\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi(\vec{x})|^2 = 1$ erfüllen.

Man kann zeigen, dass $L^2(\mathbb{R}^3)$ einen Vektorraum über \mathbb{C} bildet. Weiters kann man durch

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 x \, \varphi(\vec{x})^* \psi(\vec{x}), \quad \varphi, \psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$$

ein (komplexes) Skalarprodukt definieren, das die folgenden Eigenschaften besitzt $(a_{1,2} \in \mathbb{C})$:

- (S1) $\langle \varphi | a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 \rangle = a_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + a_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle$
- (S2) $\langle \varphi | \psi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle^*$
- (S3) $\langle \psi | \psi \rangle \ge 0, \ \langle \psi | \psi \rangle = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$

Bemerkungen:

1. Aus (S1) und (S2) folgt:

$$\langle a_1 arphi_1 + a_2 arphi_2 | \psi
angle = a_1^* \langle arphi_1 | \psi
angle + a_2^* \langle arphi_2 | \psi
angle$$

2.4. LINEARE OPERATOREN

- 2. Das Integral ist im Sinn von Lebesgue zu verstehen.
- 3. Man kann zeigen, dass der so definierte Raum bezüglich der durch das Skalarprodukt induzierten Norm $||\psi|| = \langle \psi |\psi \rangle^{1/2}$ vollständig ist (d.h. jede Cauchyfolge besitzt einen Limes).
- 4. $\langle \psi | \psi \rangle = 0 \Rightarrow \psi = 0$ lässt sich dadurch garantieren, dass man Funktionen, die sich nur auf einer "Nullmenge" (die bei der Integration nichts beiträgt) unterscheiden, identifiziert. (Die Elemente von $L^2(\mathbb{R})$ sind also eigentlich Äquivalenzklassen von (messbaren) Funktionen.)

 $L^2(\mathbb{R}^3)$ ist ein Beispiel für einen **Hilbertraum**, darunter versteht man einen (i.A. unendlichdimensionalen) Vektorraum (über \mathbb{C}) mit einem Skalarprodukt, der bezüglich der durch $||\psi|| = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2}$ definierten Norm vollständig ist.

Ein weiteres Beispiel für einen in der Quantenmechanik oft verwendeten Hilbertraum ist

$$L^{2}(\mathbb{R}) = \left\{ \psi : \mathbb{R} \to \mathbb{C} \Big| \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |\psi(x)|^{2} < \infty \right\}, \quad \langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \varphi(x)^{*} \psi(x),$$

der bei der Beschreibung eines Teilchens in einer Raumdimension zum Einsatz kommt.

Die aus der linearen Algebra bekannten unitären Vektorräume sind Beispiele für endlichdimensionale Hilberträume.

2.4 Lineare Operatoren

 \mathcal{H} sei ein Hibertraum. Unter einem **linearen Operator** $A : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ versteht man eine Vorschrift, die jedem Element $\psi \in \mathcal{H}$ wieder ein Element $A\psi \in \mathcal{H}$ zuordnet, mit der Eigenschaft

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1A\psi_1 + c_2A\psi_2 \quad \forall \psi_{1,2} \in \mathcal{H}, \,\forall c_{1,2} \in \mathbb{C}.$$

Mit Hilfe des Skalarprodukts kann man den zu A adjungierten Operator A^{\dagger} einführen:

$$\langle \varphi | A^{\dagger} \psi \rangle = \langle A \varphi | \psi \rangle \quad \forall \varphi, \, \psi \in \mathcal{H}.$$

Es gelten die folgenden Rechenregeln $(A, B \text{ sind lineare Operatoren}, a, b \in \mathbb{C})$:

$$(aA + bB)^{\dagger} = a^*A^{\dagger} + b^*B^{\dagger}, \ (AB)^{\dagger} = B^{\dagger}A^{\dagger}, \ (A^{\dagger})^{\dagger} = A.$$

Ein linearer Operator A heißt hermitesch, falls $A^{\dagger} = A$ erfüllt ist. Jede beobachtbare Größe (Observable) wird in der Quantenmechanik durch einen hermiteschen Operator dargestellt.

Beispiel: Auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ wird durch die Vorschrift

$$(C_I\psi)(x) = c_I(x)\psi(x), \quad \psi \in L^2(\mathbb{R}), \ I \subset \mathbb{R}$$

ein hermitescher Operator definiert. (Überprüfen Sie diese Behauptung!) Ein etwas allgemeineres Beispiel für einen hermiteschen Operator auf $L^2(\mathbb{R})$ ist durch die Vorschrift

$$(F\psi)(x) = f(x)\psi(x)$$

gegeben, wobei f(x) eine reellwertige Funktion mit $f(x)\psi(x) \in L^2(\mathbb{R}) \,\forall \, \psi \in L^2(\mathbb{R}).$

Einen vom Nullvektor verschiedenen Vektor $\phi \in \mathcal{H}$ mit der Eigenschaft

 $A\phi = a\phi$

bezeichnet man als **Eigenvektor** des linearen Operators $A, a \in \mathbb{C}$ ist der dazugehörige **Eigenwert**

Aufgabe: Zeigen Sie, dass die Eigenwerte eines hermiteschen Operators reell sind.

In der Quantenmechanik sind die Eigenwerte eines hermiteschen Operators A die **möglichen Messwerte** der dazugehörigen Observablen. So repräsentiert z.B. der Operator C_I das Ja/Nein-Experiment "Befindet sich das Teilchen im Intervall I?". Wie wir bereits wissen, besteht das Spektrum von C_I nur aus den Werten $\{0, 1\}$.

Bemerkung: Einen Operator Π mit den Eigenschaften

$$\Pi^{\dagger} = \Pi, \ \Pi^2 = \Pi$$

nennt man (orthogonalen) Projektor oder **Projektionsoperator**. Ein Projektionsoperator kann nur die Eigenwerte 0 oder 1 besitzen, in der Quantenmechanik kann er stets mit einer Ja/Nein-Messung in Verbindung gebracht werden.

Besitzt ein hermitescher Operator zwei **verschiedene** Eigenwerte $a_1 \neq a_2$ mit dazugehörigen Eigenvektoren ϕ_1 und ϕ_2 , so gilt $\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0$, d.h. die beiden Eigenvektoren stehen aufeinander **orthogonal**. (Beweisen Sie diese Behauptung!)

Beispiel: Projektionsoperator C_I

 $C_I \phi_1 = \phi_1$ ϕ_1 ist eine Eigenfunktion zum Eigenwert 1

 $C_I \phi_2 = 0$ ϕ_2 ist eine Eigenfunktion zum Eigenwert 0



Abbildung 2.1: Zwei Beispiele für Eigenfunktionen des Projektionsoperators C_I .

$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \phi_1(x)^* \phi_2(x) = 0 \, \checkmark$$

Besitzt ein hermitescher Operator $A = A^{\dagger}$ mehrere linear unabhängige Eigenvektoren zum gleichen Eigenwert a (im Fall von C_I sind es sogar unendlich viele), so kann dennoch ein Orthonormalsystem von Eigenvektoren gewählt werden (d.h., man wählt eine Orthonormalbasis für den Eigenraum von a).

Allgemein gilt für einen hermiteschen Operator A mit rein diskretem Spektrum der folgende **Spektralsatz:** Es gibt ein **vollständiges Orthonormalsystem** (VONS) { ϕ_1, ϕ_2, \ldots } von Eigenvektoren, $A\phi_n = a_n\phi_n$.

Orthonormalsystem (ONS) bedeutet: $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}$

Vollständigkeit bedeutet, dass man jeden Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ als Linearkombination der Basisvektoren $\{\phi_1, \phi_2, \ldots\}$ schreiben kann:

$$\psi = \sum_{n} \phi_n c_n, \quad c_n \in \mathbb{C}.$$

Bemerkungen:

- 1. In einem unendlichdimensionalen Hilbertraum ist die Konvergenz der Summe im Sinne der durch das Skalarprodukt induzierten Norm zu verstehen.
- 2. Wir beschäftigen uns ausschließlich mit **separablen** Hilberträumen, welche ein **abzählbares** VONS besitzen.

Aufgabe: Zeigen Sie, dass $c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle$ ist.

Für $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ hat man

$$\psi(x) = \sum_{n} \phi_n(x) \langle \phi_n | \psi \rangle = \sum_{n} \phi_n(x) \int_{-\infty}^{+\infty} dy \, \phi_n(y)^* \psi(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \, \sum_{n} \phi_n(x) \phi_n(y)^* \, \psi(y),$$

das heißt, man kann die Vollständigkeitsrelation in der Form

$$\sum_{n} \phi_n(x)\phi_n(y)^* = \delta(x-y)$$

schreiben.

2.5 Skalarprodukt und Erwartungswert

Ein physikalisches System befinde sich in einem reinen Zustand, der durch den Zustandsvektor ψ beschrieben wird. Der hermitesche Operator A repräsentiere eine bestimmte Observable mit dem VONS von Eigenvektoren ϕ_1, ϕ_2, \ldots und Eigenwerten a_1, a_2, \ldots Man kann ψ nach diesem VONS entwickeln,

$$\psi = \sum_{n} \phi_n \langle \phi_n | \psi \rangle.$$

Kommt der Eigenwert a_n nur **einmal** vor, dann ist $|\langle \phi_n | \psi \rangle|^2$ die **Wahrscheinlichkeit**, bei einer Messung der Observablen A den Messwert a_n zu erhalten. $\langle \phi_n | \psi \rangle$ wird als dazugehörige **Wahrscheinlichkeitsamplitude** bezeichnet.

Man kann den durch den Vektor ψ beschriebenen Zustand auch durch die Angabe aller Wahrscheinlichkeitsamplituden $\langle \phi_n | \psi \rangle$ vollständig charakterisieren.²

Die Relation

$$\sum_{n} |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

bedeutet einfach, dass die Wahrscheinlichkeit **irgendeinen** der möglichen Messwerte a_1, a_2, \ldots zu messen gleich 1 ist.

Kommt ein bestimmter Eigenwert in der Folge a_1, a_2, \ldots mehrmals vor, z.B. $a_1 = a_2 =: a$, so ist die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Observablen A den Messwert a zu erhalten durch

$$|\langle \phi_1 | \psi \rangle|^2 + |\langle \phi_2 | \psi \rangle|^2$$

gegeben.

Der **Erwartungswert** einer Observablen A (mit rein diskretem Spektrum) in dem durch den normierten Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ beschriebenen reinen Zustand ist durch

$$\sum_{n} a_{n} |\langle \phi_{n} | \psi \rangle|^{2} = \sum_{n} a_{n} \langle \psi | \phi_{n} \rangle \langle \phi_{n} | \psi \rangle = \sum_{n} \langle \psi | \phi_{n} \rangle \langle a_{n} \phi_{n} | \psi \rangle = \sum_{n} \langle \psi | \phi_{n} \rangle \langle A \phi_{n} | \psi \rangle$$
$$= \sum_{n} \langle \psi | \phi_{n} \rangle \langle \phi_{n} | A \psi \rangle = \langle \psi | \underbrace{\sum_{n} \phi_{n} \langle \phi_{n} | A \psi \rangle}_{A \psi} = \langle \psi | A \psi \rangle$$

²Darauf beruht der Zusammenhang zwischen der Schrödingerschen Wellenmechanik und der Heisenbergschen Matrizenmechanik.

gegeben.

Besitzt der betrachtete Operator ein **kontinuierliches Spektrum**, müssen die oben angegebenen Formeln etwas modifiziert werden. Ich diskutiere hier als Beispiel den Ortsoperator $\psi(x) \to x\psi(x)$ für ein Teilchen in einer Raumdimension. Die Eigenfunktionen (Eigendistributionen) sind in diesem Fall

$$\phi_y(x) = \delta(x - y)$$

und für die Eigenwerte y sind alle reellen Zahlen möglich. Die Eigenfunktionen $\phi_y(x)$ sind zwar nicht auf 1 normierbar, sie sind jedoch orthogonal in dem Sinn, dass

$$\langle \phi_y | \phi_{y'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \phi_y(x)^* \phi_{y'}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \delta(x-y) \delta(x-y') = \delta(y-y')$$

Das System der Ortseigenfunktionen $\phi_y(x)$ ist in dem Sinn **vollständig**, dass sich jede normierbare Funktion $\psi(x)$ als Linearkombination der Ortseigenfunktionen schreiben lässt,

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \,\delta(x-y)\psi(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \,\phi_y(x)\psi(y),$$

wobei

$$\psi(y) = \langle \phi_y | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \phi_y(x)^* \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \delta(x-y) \psi(x).$$

Bemerkung: Statt $\langle \phi_x | \psi \rangle$ schreibt man üblicherweise kurz $\langle x | \psi \rangle$, d.h.

$$\langle x|\psi\rangle \equiv \psi(x).$$

Da $|\langle x|\psi\rangle|^2 dx = |\psi(x)|^2 dx$ die Wahrscheinlichkeit ist, das Teilchen im Intervall [x, x + dx] vorzufinden, kann man die Wellenfunktion $\psi(x)$ als **Wahrscheinlichkeitsamplitude** dafür ansehen, das Teilchen am Ort x zu finden. Dementsprechend erhält man für den Erwartungswert des Ortsoperators die bekannte Formel:

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

2.6 Ortsoperator

Der durch $(X\psi)(x) = x\psi(x)$ definierte Ortsoperator X ist ein Beispiel für einen **unbeschränkten** Operator. Ist nämlich $\psi(x) \in L^2(\mathbb{R})$, dann ist $x\psi(x)$ nicht notwendigerweise in $L^2(\mathbb{R})$. Ein Beispiel für eine derartige Funktion wäre

$$\psi(x) = \frac{1}{x+ia}, \quad a > 0,$$

denn

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \frac{1}{x^2 + a^2} = \frac{\pi}{a} < \infty,$$

aber

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, |x\psi(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \frac{x^2}{x^2 + a^2}$$

ist divergent. Das heißt, der Ortsoperator kann **nicht** auf dem ganzen Hilbertraum $L^2(\mathbb{R})$ definiert werden, sondern nur auf dem **Definitionsbereich**

$$D(X) = \left\{ \varphi(x) \in L^2(\mathbb{R}) \middle| x\varphi(x) \in L^2(\mathbb{R}) \right\}.$$

D(X) ist **dicht** in $L^2(\mathbb{R})$, d.h. $\forall \psi \in L^2(\mathbb{R})$ und $\forall \varepsilon > 0 \exists \varphi \in D(X)$ mit $||\psi - \varphi|| < \varepsilon$.

Definition: Ein linearer Operator $A : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ heißt **beschränkt**, falls eine Konstante $C \geq 0$ existiert, sodass $||A\varphi|| \leq C ||\varphi|| \forall \varphi \in \mathcal{H}$. Das ist gleichbedeutend damit, dass

$$||A|| = \sup_{||\varphi||=1} ||A\varphi|| < \infty.$$

(||A|| wird als Operatornorm von A bezeichnet.)

Alle Operatoren in endlichdimensionalen Hilberträumen (unitären Vektorräumen) sind beschränkt. Ebenso ist der früher besprochene Multiplikationsoperator C_I beschränkt.

Der Ortsoperator X ist klarerweise unbeschränkt. Man betrachte z.B. die Funktionenfolge $\varphi_n(x) = c_{[n,n+1]}(x), n \in \mathbb{N}$. Dann gilt $||\varphi_n|| = 1, \varphi_n \in D(X)$ und

$$||X\varphi_n||^2 = \int_n^{n+1} dx \, x^2 = n^2 + n + \frac{1}{3} \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} \infty.$$

Hat man es ganz allgemein mit einem unbeschränkten Operator A zu tun, der daher nicht auf ganz \mathcal{H} definiert sein kann $(D(A) \subset \mathcal{H}, D(A)$ dicht in $\mathcal{H})$, so wird der dazu adjungierte Operator A^{\dagger} folgendermaßen definiert:

$$D(A^{\dagger}) = \left\{ \varphi \in \mathcal{H} | \langle \varphi | A \psi \rangle = \langle \chi | \psi \rangle \, \forall \, \psi \in D(A), \, \chi \in \mathcal{H} \right\}.$$

2.6. ORTSOPERATOR

Da D(A) dicht in \mathcal{H} vorausgesetzt ist, ist $\chi = A^{\dagger}\varphi$ eindeutig festgelegt. Es gibt genau dann ein χ mit der obigen Eigenschaft, falls $|\langle \varphi | A \psi \rangle| \leq C ||\psi|| \, \forall \psi \in D(A)$.

A heißt selbstadjungiert, falls $D(A^{\dagger}) = D(A)$ und $A = A^{\dagger}$.

A heißt hermitesch, falls $D(A) \subseteq D(A^{\dagger})$ und $A = A^{\dagger}$ auf D(A).

Ist A beschränkt, so ist $D(A) = \mathcal{H} = D(A^{\dagger})$ und die beiden Begriffe fallen zusammen.

Wir haben bereits bemerkt, dass X keine Eigenvektoren besitzt, da die Eigenvertgleichung $x\phi(x) = y\phi(x)$ nur die "Lösungen" $\phi(x) \sim \delta(x-y)$ besitzt, welche aber keine Elemente von $L^2(\mathbb{R})$ sind. Der Grund dafür ist bekanntlich, dass der Ortsoperator ein rein **kontinuierliches Spektrum** besitzt.

Eine mathematisch präzise Definition des **Spektrums** eines linearen Operators A erhält man, indem man die **Resolvente** des Operators A,

$$R_A(z) = \frac{1}{z - A}, \quad z \in \mathbb{C},$$

betrachtet. Das Spektrum von A besteht dann aus allen $z \in \mathbb{C}$, für die $R_A(z)$ kein beschränkter Operator ist.

Ist $\phi \in \mathcal{H}$ ein Eigenvektor von A mit Eigenwert a, so ist der Operator a - A nicht invertierbar und $R_A(a)$ existiert nicht, d.h. a gehört zum Spektrum von A.

Wir wenden jetzt diese Definition des Spektrums auf den Ortsoperator X an:

$$(R_X(z)\varphi)(x) = \frac{1}{z-x}\varphi(x),$$

$$||R_X(z)\varphi||^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left|\frac{1}{z-x}\right|^2 |\varphi(x)|^2$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{|\varphi(x)|^2}{(\operatorname{Re} z - x)^2 + (\operatorname{Im} z)^2}$$

$$\leq \frac{1}{(\operatorname{Im} z)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |\varphi(x)|^2.$$

Die Resolvente $R_X(z)$ ist beschränkt, falls $\text{Im} z \neq 0$, daher besteht das Spektrum aus allen Zahlen $z \in \mathbb{C}$ mit $\text{Im} z = 0 \Rightarrow$ das Spektrum des Ortsoperators ist ganz \mathbb{R} .

Literatur: Walter Thirring, Lehrbuch der Mathematischen Physik, Band 3: Quantenmechanik von Atomen und Molekülen, Springer, Wien, New York, 1994

2.7 Impuls

Wie aus T1 bekannt ist, besteht ein Zusammenhang zwischen den **räumlichen** Verschiebungen und dem Impuls eines physikalischen Systems.

Wir betrachten daher die Verschiebung einer Wellenfunktion $\psi(x)$ um die Strecke a, die durch den **Translationsoperator**

$$(T_a\psi)(x) = \psi(x-a)$$

bewirkt wird.

Bemerkungen: Der Operator T_a besitzt die folgenden Eigenschaften:

$$T_a T_b = T_{a+b}, \quad T_o = 1, \quad T_a^{\dagger} = T_{-a}, \quad T_a T_a^{\dagger} = T_a^{\dagger} T_a = 1.$$

Einen Operator U mit der Eigenschaft $UU^{\dagger} = U^{\dagger}U = 1$ bezeichnet man als **unitären Operator**. Sein Spektrum ist eine Teilmenge des Einheitskreises in der komplexen Zahlenebene.

Für infinitesimales a erhält man

$$\psi(x-a) \simeq \psi(x) - a \frac{d}{dx} \psi(x) = \psi(x) - \frac{ia}{\hbar} \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x).$$

Den hermiteschen Operator

$$P = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

bezeichnet man als **Impulsoperator** (der Zusammenhang mit dem "üblichen" Impuls wird im klassischen Limes $\hbar \to 0$ klar werden).

Aufgabe: Überzeugen Sie sich davon, dass der Impulsoperator tatsächlich hermitesch ist. Es ist also zu zeigen, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \,\varphi(x)^* \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi(x)\right)^* \psi(x)$$

erfüllt ist. Dabei können Sie annehmen, dass die Funktionen φ und ψ im Unendlichen verschwinden.

Um die Eigenfunktionen des Impulsoperators zu bestimmen, betrachten wir die Eigenwertgleichung

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}f(x) = pf(x),$$

welche die Lösungen

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$
2.7. IMPULS

besitzt. Für den **Impulseigenwert** p kommen alle reellen Zahlen in Betracht, das Spektrum ist also (wie beim Ortsoperator) kontinuierlich, daher sind die Impulseigenfunktionen $f_p(x)$ nicht normierbar, sie erfüllen aber die Orthogonalitätsrelation

$$\langle f_p | f_{p'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, f_p(x)^* f_{p'}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2\pi\hbar} \, e^{-ipx/\hbar} e^{ip'x/\hbar} = \delta(p-p').$$

(Das erklärt die Wahl des seltsamen Normierungsfaktors $1/\sqrt{2\pi\hbar}$.)

Analog zu den Eigenfunktionen des Ortsoperators sind die Impulseigenfunktionen Grenzfälle von Wellenfunktionen mit immer schärferem Impuls. Wieder kann jede Wellenfunktion $\psi(x)$ ($\langle \psi | \psi \rangle = 1$) als Superposition von Impulseigenfunktionen geschrieben werden:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, f_p(x) \tilde{\psi}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\psi}(p).$$

Wegen $\langle f_p | f_{p'} \rangle = \delta(p - p')$ ist

$$\tilde{\psi}(p) = \langle f_p | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x).$$

 $|\tilde{\psi}(p)|^2 dp = |\langle f_p | \psi \rangle|^2 dp$ ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Impulsmessung einen Messwert im Impulsintervall [p, p + dp] zu erhalten, wenn der durch die Wellenfunktion $\psi(x)$ beschriebene Zustand präpariert wurde. Üblicherweise wird statt $\langle f_p | \psi \rangle$ kurz $\langle p | \psi \rangle$ geschrieben. $\langle p | \psi \rangle$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, bei einer Impulsmessung den Messwert p zu erhalten. $\tilde{\psi}(p) = \langle p | \psi \rangle$ wird auch Impulsraumwellenfunktion genannt, sie enthält dieselbe Information wie die Ortsraumwellenfunktion $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$.

Zusammenfassung des Zusammenhangs zwischen Orts- und Impulsdarstellung:

$$\begin{split} \psi(x) &= \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \underbrace{\langle x|p\rangle}_{\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}} \underbrace{\langle p|\psi\rangle}_{\tilde{\psi}(p)}, \\ \tilde{\psi}(p) &= \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\langle p|x\rangle}_{\frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}} \underbrace{\langle x|\psi\rangle}_{\psi(x)}, \end{split}$$

Beobachtung: $\int_{-\infty}^{+\infty} dx |x\rangle \langle x| = \int_{-\infty}^{+\infty} dp |p\rangle \langle p| = \mathbb{1}.$

Es ist egal, ob man ein Skalarprodukt in der Orts- oder der Impulsdarstellung berechnet,

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \underbrace{\langle \varphi | x \rangle}_{\varphi(x)^*} \underbrace{\langle x | \psi \rangle}_{\psi(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \underbrace{\langle \varphi | p \rangle}_{\tilde{\varphi}(p)^*} \underbrace{\langle p | \psi \rangle}_{\tilde{\psi}(p)}.$$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass der Impulsoperator in der Impulsdarstellung durch die Multiplikationsvorschrift $\tilde{\psi}(p) \to p\tilde{\psi}(p)$ gegeben ist, während der Ortsoperator jetzt durch den Differentialoperator $i\hbar \frac{d}{dp}$ dargestellt wird.

Orts- und Impulsoperator kommutieren nicht miteinander, denn

$$\left(x\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} - \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}x\right)\psi(x) = x\frac{\hbar}{i}\psi'(x) - \frac{\hbar}{i}\psi(x) - x\frac{\hbar}{i}\psi'(x) = i\hbar\psi(x).$$

In der Impulsdarstellung erhält man das gleiche Ergebnis:

$$\left(i\hbar\frac{d}{dp}p - p\,i\hbar\frac{d}{dp}\right)\tilde{\psi}(p) = i\hbar\tilde{\psi}(p) + i\hbar p\tilde{\psi}'(p) - i\hbar p\tilde{\psi}'(p) = i\hbar\tilde{\psi}(p).$$

Unabhängig von der gewählten Darstellung erhält man die fundamentale Vertauschungsrelation

$$\underbrace{[X,P]}_{\text{Kommutator}} = XP - PX = i\hbar\mathbb{1}$$

zwischen Orts- und Impulsoperator.

Die Verallgemeinerung der obigen Formeln auf den Fall von drei Raumdimen-

sionen ist offensichtlich:

$$\begin{split} \psi(\vec{x} - \vec{a}) &\simeq \psi(\vec{x}) - \vec{a} \cdot \vec{\nabla}\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x}) - \frac{i\vec{a}}{\hbar} \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\psi(x), \\ \vec{P} &= -i\hbar\vec{\nabla}, \\ -i\hbar\vec{\nabla}f_{\vec{p}}(\vec{x}) &= \vec{p}f_{\vec{p}}(\vec{x}), \\ f_{\vec{p}}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}, \\ \langle f_{\vec{p}} | f_{\vec{p}'} \rangle &= \langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}'), \\ \psi(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | \psi \rangle = \int d^3p \,\underbrace{\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle}_{\frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}} \underbrace{\langle \vec{p} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{p})}, \\ \tilde{\psi}(\vec{p}) &= \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int d^3x \,\underbrace{\langle \vec{p} | \vec{x} \rangle}_{\frac{e^{-i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}} \underbrace{\langle \vec{x} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{x})}, \\ [X_k, P_l] &= i\hbar\delta_{kl}\mathbb{1}. \end{split}$$

2.8 Diracschreibweise

Wir haben gesehen, dass die Ortsraumwellenfunktion $\psi(x)$, die Impulsraumwellenfunktion $\tilde{\psi}(p)$ oder die Folge von Skalarprodukten $\langle \phi_1 | \psi \rangle, \langle \phi_2 | \psi \rangle, \ldots$ bezüglich eines beliebigen VONS ϕ_1, ϕ_2, \ldots jeweils dieselbe Information über den betrachteten Zustand enthalten.

P.A.M. Dirac folgend spricht man daher von dem "abstrakten" Zustandsvektor ("ket-Vektor") $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ (ohne Bezug auf eine bestimmte "Darstellung"). Das Skalarprodukt $\langle \varphi | \psi \rangle$ (bracket) interpretiert man dann als Multiplikation des "bra-Vektors" $\langle \varphi |$ (Element des Dualraums von \mathcal{H}) mit dem ket-Vektor $|\psi\rangle$.

Die Skalarprodukte $\langle \phi_n | \psi \rangle$ sind die Komponenten des Vektors $|\psi \rangle$ bezüglich des VONS $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots$ Oft schreibt man statt $|\phi_n\rangle$ kurz $|n\rangle$. Die Zerlegung des Vektors $|\psi\rangle$ bezüglich des VONS lautet dann

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle$$

und die Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelation haben in dieser Schreibweise die Form

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \qquad \sum_{n} |n\rangle\langle n| = \mathbb{1}.$$

Sind die Vektoren des VONS $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots$ Eigenvektoren eines Operators A mit dazugehörigen Eigenwerten a_1, a_2, \ldots , so lautet die **Spektraldarstellung** des Operators

$$A = \sum_{n} a_n |n\rangle \langle n|.$$

Funktionen von A kann man dann leicht durch

$$f(A) = \sum_{n} f(a_n) |n\rangle \langle n|$$

angeben.

Im obigen Sinn kann man die Ortsraumwellenfunktion $\psi(x)$ als Projektion des Zustandvektors $|\psi\rangle$ auf die kontinuierliche "Basis" der Eigenfunktionale $|x\rangle$ des Ortsoperators X interpretieren:

$$X|x\rangle = x|x\rangle, \quad \langle x|y\rangle = \delta(x-y), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |x\rangle\langle x| = \mathbb{1},$$
$$X = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x \, |x\rangle\langle x|, \quad f(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, f(x) \, |x\rangle\langle x|.$$

Analog interpretiert man die Impulsraumwellenfunktion $\tilde{\psi}(p)$ als Projektion des Zustandvektors $|\psi\rangle$ auf die kontinuierliche "Basis" der Eigenfunktionale $|p\rangle$ des Impulsoperators P:

$$P|p\rangle = p|p\rangle, \quad \langle p|p'\rangle = \delta(p-p'), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, |p\rangle \langle p| = \mathbb{1},$$
$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, p \, |p\rangle \langle p|, \quad f(P) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, f(p) \, |p\rangle \langle p|.$$

Der Zusammenhang zwischen Orts- und Impulsdarstellung wird durch die Formel

$$\langle x|p\rangle = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

hergestellt.

Aufgabe: Verallgemeinern Sie die Diskussion der Orts- und Impulsdarstellung im Diracformalismus auf den Fall von drei Raumdimensionen.

2.9 Unschärferelation

Gegeben sei ein Zustandsvektor $|\psi\rangle$. Der Erwartungswert $\langle \psi | A\psi \rangle$ einer Observablen A in diesem Zustand werde mit $\langle A \rangle$ bezeichnet. Unter dem **Schwankungsquadrat** $(\Delta A)^2$ von A im Zustand $|\psi\rangle$ versteht man den Erwartungswert des Operators $(A - \langle A \rangle)^2$, d.h.

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$
$$\Rightarrow \Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}.$$

Für einen beliebigen (nicht notwendigerweise hermiteschen) Operator C gilt:

$$\langle C^{\dagger}C \rangle = \langle \psi | C^{\dagger}C\psi \rangle = \langle C\psi | C\psi \rangle \ge 0.$$

Für zwei beliebige hermitesche Operatoren A, B sei der Operator C durch

$$C = \frac{A - \langle A \rangle}{\Delta A} + i \frac{B - \langle B \rangle}{\Delta B}.$$

definiert. Für diese Wahl von ${\cal C}$ erhält man

$$\begin{split} \langle C^{\dagger}C\rangle &= \left\langle \left(\frac{A-\langle A\rangle}{\Delta A}+i\frac{B-\langle B\rangle}{\Delta B}\right)^{\dagger} \left(\frac{A-\langle A\rangle}{\Delta A}+i\frac{B-\langle B\rangle}{\Delta B}\right) \right\rangle \\ &= \left\langle \left(\frac{A-\langle A\rangle}{\Delta A}-i\frac{B-\langle B\rangle}{\Delta B}\right) \left(\frac{A-\langle A\rangle}{\Delta A}+i\frac{B-\langle B\rangle}{\Delta B}\right) \right\rangle \\ &= \frac{(\Delta A)^2}{(\Delta A)^2}+\frac{(\Delta B)^2}{(\Delta B)^2}+\frac{i}{\Delta A\Delta B}\left\langle AB-BA \right\rangle \\ &= 2+\frac{i}{\Delta A\Delta B}\left\langle AB-BA \right\rangle \ge 0. \end{split}$$

Man erhält also die Ungleichung

$$\Delta A \Delta B \geq -\frac{i}{2} \langle [A, B] \rangle$$

und nach Vertauschen von C und C^{\dagger} die Ungleichung

$$\Delta A \Delta B \ge +\frac{i}{2} \langle [A, B] \rangle.$$

Somit ergibt sich die allgemeine Form der Unschärferelation:

$$\Delta A \Delta B \ge \frac{1}{2} \left| \langle i[A, B] \rangle \right|.$$

Für den Spezialfall A = X und B = P ist der Kommutator durch $[X, P] = i\hbar \mathbb{1}$ gegeben und man erhält die Unschärferelation für Ort und Impuls:

$$\Delta X \Delta P \ge \frac{\hbar}{2}.$$

Die folgende experimentelle Überprüfung der Unschärferelation für Ort und Impuls ist (theoretisch) denkbar:

- Präparation von N Kopien des Systems im Zustand $|\psi\rangle$
- Durchführung einer Ortsmessung mit Messwerten $x(1), x(2), \ldots, x(N)$
- Berechnung des Mittelwerts $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} x(k)$
- Berechnung von $\overline{x^2} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} x(k)^2$
- Daraus erhält man $\overline{(x-\bar{x})^2} = \overline{x^2} \bar{x}^2 \xrightarrow[N \to \infty]{} (\Delta X)^2$
- Präparation von N weiteren Kopien des Systems im Zustand $|\psi\rangle$
- Durchführung einer Impulsmessung mit Messwerten $p(1), p(2), \ldots, p(N)$

• Berechnung von
$$\bar{p} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} p(k)$$

• Berechnung von
$$\overline{p^2} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} p(k)^2$$

• Daraus erhält man
$$\overline{(p-\bar{p})^2} = \overline{p^2} - \bar{p}^2 \xrightarrow[N \to \infty]{} (\Delta P)^2$$

• Kombination der Ergebnisse beider Messreihen liefert das Produkt $\sqrt{\overline{(x-\bar{x})^2}}\sqrt{\overline{(p-\bar{p})^2}} \xrightarrow[N \to \infty]{} \Delta X \Delta P$

Bemerkungen:

1. Die Unschärferelation ist eine direkte Folge der Beschreibung des Zustands eines Teilchens durch eine Wellenfunktion. Sie folgt direkt aus den Postulaten der Quantenmechanik und ist **keine** aufgepfropfte Zusatzbedingung. Die Formulierung "dass man nicht genauer messen kann" ist **falsch**, richtig ist, dass man **keinen** Zustand mit $\Delta X \Delta P < \hbar/2$ präparieren kann: **Es gibt keinen Zustand** mit $\Delta X \Delta P < \hbar/2$! Insbesondere gibt es keine **theoretische** Einschränkung an die Messgenauigkeit einer Orts- oder Impulsmessung (aber natürlich **praktische** Grenzen).

2.10. ZEITENTWICKLUNG

- 2. Unsere Herleitung der Unschärferelation hat nichts mit der Hintereinanderausführung von Orts- und Impulsmessung an ein und dem selben Teilchen zu tun (das wäre eine alternative Variante, bei der die Zustandsreduktion zu berücksichtigen ist).
- 3. Die Unschärferelation ist i.A. weniger von experimentellem, sondern von theoretischem Interesse (erklärt Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators, Stabilität des H-Atoms, etc.).

Wir wollen jetzt jene Zustände finden, für die das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe den minimalen Wert $\Delta X \Delta P = \hbar/2$ annimmt. Das Gleichheitszeichen entspricht

$$\langle C\psi|C\psi\rangle = 0 \Rightarrow C|\psi\rangle = 0, \quad C = \frac{X - x_0}{\sigma} + i\frac{P - p_0}{\hbar/2\sigma},$$

wobei der Ortsmittelwert mit x_0 , der Impulsmittelwert mit p_0 , die Ortsschwankung mit σ und dementsprechend die Impulsunschärfe mit $\hbar/2\sigma$ bezeichnet wurde. In der Ortsdarstellung entspricht $C|\psi\rangle = 0$ der Differentialgleichung

$$\left[\frac{x-x_0}{\sigma} + \frac{2i\sigma}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} - p_0\right)\right]\psi(x) = 0,$$

als deren Lösung man

$$\psi(x) = \mathcal{N}e^{-(x-x_0)^2/4\sigma^2}e^{ip_0x/\hbar}$$

erhält.

Bemerkung: Die Gleichung $C^{\dagger}|\psi\rangle = 0$ ergibt **keine normierbare** Lösung.

2.10 Zeitentwicklung

Wir haben bis jetzt Wellenfunktionen zu einem **fixen** Zeitpunkt betrachtet. Gemäß den de Broglie-Beziehungen $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $E(\vec{p}) = \vec{p}^2/2m = \hbar \omega$ wird die Zeitentwicklung eines freien Teilchens mit **scharfem** Impuls \vec{p} durch die ebene Welle

$$e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar}e^{-i\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}t/\hbar}$$

beschrieben. Wir beschränken uns (zunächst) wieder auf den Fall der **eindimen**sionalen Bewegung. Die de Broglie-Welle

$$e^{ipx/\hbar}e^{-irac{p^2}{2m}t/\hbar}$$

entspricht der Zeitentwicklung des (nicht normierbaren) Grenzfalls eines Zustands mit **scharfem** Impuls *p*. Die Zeitentwicklung von **normierbaren** Wellenfunktionen (also tatsächlichen Zuständen) lässt sich als **Superposition** von de Broglie-Wellen schreiben:

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \underbrace{e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar}\tilde{\psi}(p)}_{\tilde{\psi}(p,t)}.$$

 $\tilde{\psi}(p,t) = e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar}\tilde{\psi}(p)$ ist die Impulsraumwellenfunktion zum Zeitpunkt t. Für ein freies Teilchen ist die Impulsverteilung $|\tilde{\psi}(p,t)|^2 = |\tilde{\psi}(p)|^2$ zeitunabhängig. $\tilde{\psi}(p,t)$ erfüllt die Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial\tilde{\psi}(p,t)}{\partial t} = \frac{p^2}{2m}\tilde{\psi}(p,t)$$

Für die Ortswellenfunktion lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{\left(-i\hbar \partial/\partial x\right)^2}{2m}\psi(x,t).$$

Jener hermitesche Operator, welcher der Observablen "Energie des Teilchens" entspricht, wird als (**Hamiltonoperator**) bezeichnet. Für ein freies Teilchen enthält er nur die kinetische Energie,

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

im Impulsraum wird er als Multiplikationsoperator

$$\frac{p^2}{2m}$$

und im Ortsraum als Differentialoperator

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

dargestellt.

Unabhängig von der gewählten Darstellung ist die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors eines freien Teilchens durch die (zeitabhängige) Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle, \quad H = \frac{P^2}{2m}$$

bestimmt, ihre Lösung ist

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle.$$

Befindet sich das System zum Zeitpunkt t = 0 im Anfangszustand $|\psi(0)\rangle$, so wird es zum Zeitpunkt t im Zustand $|\psi(t)\rangle$ vorgefunden, wenn die Zeitentwicklung **ohne** äußere Störung (also insbesondere **ohne** zwischenzeitliche Messung einer Observablen des Systems) erfolgt.

Will man von der abstrakten Form wieder zur Ortsdarstellung zurückkehren, bildet man das Skalarprodukt

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

und fügt zwischen Zeitentwicklungsoperator und Anfangszustand den Einheitsoperator in der Form

$$\mathbb{1} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, |p\rangle \langle p|$$

ein:

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \,\langle x|e^{-iHt/\hbar}|p\rangle\langle p|\psi(0)\rangle.$$

Wegen $H = P^2/2m$ ist $|p\rangle$ auch ein Eigenvektor des Hamiltonoperators,

$$H|p\rangle = \frac{P^2}{2m}|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle \implies e^{-iHt/\hbar}|p\rangle = e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar}|p\rangle$$

und man erhält somit wieder die oben angegebene Formel:

$$\underbrace{\langle x|\psi(t)\rangle}_{\psi(x,t)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \underbrace{\langle x|p\rangle}_{\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}} e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar} \underbrace{\langle p|\psi(0)\rangle}_{\tilde{\psi}(p,t=0)}.$$

Beispiel: Zeitentwicklung eines Zustands, der zum Zeitpunkt t = 0 durch das Gaußsche Wellenpaket

$$\psi(x,t=0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}\sigma^{1/2}} e^{-x^2/4\sigma^2} e^{ip_0 x/\hbar}$$

beschrieben wird. Die dazugehörige Wellenfunktion im Impulsraum hat die Form

$$\begin{split} \tilde{\psi}(p,t=0) &= \frac{e^{-(p-p_0)^2/4(\Delta p)^2}}{(2\pi)^{1/4}(\Delta p)^{1/2}}, \quad \Delta p = \hbar/2\sigma. \\ \Rightarrow \psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \, e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar} \, \tilde{\psi}(p,t=0) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \, \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \underbrace{e^{-i\frac{p^2}{2m}t/\hbar} \, \frac{e^{-(p-p_0)^2/4(\Delta p)^2}}{(2\pi)^{1/4}(\Delta p)^{1/2}}}_{\tilde{\psi}(p,t)} \end{split}$$

Die Berechnung dieses Gaußschen Integrals ergibt das Resultat

$$\psi(x,t) = \frac{\exp\left(-\frac{ip_0^2 t}{2m\hbar}\right)\exp\left(-\frac{(x-p_0 t/m)^2}{4(\sigma^2+i\hbar t/2m)}\right)\exp\left(\frac{ip_0 x}{\hbar}\right)}{(2\pi)^{1/4}(\sigma+i\Delta p t/m)^{1/2}}.$$

Daraus erhält man als Wahrscheinlichkeitsdichte die Gaußverteilung

$$|\psi(x,t)|^{2} = \frac{\exp\left(-\frac{(x-p_{0}t/m)^{2}}{2[\sigma^{2}+(\Delta p t/m)^{2}]}\right)}{(2\pi)^{1/2}\left[\sigma^{2}+(\Delta p t/m)^{2}\right]^{1/2}},$$

deren Maximum sich längs $x = p_0 t/m$ mit der Geschwindigkeit p_0/m bewegt³ und deren zeitabhängige Breite durch $\Delta x(t) = \sqrt{\sigma^2 + (\Delta p t/m)^2}$ gegeben ist ("Zerfließen" des Wellenpakets).

Bewegt sich das Teilchen unter dem Einfluss einer **äußeren Kraft** $-\partial V(x)/\partial x$, so hat der Hamiltonoperator die Gestalt

$$H = \frac{P^2}{2m} + \underbrace{V(X)}_{\text{pot. Energie}},$$

wobei die Zeitentwicklung wieder durch die (zeitabhängige) Schrödingergleichung bestimmt ist:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle, \quad H = \frac{P^2}{2m} + V(X).$$

In der x-Darstellung lautet die Schrödingergleichung jetzt

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

Aufgabe: Welche Form hat die Schrödingergleichung in der *p*-Darstellung?

Um die formale Lösung

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle$$

nutzbringend anwenden zu können, muss man zunächst das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators,⁴

$$H|\phi\rangle = E|\phi\rangle,$$

lösen. Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass H nur diskrete Eigenwerte E_0, E_1, \ldots mit einem dazugehörigen VONS von Eigenvektoren $|0\rangle, |1\rangle, \ldots$ besitzt:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{1}.$$

³Das bestätigt unsere Interpretation von $-i\hbar\partial/\partial x$ als Impulsoperator.

⁴Manchmal wird die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators auch als zeitunabhängige Schrödingergleichung bezeichnet.

2.10. ZEITENTWICKLUNG

Die Spektraldarstellungen von H und $\exp(-iHt/\hbar)$ lauten daher

$$H = \sum_{n} E_{n} |n\rangle \langle n|, \quad e^{-iHt/\hbar} = \sum_{n} e^{-iE_{n}t/\hbar} |n\rangle \langle n|$$

und

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle = \sum_{n} e^{-iE_{n}t/\hbar}|n\rangle\langle n|\psi(0)\rangle.$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte

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

und der Wahrscheinlichkeitsstrom

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

erfüllen die Kontinuitätsgleichung

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

Aufgabe: Überprüfen Sie diese Behauptung.

Die physikalische Bedeutung der Kontinuitätsgleichung sieht man so:

$$w_I(t) = \int_a^b dx \,\rho(x,t)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt t im Intervall I = [a, b]anzutreffen. Differenziert man diesen Ausdruck nach der Zeit,

$$\frac{dw_I(t)}{dt} = \int_a^b dx \, \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\int_a^b dx \, \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} = j(a,t) - j(b,t),$$

so sieht man, dass die zeitliche Änderung von $w_I(t)$ durch den am Randpunkt *a* eintretenden Wahrscheinlichkeitsstrom j(a, t) minus den am Randpunkt *b* austretenden Wahrscheinlichkeitsstrom j(b, t) gegeben ist.

Im Limes $a \to -\infty, b \to +\infty$ erhält man (die Wellenfunktion verschwindet im Unendlichen)

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \,\rho(x,t) = 0,$$

das heißt, die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen **irgendwo** anzutreffen ist **zeitunabhängig** (nämlich gleich 1).

In drei Raumdimensionen haben wir

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{X}),$$

die Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung lautet

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

Die Wahrscheinlichkeitsdichte

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

und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2im} \left[\psi(\vec{x},t)^* \vec{\nabla} \psi(\vec{x},t) - \vec{\nabla} \psi(\vec{x},t)^* \psi(\vec{x},t) \right]$$

erfüllen die Kontinuitätsgleichung

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

Die Größe

$$w_V(t) = \int\limits_V d^3x \,
ho(ec{x}, t)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zum Zeitpunkt t im Gebiet $V \subset \mathbb{R}^3$ anzutreffen. Für ihre zeitliche Änderung erhält man

$$\frac{dw_V(t)}{dt} = \int\limits_V d^3x \, \frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\int\limits_V d^3x \, \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = -\int\limits_{\partial V} d\vec{f} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t),$$

wobei im letzten Schritt der Integralsatz von Gauß verwendet wurde. Die Gleichung besagt, dass die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Gebiet V gleich dem durch den Rand von V eintretenden Wahrscheinlichkeitsstrom ist.

Kapitel 3

Eindimensionale Probleme

Die bisher entwickelten Methoden werden auf die Behandlung einfacher quantenmechanischer Probleme in einer Raumdimension angewandt. Die Energie eines Teilchens, das in einer Schachtel eingesperrt ist, kann nur bestimmte, diskrete Werte annehmen. Die Heisenbergsche Unschärferelation bestimmt die Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators, sein Eigenwertproblem lässt sich rein algebraisch untersuchen, kohärente Zustände zeigen guasiklassisches Verhalten. Das Verhalten eines Teilchens in Anwesenheit einer Potentialstufe dient zur Illustration von Reflexion und Transmission an einem Hindernis. Dass ein Teilchen, entgegen der klassischen Erwartung, durch einen Potentialwall tunneln kann, erklärt den α -Zerfall von Kernen und findet eine wichtige praktische Anwendung in der Rastertunnelmikroskopie. Die Bewegung eines Teilchens in einem (anziehenden) Deltapotential liefert ein Beispiel für ein System, in dem sowohl ein Bindungszustand als auch Streuzustände auftreten. Die Anwendung von Feynmanregeln bei Streuproblemen stellt den Zusammenhang mit den bereits besprochenen Regeln der Addition und Multiplikation von Amplituden her. Das Auftreten von Bindungszuständen in einem Potentialtopf und der Knotensatz werden qualitativ diskutiert.

3.1 Unendlich hoher Potentialtopf

Beschränkt man die Bewegungsfreiheit eines Teilchens auf das Intervall [0, L], so genügen die Wellenfunktionen den Randbedingungen $\psi(0) = \psi(L) = 0$ und die Eigenwertgleichung für die Energieeigenfunktionen lautet

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

Die Lösungen des Eigenwertproblems sind Funktionen der Form

$$\phi(x) \sim \sin kx, \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Lösungen der Form der Form $\sim \cos kx$ sind wegen der Randbedingung bei x = 0ausgeschlossen. Die zusätzliche Berücksichtigung der Randbedindung bei x = Lführt zu einer Quantisierung der möglichen Werte von k:

$$\sin kL = 0 \quad \Rightarrow \quad k_n L = n\pi \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Somit erhält man die Energieeigenfunktionen und Energieeigenwerte

$$\phi_n(x) \sim \sin \underbrace{\frac{n\pi}{L}}_{k_n} x, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}, \quad (n = 1, 2, \ldots).$$

Die Berücksichtigung der Normierungsbedingung

$$1 = |\mathcal{N}|^2 \int_0^L dx \, \sin^2 \frac{n\pi}{L} x = |\mathcal{N}|^2 \frac{L}{2} \quad \Rightarrow \quad |\mathcal{N}|^2 = \frac{2}{L}$$

liefert schließlich das Endergebnis

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, ...),$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \int_0^L dx \, \phi_m(x)^* \phi_n(x) = \delta_{mn},$$

$$E_1 = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2, \quad E_2 = 4E_1, \quad E_3 = 9E_1, \dots$$

Jede beliebige Wellenfunktion $\psi(x)$ auf [0, L], welche die Randbedingungen $\psi(0) = \psi(L) = 0$ erfüllt, lässt sich als Superposition der Energieeigenfunktionen ϕ_n schreiben:

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x)c_n, \qquad c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle = \int_0^L dx \, \phi_n(x)^* \psi(x).$$

Die Zeitentwicklung einer Wellenfunktion ist durch

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n(x) c_n = e^{-iHt/\hbar} \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \phi_n(x) c_n}_{\psi(x,t=0)}$$

gegeben.

3.2 Harmonischer Oszillator

Wir kommen nun zur Behandlung des Eigenwertproblems des harmonischen Oszillators,

$$H = \frac{1}{2m}P^2 + \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}X^2}_{V(X)}.$$

In der klassischen Mechanik ist jener Zustand des harmonischen Oszillators, welcher die kleinst mögliche Energie besitzt, durch x = 0, p = 0 charakterisiert, die klassische Grundzustandsenergie ist daher gleich Null.

In der Quantenmechanik ist das Energiespektrum zwar sicher $\subseteq \mathbb{R}^+$, weil der Hamiltonoperator H nicht negativ ist,

$$\begin{aligned} \langle \psi | H\psi \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \psi | P^2 \psi \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle \psi | X^2 \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \underbrace{\langle P\psi | P\psi \rangle}_{\geq 0} + \frac{m\omega^2}{2} \underbrace{\langle X\psi | X\psi \rangle}_{\geq 0} \geq 0, \end{aligned}$$

aber die Grundzustandsenergie kann nicht gleich Null sein, da dies im Widerspruch zur Unschärferelation wäre. Ja man kann sogar den tatsächlichen Wert der Grundzustandsenengie aus der Unschärferelation erhalten. Wir bezeichnen die Grundzustandsenergie mit E_0 und den dazugehörigen Eigenzustand des Hamiltonoperators mit $|\phi_0\rangle$:

$$H|\phi_0\rangle = E_0|\phi_0\rangle, \quad \langle \phi_0|\phi_0\rangle = 1.$$

 E_0 ist der **kleinste** Eigenwert von H ($E_0 < E_1 < ...$). Es ist klar, dass für den Grundzustand

$$\langle X \rangle_{\phi_0} = 0, \quad \langle P \rangle_{\phi_0} = 0$$

gelten muss, wobei die Kurzschreibweise $\langle A \rangle_{\phi_0} = \langle \phi_0 | A \phi_0 \rangle$ verwendet wurde. Wir betrachten daher die Menge aller Zustände $|\phi\rangle$ mit verschwindendem Erwartungswert von X und P. Für diese lautet die Unschärferelation

$$\langle X^2 \rangle_{\phi} \langle P^2 \rangle_{\phi} \ge \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2.$$

Einsetzen der Unschärferelation in

$$\langle H \rangle_{\phi} = \frac{1}{2m} \langle P^2 \rangle_{\phi} + \frac{m\omega^2}{2} \langle X^2 \rangle_{\phi}$$

ergibt die Ungleichung

$$\langle H \rangle_{\phi} \geq \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \frac{1}{\langle X^2 \rangle_{\phi}} + \frac{m\omega^2}{2} \langle X^2 \rangle_{\phi}$$
$$= \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{\langle X^2 \rangle_{\phi}} + \frac{m\omega^2}{2} \langle X^2 \rangle_{\phi}.$$

Wir verwenden die Abkürzung $u := \langle X^2 \rangle_{\phi}$ und betrachten die Funktion

$$E(u) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{u}}_{T(u)} + \underbrace{\frac{m\omega^2}{2}}_{V(u)} u, \quad u \ge 0$$

und bestimmen ihr Minimum:

Abbildung 3.1: Erwartungswerte der kinetischen Energie T(u), der potentiellen Energie V(u) und der Gesamtenergie E(u) in Abhängigkeit vom Schwankungsquadrat des Ortes $u = \langle X^2 \rangle$.

Aufgrund der Unschärferelation müssen also alle Energieeigenwerte (und damit auch die Grundzustandsenergie) des harmonischen Oszillators $\geq \hbar \omega/2$ sein. Gibt es aber tatsächlich einen Eigenvektor $|\phi_0\rangle$ mit $E_0 = \hbar \omega/2$? Diese Frage lässt sich leicht beantworten. Nimmt man nämlich als Grundzustandswellenfunktion ein Gaußsches Wellenpaket

$$\phi_0(x) = \frac{\exp(-x^2/4\sigma^2)}{(2\pi)^{1/4}\sigma^{1/2}}$$

mit Ortsunschärfe

$$\sigma = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2},$$

so ist die wegen $\Delta X \Delta P = \hbar/2$ die Impulsunschärfe

$$\Delta P = \frac{\hbar}{2\sigma} = \left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}$$

und man erhält

$$\langle H \rangle_{\phi_0} = \frac{1}{2m} \langle P^2 \rangle_{\phi_0} + \frac{m\omega^2}{2} \langle X^2 \rangle_{\phi_0}$$

$$= \frac{1}{2m} \frac{\hbar m\omega}{2} + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar}{2m\omega}$$

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

Durch die Unschärferelation ist der Beitrag der kinetischen Energie mit jenem der potentiellen Energie **korreliert** und man erhält als Grundzustandsenergie den **optimalen Kompromiss** der beiden Anteile in $\langle H \rangle$. Man beachte, dass im Grundzustand der Erwartungswert der kinetischen Energie und der Erwartungswert der potentiellen Energie jeweils gleich große Beiträge zur Grundzustandsenergie $E_0 = \hbar \omega/2$ liefern.

Da $|\phi_0\rangle$ ein Zustand mit minimalem Unschärfeprodukt $\Delta X \Delta P = \hbar/2$ und $\langle X \rangle_{\phi_0} = \langle P \rangle_{\phi_0} = 0$ ist, wissen wir von früher, dass

$$\left(\frac{X}{\Delta X} + i\frac{P}{\Delta P}\right)|\phi_0\rangle = 0$$

gilt, wobei in unserem Fall

$$\Delta X = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}, \quad \Delta P = \left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}.$$

Somit ist der Grundzustandsvektor des harmonischen Oszillators durch die Gleichung

$$\underbrace{\left(\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}X + i\sqrt{\frac{2}{\hbar m\omega}}P\right)}_{=2a}|\phi_0\rangle = 0$$

charakterisiert. Wir führen an dieser Stelle die Leiteroperatoren

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}P, \quad a^{\dagger} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}P$$

ein, wobei man natürlich auch X, P durch a, a^{\dagger} ausdrücken kann:

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a+a^{\dagger}), \quad P = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}i(a^{\dagger}-a)$$

Die fundamentale Vertauschungsrelation $[X,P]=i\hbar\mathbbm{1}$ ist äquivalent zu der Kommutatorrelation

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

Mit Hilfe der nichthermiteschen Operatoren a und a^{\dagger} definieren wir den hermiteschen Operator

$$N = a^{\dagger}a = \frac{1}{2\hbar m\omega}P^2 + \frac{m\omega}{2\hbar}X^2 + \frac{i}{2\hbar}\underbrace{[X,P]}_{i\hbar 1}$$
$$= \frac{1}{\hbar\omega}\underbrace{\left(\frac{1}{2m}P^2 + \frac{m\omega^2}{2}X^2\right)}_{H} - \frac{1}{2} = N^{\dagger}.$$

Somit kann der Hamiltonoperator in der Form

$$H = \hbar\omega(\underbrace{a^{\dagger}a}_{N} + 1/2)$$

geschrieben werden.

Die Kommutatorrelationen

$$[N, a^{\dagger}] = a^{\dagger}, \qquad [N, a] = -a$$

gestatten die Bestimmung des Spektrums von N und damit auch das des Hamiltonoperators, für den analoge Relationen gelten:

$$[H, a^{\dagger}] = \hbar \omega a^{\dagger}, \qquad [H, a] = -\hbar \omega a.$$

Wir wissen bereits, dass die Gleichung $a|\phi_0\rangle = 0$ eine (bis auf einen Phasenfaktor) eindeutig bestimmte normierte Lösung $|\phi_0\rangle$ besitzt ($\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = 1$). Wegen $N = a^{\dagger}a$ ist somit $N|\phi_0\rangle = 0$ und $|\phi_0\rangle$ ist ein **normierter Eigenvektor** von N zum Eigenwert 0. Wir betrachten nun den Vektor $a^{\dagger}|\phi_0\rangle$,

$$Na^{\dagger}|\phi_{0}\rangle = (Na^{\dagger} - a^{\dagger}N)|\phi_{0}\rangle = \underbrace{[N, a^{\dagger}]}_{a^{\dagger}}|\phi_{0}\rangle = a^{\dagger}|\phi_{0}\rangle,$$

das heißt, $a^{\dagger} |\phi_0\rangle$ ist ein **Eigenvektor** von N zum Eigenwert 1 und aus

$$\langle a^{\dagger}\phi_{0}|a^{\dagger}\phi_{0}\rangle = \langle \phi_{0}|aa^{\dagger}\phi_{0}\rangle = \langle \phi_{0}|\underbrace{[a,a^{\dagger}]}_{\mathbb{I}}\phi_{0}\rangle = \langle \phi_{0}|\phi_{0}\rangle = 1$$

sieht man, dass $|\phi_1\rangle = a^{\dagger} |\phi_0\rangle$ ein **normierter** Eigenvektor von N zum Eigenwert 1 ist.

Man kann dieses Verfahren nun fortsetzen, indem man a^{\dagger} auf $|\phi_1\rangle$ anwendet:

$$Na^{\dagger}|\phi_{1}\rangle = (a^{\dagger}N + a^{\dagger})|\phi_{1}\rangle = 2a^{\dagger}|\phi_{1}\rangle.$$

 $a^{\dagger}|\phi_1\rangle = (a^{\dagger})^2 |\phi_0\rangle$ ist somit ein **Eigenvektor** von N zum Eigenwert 2. Die Länge dieses Vektors kann man aus der Gleichung

$$\langle a^{\dagger}\phi_1|a^{\dagger}\phi_1\rangle = \langle \phi_1|\underbrace{aa^{\dagger}}_{N+1}\phi_1\rangle = 2\langle \phi_1|\phi_1\rangle = 2$$

ablesen. Durch

$$|\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}a^{\dagger}|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(a^{\dagger}\right)^2|\phi_0\rangle$$

erhält man daher einen **normierten** Eigenvektor von N zum Eigenwert 2.

Auf diese Weise erhält man schließlich ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren von N und H und die dazugehörigen Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators:

$$\begin{aligned} a|\phi_0\rangle &= 0, \quad \langle \phi_0|\phi_0\rangle = 1, \\ |\phi_n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^{\dagger})^n |\phi_0\rangle, \quad \langle \phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \mathbb{1}, \\ N|\phi_n\rangle &= n|\phi_n\rangle, \quad H|\phi_n\rangle = \underbrace{\hbar\omega(n+1/2)}_{E_n} |\phi_n\rangle, \quad (n=0,1,2,\ldots) \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- 1. a^{\dagger} heißt auch **Erzeugungsoperator**, er "erzeugt" bei Anwendung auf einen Zustandsvektor ein "Energiequant" $\hbar\omega$. Den Operator *a* nennt man dagegen **Vernichtungsoperator**, da er bei der Anwendung auf einen Zustandsvektor die Energie um den Betrag $\hbar\omega$ erniedrigt.
- 2. Die Energie
eigenfunktionen im Ortsraum erhält man durch Anwendung von
 a^{\dagger} in der Ortsdarstellung,

$$\phi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp(-m\omega x^2/2\hbar),$$

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\frac{d}{dx}\right)^n \phi_0(x)$$

$$= \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{-(\alpha x)^2/2} H_n(\alpha x), \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{2} (\Delta X)_{\phi_0}},$$

mit den Hermitepolynomen H_n .

3.3 Kohärente Zustände

Der Grundzustand $|0\rangle \equiv |\phi_0\rangle$ eines harmonischen Oszillators mit Masse m und Kreisrequenz ω ist ein Zustand mit minimalem Produkt von Orts- und Impulsunschärfe. Verschiebt man ihn um das Stück x_0 im Ortsraum und um p_0 im Impulsraum, so erfüllt der entsprechende Zustandsvektor $|x_0, p_0\rangle$ die Gleichung

$$\frac{1}{2}\left(\frac{X-x_0}{\Delta X}+i\frac{P-p_0}{\Delta P}\right)|x_0,p_0\rangle=0,$$

wobei

$$\Delta X = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}, \quad \Delta P = \left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2}.$$

Der Vektor $|x_0, p_0\rangle$ ist somit eine Lösung der Gleichung

$$a|x_0, p_0\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{\Delta X} + i\frac{p_0}{\Delta P}\right)|x_0, p_0\rangle.$$

Durch die komplexe Zahl

$$z = \frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{\Delta X} + i \frac{p_0}{\Delta P} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar} x_0} + i \frac{p_0}{\sqrt{2\hbar m\omega}},$$

die Gleichung $a|z\rangle = z|z\rangle$ und die Normierungsbedingung $\langle z|z\rangle = 1$ ist der **kohärente Zustand** $|z\rangle \equiv |x_0, p_0\rangle$ (bis auf einen frei wählbaren komplexen Phasefaktor $e^{i\alpha}$) eindeutig festgelegt. Wir machen den allgemeinen Ansatz

$$|z\rangle = f(a^{\dagger})|0\rangle$$

und erkennen mit Hilfe der Vertauschungsrelation

$$\left[a, f(a^{\dagger})\right] = f'(a^{\dagger}),$$

dass die Lösung der Gleichung $a|z\rangle=z|z\rangle$ durch

$$|z\rangle = Ce^{za^{\dagger}}|0\rangle$$

gegeben ist. Schreibt man den kohärenten Zustand $|z\rangle$ als Linearkombination der normierten Energieeigenzustände $|n\rangle \equiv |\phi_n\rangle$ des harmonischen Oszillators,

$$|z\rangle = C\sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} (a^{\dagger})^n |0\rangle = C\sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle,$$

so sieht man, dass $\langle z|z\rangle=1$ gleichbedeutend mit $|C|^2e^{|z|^2}=1$ ist. Wir wählen unsere Phasenkonvention so, dass

$$|z\rangle = e^{-|z|^2/2} e^{za^\dagger} |0\rangle$$

48

ist.

Wir wollen nun annehmen, dass sich der harmonische Oszillator zum Zeitpunkt t = 0 in dem kohärenten Zustand $|z\rangle$ befindet. Man rechnet leicht nach, dass dann der Zustandsvektor zum Zeitpunkt t wieder ein kohärenter Zustand ist,

$$e^{-iHt/\hbar}|z\rangle = e^{-i\omega t/2}|ze^{-i\omega t}\rangle.$$

Aus diesem Resultat liest man ab, dass die Erwartungswerte von Ort und Impuls wie die entsprechenden Größen eines klassischen harmonischen Oszillators schwingen,

$$\langle ze^{-i\omega t} | X | ze^{-i\omega t} \rangle = x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \langle ze^{-i\omega t} | P | ze^{-i\omega t} \rangle = p_0 \cos \omega t - m\omega x_0 \sin \omega t$$

und die Schwankungen von Ort und Impuls zeitunabhängig sind.

3.4 Potentialstufe

Wir betrachten nun die Bewegung eines Teilchens unter den Einfluss einer äußeren Kraft $F(x) = -V_0 \,\delta(x)$ mit der potentiellen Energie

$$V(x) = V_0 \theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x < 0\\ V_0 & \text{falls } x \ge 0 \end{cases}, \qquad V_0 > 0.$$

Es handelt sich somit um den **Grenzfall** einer Kraft, die nur in einem sehr kleinen Bereich um x = 0 (nach links) wirkt.



Abbildung 3.2: Potentialstufe.

In der x-Darstellung hat der Hamiltonoperator die Gestalt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_0\,\theta(x).$$

Unser Ziel ist es, das **Eigenwertproblem** $(H\phi)(x) = E\phi(x)$ zu lösen. Wegen $\langle H \rangle \ge 0$ kommen für *E* nur nicht negative Werte in Frage.

Für x < 0 lautet die Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) = E\phi(x)$$

mit der Lösung

$$Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ge 0, \quad k \in \mathbb{R}.$$

Für x > 0 lautet die Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) = (E - V_0)\phi(x), \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

und man muss die Fälle

(1)
$$0 \le E \le V_0,$$

(2) $V_0 < E$

unterscheiden.

Im Fall (1) ist die Lösung $Ce^{-\kappa x}$ ($\kappa > 0$) mit

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = \underbrace{V_0 - E}_{\geq 0} = V_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
$$\Rightarrow \kappa = \sqrt{2mV_0/\hbar^2 - k^2}, \qquad |k| \le \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}.$$

Bemerkung: Die Lösung $e^{+\kappa x}$ explodiert für $x \to \infty$ und kommt daher nicht in Frage.

Im Fall (2) ist die Lösung $Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}$ $(k' \in \mathbb{R})$ mit

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \underbrace{E - V_0}_{>0} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0$$
$$\Rightarrow k' = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2}, \qquad |k| > \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}.$$

An der Stelle x = 0 müssen sowohl $\phi(x)$ als auch $\phi'(x)$ stetig sein, da ein Sprung von $\phi(x)$ (an der Stelle x = 0) beim Bilden der zweiten Ableitung einen Term

3.4. POTENTIALSTUFE

 $\sim \delta'(x)$ erzeugen würde, aber auch nur ein Knick von $\phi(x)$ (an der Stelle x = 0) würde einen Sprung der Funktion $\phi'(x)$ (an der Stelle x = 0) bedeuten und somit einen Term $\sim \delta(x)$ in $\phi''(x)$ erzeugen. Weder der eine noch der andere Term können aber in der Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) + V_0\,\theta(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

auftreten.

Im Fall des vorliegenden Hamiltonoperators treten nur **nicht normierbare** Eigenfunktionen auf, das Spektrum von H ist \mathbb{R}^+ und somit rein kontinuierlich, es treten (wie zu erwarten war) **keine** Bindungszustände auf.

Ein vollständiges System von Eigenfunktionen $\phi_k(x)$,

$$(H\phi_k)(x) = \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}_{E(k)} \phi_k(x)$$

kann man folgendermaßen konstruieren:

Für $0 < k < \sqrt{2mV_0}/\hbar$ (d.h. k > 0 und $E(k) < V_0$) nimmt man

$$\phi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x \le 0\\ Ce^{-\kappa x} & \text{für } x \ge 0 \end{cases},$$

wobei

$$\kappa = \sqrt{2mV_0/\hbar^2 - k^2} > 0.$$

Die Stetigkeit der Funktion $\phi_k(x)$ bei x = 0 ergibt 1 + R = C, die Stetigkeit der ersten Ableitung von $\phi_k(x)$,

$$\phi_k'(x) = \begin{cases} ik \left(e^{ikx} - Re^{-ikx} \right) & \text{für } x \le 0 \\ -\kappa C e^{-\kappa x} & \text{für } x \ge 0 \end{cases},$$

liefert $ik(1-R) = -\kappa C$. Die Amplituden R, C sind somit durch den Wert von k eindeutig bestimmt:

$$C = \frac{2k}{k+i\kappa}, \quad R = \frac{k-i\kappa}{k+i\kappa}, \quad \kappa = \sqrt{2mV_0/\hbar^2 - k^2}.$$

Die gefundene Lösung beschreibt eine Welle mit drei verschiedenen Anteilen: Eine **einlaufende** Welle $e^{ikx}\theta(-x)$ bewegt sich von links auf die Potentialstufe zu. Der entsprechende Wahrscheinlichkeitsstrom ist

$$j_{\rm ein} = \frac{\hbar}{2im} e^{-ikx} \stackrel{\leftrightarrow}{\partial_x} e^{ikx} = \frac{\hbar k}{m}.$$

Der Anteil $Re^{-ikx}\theta(-x)$ entspricht einer total reflektierten Welle mit

$$j_{\text{refl}} = -\hbar k/m.$$

Der Anteil $Ce^{-\kappa x}\theta(x)$ entspricht dem **Eindringen** der Welle in den (klassisch verbotenen) Bereich x > 0 mit einer Eindringtiefe von $\sim 1/\kappa$.

Für $k > \sqrt{2mV_0}/\hbar$ (d.h. k > 0 und $E(k) > V_0$) nimmt man

$$\phi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x \le 0\\ Te^{ik'x} & \text{für } x \ge 0 \end{cases},$$

wobei

$$k' = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2} > 0.$$

Die Stetigkeitsbedingungen liefern das Gleichungssystem

$$1 + R = T, \quad ik(1 - R) = ik'T$$

mit den Lösungen

$$T = \frac{2k}{k+k'}, \quad R = \frac{k-k'}{k+k'}, \qquad k' = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2}.$$

Wieder sind die **Transmissionsamplitude** (Durchgangsamplitude) T und die **Reflexionsamplitude** R durch k eindeutig bestimmt. Diese Lösung beschreibt eine Welle mit einem **einlaufenden** Anteil

$$e^{ikx}\theta(-x), \quad j_{\rm ein} = \frac{\hbar k}{m},$$

einem reflektierten Anteil

$$Re^{-ikx}\theta(-x), \quad j_{\text{refl}} = -|R|^2 \frac{\hbar k}{m} = -|R|^2 j_{\text{ein}}$$

und einem Anteil, der die Potentialstufe überwindet:

$$Te^{ik'x}\theta(x), \quad j_{\text{durch}} = |T|^2 \frac{\hbar k'}{m} = |T|^2 \frac{k'}{k} j_{\text{ein}}.$$

Bemerkenswert ist die nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit für die **Reflexi**on des Teilchens, welche in der klassischen Mechanik im Fall $E > V_0$ nicht auftritt.

Da die besprochene Energie
eigenfunktion den Grenzfall eines Zustands mit scharfer Energi
e $E(k) = \hbar^2 k^2/2m$ beschreibt, liegt folgende Interpretation nahe:

$$\left|\frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{ein}}}\right| = |R|^2$$

ist die **Wahrscheinlichkeit**, dass das Teilchen an der Potentialstufe **reflektiert** wird.

$$\left|\frac{j_{\text{durch}}}{j_{\text{ein}}}\right| = |T|^2 \frac{k'}{k}$$

ist die **Wahrscheinlichkeit**, dass das Teilchen die Potentialstufe **überwindet**. Tatsächlich gilt:

$$|R|^2 + |T|^2 \frac{k'}{k} = 1.$$

Aufgabe: Zur Vervollständigung unseres Systems von Energieeigenfunktionen fehlen jetzt noch jene Lösungen $\phi_k(x)$, k < 0, die (mit $E > V_0$) von **rechts** kommen und dann entweder reflektiert werden oder in den Bereich x < 0 weiterlaufen. Bestimmen Sie diese Funktionen!

3.5 Streuung eines Wellenpakets

Wir studieren nun das zeitliche Verhalten eines Wellenpakets, das an einer Potentialstufe gestreut wird. Jede normierte Wellenfunktion $\psi(x)$, die also einen möglichen Zustand beschreibt, lässt sich als Überlagerung der (nicht normierbaren) Energieeigenfunktionen $\phi_k(x)$ darstellen:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, \phi_k(x) c(k).$$

Als **Beispiel** konstruieren wir ein **Wellenpaket**, das sich zunächst **links** von der Potentialstufe befindet und sich auf diese zubewegt. Uns interessiert die **Zeitentwicklung** dieser Wellenfunktion, insbesondere ihre Form nach dem Passieren der Potentialstufe. Dazu konstruieren wir zunächst die Ortswellenfunktion

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, e^{ikx} g(k), \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |f(x)|^2 = 1,$$

mit einer **reellen** Funktion g(k), die im k-Raum auf das Intervall $[-\Delta k, +\Delta k]$ um den Wert k = 0 konzentriert ist und etwa so wie in Abbildung 3.3 aussehen könnte.

Bemerkung: Mit der Wellenfunktion im Impulsraum $(p = \hbar k)$ besteht der Zusammenhang $\tilde{\psi}(p) = \sqrt{2\pi/\hbar} g(p/\hbar)$.

Da die Funktion g(k) reell gewählt wurde, verschwindet der Erwartungswert des Ortsoperators in diesem Zustand,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \, x |f(x)|^2 = 0,$$



Abbildung 3.3: Mögliche Form der Funktion g(k).

weiters kann man die Ortsunschärfe Δx durch $\Delta x \Delta k \sim 1$ abschätzen.

Wir betrachten nun die folgende Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} \phi_k(x)$$
$$\omega(k) = E(k)/\hbar = \hbar k^2/2m, \qquad k_0 > 0, \qquad k_0 \gg \Delta k.$$

Da in dem obigen Integral nur der Bereich $[k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k]$ beiträgt, sind wegen $k_0 - \Delta k \gg 0$ nur die Energieeigenfunktionen mit k > 0 relevant.

Im Bereich x < 0 erhält man

$$\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} e^{ikx} + \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} R(k) e^{-ikx}\right] \theta(-x).$$

Wir untersuchen zunächst den ersten Term,

$$\psi_{\text{ein}}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} e^{ikx} \theta(-x)$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dl \, g(l) e^{-i\omega(k_0+l)t} e^{i(k_0+l)x} \theta(-x),$$

wobei im Schritt von der ersten zur zweiten Zeile die Variablentransformation $l=k-k_0$ durchgeführt wurde. Setzt man

$$\omega(k_0 + l) = \frac{\hbar}{2m}(k_0 + l)^2 = \omega(k_0) + \frac{\hbar k_0}{m}l + \frac{\hbar}{2m}l^2$$

3.5. STREUUNG EINES WELLENPAKETS

in das Integral ein, so erhält man

$$\psi_{\text{ein}}(x,t) = e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik_0x} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) e^{il(x-\hbar k_0 t/m)} e^{-i\hbar t l^2/2m} \theta(-x)$$

Wie wir früher gesehen haben (siehe Zeitentwicklung eines Gaußschen Wellenpakets) kommt es zu keiner wesentlichen Änderung der Breite des Wellenpakets, wenn die Ungleichung

$$\frac{\hbar|t|\Delta k}{m} \ll \Delta x$$

erfüllt ist. Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit

$$\frac{\hbar |t| (\Delta k)^2}{m} \ll 1,$$

für nicht zu große Zeiten |t| (im obigen Sinn) kann daher der Term $\exp(-i\hbar tl^2/2m)$ im Integranden gleich 1 gesetzt werden und man erhält

$$\psi_{\text{ein}}(x,t) \simeq e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik_0x} \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) \exp\left[il\left(x - \frac{\hbar k_0}{\underbrace{m}_{v_0}}t\right)\right] \theta(-x)$$
$$= e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik_0x} f(x - v_0t) \theta(-x).$$

Das Wellenpaket bewegt sich also für t<0mit der Geschwindigkeit $v_0=\hbar k_0/m$ auf die Potentialstufe zu.

Nun analysieren wir den zweiten Term,

$$\psi_{\text{refl}}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} R(k) e^{-ikx} \theta(-x)$$
$$= \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) e^{-i\omega(k_0+l)t} R(k_0+l) e^{-i(k_0+l)x} \theta(-x).$$

Wir nehmen an, dass Δk so klein gewählt wurde, dass sich $R(k_0 + l)$ innerhalb des für die Integration relevanten Bereichs $l \in [-\Delta k, +\Delta k]$ nur **wenig** ändert.

Wir untersuchen zunächst den Fall $E(k_0) < V_0$:

$$R(k) = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa}, \qquad \kappa = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2} \qquad (\hbar^2 k^2 / 2m < V_0).$$

Wegen |R(k)| = 1, kann man die Reflexionsamplitude in der Form

$$R(k) = e^{i\varphi(k)}, \qquad \varphi(k) = -2 \arctan \frac{\kappa}{k}$$

schreiben. Da bei der Integration nur Werte von l mit $|l| \leq \Delta k$ beitragen, kann man, falls $\Delta k \ll \kappa_0$ erfüllt ist, die Näherung

$$\varphi(k_0+l) \simeq \varphi(k_0) + \varphi'(k_0)l = -2 \arctan \frac{\kappa_0}{k_0} + \frac{2}{\kappa_0}l$$

verwenden:

$$R(k_0+l) \simeq e^{i\varphi(k_0)} e^{i\varphi'(k_0)l}$$

Für den Fall $E(k_0) > V_0$ hat die Reflexionsamplitude die Form

$$R(k) = \frac{k - k'}{k + k'}, \qquad k' = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2} \qquad (\hbar^2 k^2/2m > V_0)$$

In diesem Fall ist R(k) = |R(k)| und es tritt **keine** komplexe Phase auf. Die Taylorentwicklung

$$R(k_0 + l) = R(k_0) - \frac{2R(k_0)}{k'_0}l + \mathcal{O}(l^2)$$

zeigt, dass der zweite Term gegen den ersten zu vernachlässigen ist, falls $\Delta k \ll k_0'$ erfüllt ist.

In **beiden** Fällen (sowohl $E(k_0) < V_0$ als auch $E(k_0) > V_0$) kann man also so vorgehen, dass man $R(k_0 + l)$ in der Form

$$R(k_0 + l) = |R(k_0 + l)|e^{i\varphi(k_0 + l)}$$

schreibt und diesen Ausdruck durch

$$R(k_0+l) \simeq \underbrace{|R(k_0)|e^{i\varphi(k_0)}}_{R(k_0)} e^{i\varphi'(k_0)l}$$

approximiert. Man erhält dann (wieder für nicht zu große Zeiten $|t| \ll \frac{m\Delta x}{\hbar\Delta k}$):

$$\psi_{\text{refl}}(x,t) \simeq e^{-i\omega(k_0)t} e^{-ik_0x} R(k_0) \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) \exp\left[il\left(-x - \frac{\hbar k_0}{\underbrace{m}_{v_0}} t + \varphi'(k_0)\right)\right] \theta(-x)$$
$$= e^{-i\omega(k_0)t} e^{-ik_0x} R(k_0) \, f\left(-x - v_0t + \varphi'(k_0)\right) \theta(-x).$$

Der reflektierte Teil des Wellenpakets bewegt sich für t > 0 mit der Geschwindigkeit $-v_0$ von der Potentialstufe weg. Für den Erwartungswert des Ortsoperators liest man $x = -v_0 t + \varphi'(k_0)$ ab.

Im Fall $E(k_0) > V_0$ ist $\varphi'(k_0) = 0$ und die Reflexion **eines Teils** des Wellenpakets erfolgt (**ohne** zeitliche Verzögerung) unmittelbar an der Potentialstufe bei x = 0. Für $E(k_0) < V_0$ ist $\varphi'(k_0) = 2/\kappa_0 > 0$ und die **Totalreflexion** ($|R(k_0)| = 1$) erfolgt **zeitlich verzögert**, da die Welle in den Bereich x > 0 eindringen kann.

Um die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen **nach** der "Wechselwirkung" mit der Potentialstufe (also für genügend großes t > 0) im Bereich x < 0 aufhält, zu erhalten, berechnen wir das Integral

$$\int_{-\infty}^{0} dx \, |\psi_{\text{refl}}(x,t)|^2 = |R(k_0)|^2.$$

Es ergibt sich also – unter den gemachten Voraussetzungen – tatsächlich die schon früher mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsstromes diskutierte Reflexionswahrscheinlichkeit.

Zur Analyse des zeitlichen Verhaltens der Wellenfunktion im Bereich x > 0 geht man analog vor. Im Fall $E(k_0) < V_0$ hat der Teil des Wellenpakets, welcher die Potentialstufe überwindet, die Form

$$\psi_{\text{durch}}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} C(k) e^{-\kappa(k)x} \theta(x)$$
$$\kappa(k) = \sqrt{2mV_0/\hbar^2 - k^2},$$
$$C(k) = \frac{\hbar^2 k}{mV_0} \big(k - i\kappa(k)\big) = \sqrt{\frac{2}{mV_0}} \,\hbar k \, e^{i\delta(k)},$$
$$\delta(k) = -\arctan\frac{\kappa(k)}{k} = \frac{\varphi(k)}{2}.$$

Wir führen wieder die Variablentransformation $k = k_0 + l$ durch,

$$\psi_{\text{durch}}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dl \, g(l) e^{-i\omega(k_0+l)t} C(k_0+l) e^{-\kappa(k_0+l)x} \theta(x)$$

und erhalten für nicht zu großes |t| und genügend kleines Δk die Näherungsformel

$$\psi_{\text{durch}}(x,t) \simeq e^{-i\omega(k_0)t} \underbrace{|\underline{C}(k_0)| e^{i\delta(k_0)}}_{C(k_0)} e^{-\kappa_0 x} \theta(x) \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) e^{il\left(-v_0 t + \delta'(k_0)\right)}$$
$$\simeq e^{-i\omega(k_0)t} C(k_0) e^{-\kappa_0 x} \theta(x) f\left(-v_0 t + \underbrace{\delta'(k_0)}_{1/\kappa_0}\right),$$

Da die Funktion f(x) im Wesentlichen auf den Bereich $[-\Delta x, +\Delta x]$ $(\Delta x \sim 1/\Delta k)$ konzentriert ist, macht sich dieser Beitrag nur für Zeiten bemerkbar, welche

$$-\Delta x + 1/\kappa_0 \lesssim v_0 t \lesssim \Delta x + 1/\kappa_0$$

erfüllen. Es kommt also zu einem kurzzeitigen, exponentiell abfallenden Eindringen der Welle in den Bereich x > 0.

Im Fall $E(k_0) > V_0$ hat der die Potentialschwelle passierende Anteil die Form

$$\psi_{\text{durch}}(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \, g(k-k_0) e^{-i\omega(k)t} T(k) e^{ik'(k)x} \theta(x)$$
$$k'(k) = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2}, \qquad T(k) = \frac{2k}{k+k'(k)}.$$

In der besprochenen Näherung erhält man

$$\begin{split} \psi_{\text{durch}}(x,t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dl \, g(l) e^{-i\omega(k_0+l)t} T(k_0+l) e^{ik'(k_0+l)x} \theta(x) \\ &\simeq e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik'_0 x} T(k_0) \theta(x) \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} dl \, g(l) e^{il(-v_0t+k_0x/k'_0)} \\ &= e^{-i\omega(k_0)t} e^{ik'_0 x} T(k_0) \theta(x) \, f\left(\frac{k_0}{k'_0} (x - \frac{\hbar k'_0}{m} t)\right), \end{split}$$

das heißt dieser Teil der Wellenfunktion bewegt sich mit der gegenüber dem einlaufenden Wellenpaket reduzierten Geschwindigkeit

$$v_0' = \frac{\hbar k_0'}{m} = \frac{k_0'}{k_0} v_0$$

und mit einer um den Faktor k'_0/k_0 verringerten Breite. Berechnet man (für genügend großes t > 0) das Integral

$$\int_{0}^{\infty} dx \, |\psi(x,t)|^{2} \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, |T(k_{0})|^{2} \left| f\left(\frac{k_{0}}{k_{0}'}(x-v_{0}'t)\right) \right|^{2}$$
$$= |T(k_{0})|^{2} \frac{k_{0}'}{k_{0}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy |f(y)|^{2} = |T(k_{0})|^{2} \underbrace{\frac{k_{0}'}{k_{0}}}_{v_{0}'/v_{0}}$$

so erhält man tatsächlich die Durchgangswahrscheinlichkeit $|T(k_0)|^2 v'_0/v_0$.

3.6 Potentialwall

Als weiteres Beispiel betrachten wir den Hamiltonoperator

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_0 \theta(X) \theta(a - X), \quad V_0 > 0,$$

der die Bewegung eines Teilchens in Anwesenheit eines Potentialwalls beschreibt (siehe Abbildung 3.4). Das Spektrum von H ist wieder \mathbb{R}^+ .



Abbildung 3.4: Potentialwall.

Wir betrachten wieder eine von links einlaufende Welle (k > 0). Für $E < V_0$ lautet die entsprechende Energieeigenfunktion

$$\phi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x \le 0\\ Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} & \text{für } 0 \le x \le a\\ Te^{ikx} & \text{für } x \ge a \end{cases}$$

wobei

$$\kappa = \sqrt{2mV_0/\hbar^2 - k^2} > 0.$$

Die explizite Form der Amplituden R, T, A, B findet man wieder durch Berücksichtigung der Stetigkeit von $\phi_k(x)$ und $\phi'_k(x)$ an den Stellen x = 0 und x = a. Die Welle wird teilweise reflektiert, sie dringt aber auch in den klassisch verbotenen Bereich $0 \le x \le a$ ein, sodass sich ein zweiter Teil der Welle schließlich im Bereich x > a weiter fortzupflanzen kann. Dies bedeutet, dass ein Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch den Potentialwall tunneln kann. Man bezeichnet dies als **Tunneleffekt**.

Für $E > V_0$ lautet die Energieeigenfunktion

$$\phi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x \le 0\\ Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x} & \text{für } 0 \le x \le a\\ Te^{ikx} & \text{für } x \ge a \end{cases}$$

wobei

$$k' = \sqrt{k^2 - 2mV_0/\hbar^2} > 0.$$

Aufgabe: Bestimmen Sie für beide Fälle R(k), T(k), A(k) und B(k), die Reflexions- und Transmissionwahrscheinlichkeit sowie die zeitliche Verschiebung eines Wellenpakets beim Überwinden des Potentialwalls bzw. bei der Reflexion daran.

Beispiele für den Tunneleffekt:

1. Alphazerfall

Ein ⁴He-Kern wird als α -Teilchen bezeichnet. Schwere Kerne sind instabil und zerfallen häufig durch Emission eines α -Teilchens. Ein Beispiel dafür ist der Zerfall

$$^{238}_{92}$$
U $\rightarrow ^{234}_{90}$ Th + α , $E_{\alpha} \simeq 4.2$ MeV, $\tau_{1/2} \simeq 4.5 \times 10^9$ a.

Den Mechanismus des α -Zerfalls kann man so verstehen: die Reichweite der (anziehenden) Kernkräfte beträgt etwa

$$R \simeq 1.5 \times 10^{-15} \,\mathrm{m} \, A^{1/3},$$

wodurch der Kernradius R bestimmt ist. Außerhalb des Kerns (r > R) spürt das α -Teilchen eine abstoßende Coulombkraft mit der potentiellen Energie

$$V(r) \simeq \frac{2(Z-2)e^2}{r}.$$

Die Abhängigkeit der potentiellen Energie des α -Teilchens vom Abstand r ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt.

60



Abbildung 3.5: Tunneleffekt beim Alphazerfall (Quelle: "Informatiker aus der deutschsprachigen Wikipedia", de.wikipedia.org/wiki/Alphastrahlung).

Für $^{238}_{92}$ U beträgt die Höhe der Potentialschwelle etwa 28 MeV. Obwohl $E_{\alpha} \simeq 4.2 \, {\rm MeV} \ll 28 \, {\rm MeV}$, kann der α -Zerfall durch den Tunneleffekt erfolgen.

Da die Tunnelwahrscheinlichkeit empfindlich von $V_0 - E_{\alpha}$ abhängt, variieren die Halbwertszeiten der α -radioaktiven Kerne beträchtlich:

²³²₉₀Th :
$$E_{\alpha} \simeq 4.0 \,\text{MeV}, \quad \tau_{1/2} \simeq 1.4 \times 10^{10} \text{ a},$$

²²⁶₈₈Ra : $E_{\alpha} \simeq 4.8 \,\text{MeV}, \quad \tau_{1/2} \simeq 1600 \text{ a},$
²¹²₈₄Po : $E_{\alpha} \simeq 8.8 \,\text{MeV}, \quad \tau_{1/2} \simeq 3 \times 10^{-7} \text{ s}.$

2. Rastertunnelmikroskop

Im Jahr 1986 erhielten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer den Nobelpreis für die Erfindung des Rastertunnelmikroskops. Dieses Gerät besteht aus einer sehr scharfen leitenden Spitze, die sich in einer Entfernung von wenigen Å von einer ebenfalls leitenden Probe befindet. Wird eine kleine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt, können Elektronen, die durch den Potentialwall zwischen Spitze und Probe getunnelt sind, auf der anderen Seite des Potentialwalls ein noch unbestztes Energieniveau vorfinden. Es fließt ein sogenannter Tunnelstrom, der eine sehr präzise Vermessung der Oberflächenstruktur der Probe auf atomarem Niveau (genauer: der Elektronendichte der Probe) gestattet. Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 3.6 dargestellt.



Abbildung 3.6: Funktionsprinzip eines Rastertunnelmikroskops (Quelle: Frank Trixler, LMU München; adaptiert aus LMU/CeNS: Organic Semiconductor Group, de.wikipedia.org/wiki/Rastertunnelmikroskop).

Die Spitze des Rastertunnelmikroskops, deren Position im Raum durch ein Piezoelement verändert werden kann, rastert die Oberfläche der in der x-y-Ebene befindlichen Probe ab. Der **Tunnelstrom** hängt exponentiell von der Breite der Potentialbarriere und damit vom Abstand d ab.

Wird beim Abrastern der Probe der Tunnelstrom (und damit der Abstand) durch Rückkopplung konstant gehalten gehalten, so spricht man vom "Constant Current Mode". Dabei wird die z-Koordinate der Spitze entsprechend variiert und liefert die Information über die Oberflächenstruktur der Probe. Das Abrastern (Bewegung der Spitze) wird elektronisch aufgezeichnet. Der Abstand $d \sim 10$ Å wird mit einer Genauigkeit von 0.1 Å eingehalten.

Im "Constant Height Mode" wird der Abstand zwischen Spitze und Probe beim Abrastern konstant gehalten und der nun variierende Tunnelstrom gemessen.

3.7 Deltapotential

Wir untersuchen nun das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators

$$H = \frac{P^2}{2m} + \lambda \delta(X).$$

Das hier betrachtete Deltapotential $V(x) = \lambda \delta(x)$ ist für $\lambda > 0$ abstoßend und für $\lambda < 0$ anziehend. In der x-Darstellung lautet die Eigenwertgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) + \lambda\delta(x)\phi(x) = E\phi(x).$$

Man findet die Lösungen dieser Gleichung wieder durch Anstückeln der Lösungen für die Bereiche x < 0 und x > 0. Die Funktion $\phi(x)$ muss zwar an der Stelle x = 0 stetig sein,

$$\lim_{\varepsilon \downarrow 0} \phi(-\varepsilon) = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \phi(+\varepsilon),$$

für die erste Ableitung $\phi'(x)$ gilt das aber jetzt nicht mehr. Integriert man nämlich die Eigenwertgleichung über ein kleines Intervall $[-\varepsilon, \varepsilon]$, so erhält man

$$\lim_{\varepsilon \downarrow 0} \left(\phi'(+\varepsilon) - \phi'(-\varepsilon) \right) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} \phi(0).$$

Für einen von links einlaufenden Streuzustand (k > 0) mit der Energie $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ machen wir wie gewohnt den Ansatz

$$\phi_k(x) = (e^{ikx} + Re^{-ikx})\theta(-x) + Te^{ikx}\theta(x).$$

Die Anstückelungsbedingungen liefern das lineare Gleichungssystem

$$1 + R = T, \quad ik(T - 1 + R) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2}T,$$

das für T und R die Lösungen

$$T(k) = \frac{1}{1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}}, \qquad R(k) = \frac{-\frac{im\lambda}{\hbar^2 k}}{1 + \frac{im\lambda}{\hbar^2 k}}$$

ergibt.

Ist $|m\lambda/\hbar^2 k| < 1$ (also für ein genügend schwaches Potential, oder genügend großen Teilchenimpuls), dann kann man die Amplituden so schreiben:

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} (-i\alpha)^n, \quad R = -i\alpha \sum_{n=0}^{\infty} (-i\alpha)^n = \sum_{n=1}^{\infty} (-i\alpha)^n, \quad \alpha = \frac{m\lambda}{\hbar^2 k}.$$

Dieses Resultat kann man mit Hilfe der folgenden zwei **Feynmanregeln** und unserer Postulate für die Addition und Multiplikation von Amplituden "anschaulich" verstehen:

- 1. Die Amplitude für die freie Bewegung eines Teilchens mit Impuls $p = \hbar k$ vom Ort x_i zum Ort x_f ist durch $\exp(ik|x_f - x_i|)$ gegeben.
- 2. Die Amplitude für eine einmalige Wechselwirkung mit dem am Ort x = 0 befindlichen Deltapotential ist $-i\alpha$.

Will man z.B. die Amplitude dafür erhalten, dass das Teilchen am Ort x > 0nachgewiesen wird, wenn es mit dem Impuls $p = \hbar k$ von der am Ort $x_Q < 0$ befindlichen Quelle produziert¹ wurde (Transmission), muss man folgende Amplituden addieren:

• Das Teilchen bewegt sich von der Quelle zum Ort *x*, **ohne** dass eine Wechselwirkung mit dem Potential stattfindet:

$$e^{ik(x-x_Q)}$$

 Das Teilchen bewegt sich zum Punkt 0, dort findet eine Wechselwirkung mit dem Potential statt, anschließend bewegt sich das Teilchen zum Punkt x:

$$e^{ik(x-0)}(-i\alpha)e^{ik(0-x_Q)} = -i\alpha e^{ik(x-x_Q)}$$

• Das Teilchen bewegt sich zum Punkt 0, dort findet eine Wechselwirkung mit dem Potential statt. Das hat ihm so gut gefallen, dass es gleich noch einmal mit dem Potential wechselwirkt, bevor es sich zum Punkt x bewegt:

$$(-i\alpha)^2 e^{ik(x-x_Q)}$$

• usw.

Als Resultat erhält man tatsächlich die Gesamtamplitude für Transmission,

$$\underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} (-i\alpha)^n}_{T} e^{ik(x-x_Q)},$$

wobei der von der Quelle stammende Phasenfaktor e^{-ikx_Q} natürlich keine Auswirkung auf beobachtbare Größen hat.

Im Fall $x_Q < x < 0$ geht man analog vor:

• Das Teilchen bewegt sich von der Quelle zum Ort *x*, **ohne** dass eine Wechselwirkung mit dem Potential stattfindet:

 $e^{ik(x-x_Q)}$

¹Die Wahl von x_Q ist völlig willkürlich und hat keinen Einfluss auf observable Größen.
3.7. DELTAPOTENTIAL

• Das Teilchen bewegt sich zum Punkt 0, dort findet eine Wechselwirkung mit dem Potential statt, anschließend bewegt sich das Teilchen zum Punkt x:

$$e^{ik(0-x)}(-i\alpha)e^{ik(0-x_Q)} = -i\alpha e^{-ik(x+x_Q)}$$

• Das Teilchen bewegt sich zum Punkt 0, dort findet eine zweimalige Wechselwirkung mit dem Potential statt, dann bewegt sich das Teilchen zum Punkt x:

$$(-i\alpha)^2 e^{-ik(x+x_Q)}$$

• usw.

Die Summation aller Beiträge liefert schließlich die Gesamtamplitude

$$\left(e^{ikx} + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} (-i\alpha)^n}_{R} e^{-ikx}\right) e^{-ikxQ}.$$

Im Fall eines **anziehenden** Deltapotentials ($\lambda < 0$) gibt es auch einen **Bindungszustand** mit Energie $E_B < 0$. Für die entsprechende Energieeigenfunktion machen wir den Ansatz

$$\phi_B(x) = \mathcal{N}\big(e^{\kappa x}\theta(-x) + e^{-\kappa x}\theta(x)\big) = \mathcal{N}e^{-\kappa|x|}, \quad \kappa > 0, \quad E_B = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m},$$

wobei die Stetigkeit von $\phi_B(x)$ an der Stelle x = 0 bereits berücksichtigt wurde. Die Sprungbedingung für die erste Ableitung der Wellenfunktion,

$$\lim_{\varepsilon \downarrow 0} \left(\phi'_B(+\varepsilon) - \phi'_B(-\varepsilon) \right) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} \phi_B(0),$$

liefert

$$-2\kappa = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} \Rightarrow \kappa = \frac{m|\lambda|}{\hbar^2} \Rightarrow E_B = -\frac{m\lambda^2}{2\hbar^2}.$$

Aufgabe: Diskutieren Sie das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators

$$H = \frac{P^2}{2m} + \lambda_1 \delta(X - x_1) + \lambda_2 \delta(X - x_2), \quad 0 < x_1 < x_2.$$

Überprüfen Sie Ihr Result für die Reflexions- und Transmissionsamplitude, indem Sie diese Größen mit Hilfe der oben besprochenen Feynmanregeln bis zur quadratischen Ordnung in $\lambda_{1,2}$ berechnen (Diagramme zeichnen!) und mit der entsprechenden Entwicklung des vollständigen Resultats vergleichen. Wann gibt es Bindungszustände? Wovon hängt ihre Anzahl ab?

3.8 Potentialtopf

Die Lösung des Eigenwertproblems für einen rechteckigen Potentialtopf (siehe Abbildung 3.7) mit dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_0 \theta(X+b)\theta(b-X), \quad V_0 < 0$$

erfolgt für Streuzustände (E > 0) wie im Fall des Potentialwalls. Für E < 0 führt das Eigenwertproblem auf eine transzendente Gleichung, die numerisch oder graphisch gelöst werden kann und mindestens eine Lösung besitzt. Es gibt also mindestens einen Bindungszustand $\phi_0(x)$ mit einem dazugehörigen Energieeigenwert $V_0 < E_0 < 0$. Ist der Potentialtopf tief genug, kommen noch weitere Bindungszustände $\phi_1(x), \phi_2(x), \ldots$ mit diskreten Energieeigenwerten $E_0 < E_1 < E_2 < \ldots < 0$ hinzu. Die Energieeigenfunktion $\phi_n(x)$ besitzt genau n Nullstellen und ist für gerades n eine gerade Funktion und für ungerades n eine ungerade Funktion.

Aufgabe: Führen Sie die hier besprochenen Rechnungen selbst durch!



Abbildung 3.7: Rechteckiger Potentialtopf.

Die hier für den rechteckigen Potentialtopf besprochenen qualitativen Eigenschaften der Energieeigenfunktionen und Eigenwerte gelten ganz allgemein auch für einen symmetrischen Potentialtopf beliebiger Form (Abbildung 3.8), wobei wir annehmen wollen, dass die potentielle Energie für |x| > b verschwindet.

Die Eigenwertgleichung lautet in diesem Fall

$$\phi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} \big(V(x) - E \big) \phi(x),$$

von der wir **normierbare** Lösungen mit V(0) < E < 0 finden wollen. Mit Hilfe der dimensionslosen Größen

$$\xi = \frac{x}{b}, \quad g(\xi) = \sqrt{b}\phi(x), \quad v(\xi) = \frac{2mb^2}{\hbar^2}V(x), \quad \varepsilon = \frac{2mb^2}{\hbar^2}E,$$



Abbildung 3.8: Symmetrischer Potentialtopf.

kann man die Eigenwertgleichung in der Form

$$g''(\xi) = (v(\xi) - \varepsilon)g(\xi)$$

schreiben. Das reskalierte Potential $v(\xi)$ verschwindet jetzt für $|\xi| > 1$ (siehe Abbildung 3.9).

Zunächst überzeugen wir uns davon, dass die Energie
eigenwerte des **diskreten** Spektrums (also der **Bindungszustände**) nicht entartet sind. Dazu nehmen wir an, dass g_1 und g_2 Lösungen der Eigenwertgleichung zum selben Eigenwert $\varepsilon < 0$ sind, woraus

$$\frac{g_1''}{g_1} = v - \varepsilon = \frac{g_2''}{g_2},$$

bzw. $g_1''g_2 - g_2''g_1 = 0$ folgt. Integriert man diese Beziehung, so erhält man

$$g_1'g_2 - g_2'g_1 = \text{const.}$$

Da es sich um die Wellenfunktionen von **Bindungszuständen** handelt, die im Unendlichen verschwinden, muss die Integrationskonstante gleich Null sein. Somit erhält man die Beziehung

$$\frac{g_1'}{g_1} - \frac{g_2'}{g_2} = 0 \iff \frac{d}{d\xi} \left(\ln \frac{g_1}{g_2} \right) = 0$$

und nach einer weiteren Integration $g_1 = Cg_2$, d.h. die beiden Lösungen sind linear abhängig.

Bemerkung: Bei diesem Beweis war wesentlich, dass die Energieeigenfunktionen im Unendlichen verschwinden. Für die Energieeigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums (Streuzustände) gilt dies bekanntlich nicht und tatsächlich gibt es zu jeder vorgegebenen Energie ε zwei linear unabhängige Lösungen des Eigenwertproblems (die ebene Welle kann von links oder von rechts kommen). Wegen der angenommenen Symmetrie des Potentials, $v(-\xi) = v(\xi)$ und der Nichtentartung der Energieeigenwerte des diskreten Spekrums, kann die Wellenfunktion eines Bindungszustands nur entweder eine **gerade** Funktion, $g(-\xi) = g(\xi)$, oder eine **ungerade** Funktion, $g(-\xi) = -g(\xi)$, sein. Das heißt, dass im ersten Fall g'(0) = 0 und im zweiten Fall g(0) = 0 erfüllt ist.

Wir wollen jetzt versuchen, das Zustandekommen der diskreten Energieeigenwerte bei ganz **bestimmten** Werten von $\varepsilon < 0$ qualitativ zu verstehen. Da wir angenommen haben, dass das Potential für $|\xi| > 1$ verschwindet, ist in diesem Bereich die Lösung der Eigenwertgleichung exakt bekannt,

$$g(\xi) \sim \begin{cases} e^{\kappa\xi} & \text{für } \xi \le -1 \\ e^{-\kappa\xi} & \text{für } \xi \ge 1 \end{cases}, \quad \kappa > 0, \qquad \varepsilon = -\kappa^2.$$

Wir wählen die (willkürliche) Normierung g(-1) = 1, somit ist $g(\xi) = e^{\kappa} e^{\kappa x}$ für $\xi \leq -1$ und die erste Ableitung der Wellenfunktion an der Stelle $\xi = -1$ ist dann gerade gleich κ .

Zunächst einmal ist klar, dass $\varepsilon = -\kappa^2$ größer als das Minimum des Potentials, v(0), sein muss. Wegen der Unschärferelation kann auch v(0) sicher kein Energieeigenwert sein. Mit Hilfe der Energieeigenwertgleichung kann man das so sehen: $v(\xi) - v(0)$ ist nämlich im gesamten Bereich $\xi < 0$ positiv, wegen g(-1) = 1 > 0ist somit die Krümmung der Funktion g im Bereich $\xi < 0$ ebenfalls positiv und wegen $g'(-1) = \kappa > 0$, kann g an der Stelle $\xi = 0$ sicher keine verschwindende Ableitung, geschweige denn eine Nullstelle besitzen.



Abbildung 3.9: Reskaliertes Potential.

Man muss also ε größer (bzw. κ kleiner) wählen. Die Nullstelle von $v(\xi) - \varepsilon$ befindet sich dann an einer Stelle $\tilde{\xi}$ mit $-1 < \tilde{\xi} < 0$ (siehe Abbildung 3.9). In diesem Fall besitzt die Funktion g für $\xi < \tilde{\xi}$ wieder eine positive Krümmung, an der Stelle $\tilde{\xi}$ hat sie einen Wendepunkt, wo die Krümmung das Vorzeichen wechselt. Mit einer geschickten Wahl $\varepsilon_0 = -\kappa_0^2$ kann man daher erreichen, dass die

erste Ableitung der dazugehörigen Funktion g_0 an der Stelle $\xi = 0$ verschwindet. (Man kann zeigen, dass diese Lösung stets existiert.) Die Funktionswerte für $\xi > 0$ erhält man durch Spiegelung an der Ordinatenachse. Man erhält also eine **gerade** Funktion **ohne** Nullstellen, welche (abgesehen von der Normierung) die Grundzustandswellenfunktion darstellt.

Vergrößert man den Wert von ε weiter, so bewegt sich $\tilde{\xi}$ weiter nach links und g krümmt sich zwischen $\tilde{\xi}$ und 0 weiter zur Abszissenachse. Ist das Potential tief genug, kann man durch eine geeignete Wahl der Energie, $\varepsilon_1 = -\kappa_1^2$, erreichen, dass die dazugehörige Funktion g_1 an der Stelle 0 eine Nullstelle besitzt. Die Fortsetzung dieser Funktion in den Bereich $\xi > 0$ ergibt eine **ungerade** Funktion mit **einer** Nullstelle. Man hat dann (wieder modulo Normierung) die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands gefunden.

Die Fortsetzung dieses Verfahrens liefert (bei genügend tiefem Potentialtopf) einen Eigenwert $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ mit einer **geraden** Eigenfunktion g_2 , welche **zwei** Nullstellen besitzt. Dann folgt ein Eigenwert $\varepsilon_3 > \varepsilon_2$ mit einer ungeraden Eigenfunktion g_3 mit **drei** Nullstellen, usw.

Bemerkung: Eine numerische Ermittlung der Bindungsenergien und der Energieeigenfunktionen kann mit Hilfe eines einfachen Computerprogramms durchgeführt werden. Man unterteilt das Intervall [-1,0] in N Teile der Länge $\Delta \xi = 1/N$,

$$\xi_n = -1 + n\Delta\xi, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N.$$

Ausgehend von den Startwerten

$$g(\xi_0) = g(-1) = 1, \quad g'(\xi_0) = g'(-1) = \kappa$$

erhält man eine Näherungslösung für die Funktion $g(\xi)$ durch Iteration von

$$g(\xi_{n+1}) = g(\xi_n) + g'(\xi_n)\Delta\xi,$$

$$g'(\xi_{n+1}) = g'(\xi_n) + (v(\xi_n) + \kappa^2)g(\xi_n)\Delta\xi.$$

Beginnend mit $\kappa = |v(0)|^{1/2}$ verringert man den Wert von κ in geeignet gewählten Schritten der Größe $\Delta \kappa$, bis schließlich (für ein gewisses κ') g'(0) das Vorzeichen wechselt. Den Parameterbereich zwischen κ' und $\kappa' + \Delta \kappa$ untersucht man nun genauer und erhält auf diese Weise eine Näherungslösung für κ_0 und damit für die Grundzustandsenergie $\varepsilon_0 = -\kappa_0^2$. Danach werden die Werte von κ weiter verringert, man sucht jetzt allerdings nach einer Änderung des Vorzeichens von g(0), was schließlich eine Näherungslösung für κ_1 und damit für die Energie des ersten angeregten Zustands, $\varepsilon_1 = -\kappa_1^2$, liefert. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens gelangt man schließlich zu $\kappa = 0$ und hat damit Näherungslösungen für alle Energien und Wellenfunktionen der Bindungszustände des betrachteten Potentials gefunden. Aufgabe: Verallgemeinern Sie die obige Diskussion auf den Fall eines Potentialtopfs, der nicht die Symmetrie $v(-\xi) = v(\xi)$ aufweist. Welche allgemeinen Aussagen bleiben erhalten? Wie muss das Programm zur näherungsweisen Ermittlung der Energieeigenfunktionen und Energieeigenwerte modifiziert werden?

Literatur: R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures on Physics, vol. 3 (Quantum Mechanics), Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965; F. Schwabl: Quantenmechanik (QM1), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2007

Kapitel 4

Mathematische Struktur der Quantentheorie

Die mathematische Struktur der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik werden gegenübergestellt. Während in der klassischen Theorie beobachtbare Größen durch reellwertige Funktionen auf dem Phasenraum dargestellt werden, ist die Observablenalgebra in der Quantentheorie nicht kommutativ. Dagegen können Zustände in beiden Fällen als normierte, nicht negative lineare Funktionale auf der Oberservablenalgebra aufgefasst werden. Den reinen Zustände entsprechen im Fall der klassischen Mechanik Punkte im Phasenraum, in der Quantenmechanik Strahlen im Hilbertraum. Gemischte Zustände sind konvexe Linearkombinationen von reinen Zuständen. Der Dichteoperator gestattet eine Standarddarstellung von gemischten (wie auch reinen) Zuständen in der Quantenmechanik.

Die Zeitentwicklung eines dynamischen Systems kann auf verschiedene (physikalisch äquivalente) Arten beschrieben werden. Im Heisenbergbild sind die den Observablen entsprechenden Operatoren zeitabhängig und die Dichteoperatoren (bzw. Zustandsvektoren) zeitunabhängig, im Schrödingerbild ist es gerade umgekehrt. Im Heisenbergbild erfüllen die Operatoren (z.B. für Ort und Impuls) die klassischen Bewegungsgleichungen.

In einem zweidimensionalen Hilbertraum kann man die möglichen Zustände als Punkte der Blochkugel interpretieren. Reine Zustände sitzen auf ihrer Oberfläche, gemischte dagegen im Inneren.

4.1 Klassische Mechanik

Wir betrachten ein System mit fFreiheitsgraden mit verallgemeinerten Koordinaten

$$q = (q_1, \ldots, q_f)$$

und den dazu kanonisch konjugierten Impulsen

$$p = (p_1, \ldots, p_f).$$

In der klassischen Mechanik werden die **beobachtbaren Größen** (Observablen) durch reellwertige Funktionen auf dem Phasenraum dargestellt,

$$A(q_1,\ldots,q_f,p_1,\ldots,p_f),$$

die Menge dieser Funktionen bildet die Observablenalgebra.

Beispiele von Observablen im Einteilchenphasenraum \mathbb{R}^6 :

- (i) kinetische Energie $T = \vec{p}^2/2m$
- (ii) *i*-te Komponente des Drehimpulses $L_i = (\vec{x} \times \vec{p})_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k$
- (iii) Ist das System im Gebiet $B \subset \mathbb{R}^6$ des Phasenraums?

$$c_B(\vec{x}, \vec{p}) = \begin{cases} 1 & \text{für } (\vec{x}, \vec{p}) \in B \\ 0 & \text{für } (\vec{x}, \vec{p}) \notin B \end{cases}$$

Die **möglichen Messwerte** einer Observablen A sind die Elemente des Wertebereichs (das "Spektrum") der Funktion A(q, p). Im vorigen Beispiel sind die Spektren der drei Observablen:

(i)
$$\mathbb{R}^+$$
, (ii) \mathbb{R} , (iii) $\{0,1\}$.

In der klassischen Mechanik entspricht einem **reinen** Zustand ein Punkt (q_0, p_0) im Phasenraum. Im Formalismus der klassischen Mechanik stehen der Realisierung eines solchen Zustands **keine** theoretischen (d. h. in der Struktur der Theorie gelegene), sondern nur **praktische** Grenzen entgegen. Versucht man einen Zustand des Systems durch eine große Anzahl von gleich präparierten Kopien des Systems zu realisieren, so wird es in einer realen experimentellen Situation natürlich nicht möglich sein, dass alle Kopien **exakt** die gleichen Werte von (q_0, p_0) aufweisen. Es werden vielmehr Schwankungen auftreten, die man durch eine **Wahrscheinlichkeitsverteilung** $\rho(q, p)$ im Phasenraum beschreiben kann:

$$\rho(q, p) \ge 0, \quad \int dq \, dp \, \rho(q, p) = 1.$$

Bemerkung: Bei makroskopischen Systemen mit $f \sim 10^{23}$ Freiheitsgraden ist die Realisierung eines reinen Zustands von vornherein völlig aussichtslos.

4.1. KLASSISCHE MECHANIK

Der **Erwartungswert** der Observablen A in dem durch die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q, p)$ beschriebenen Zustand ist

$$\langle A\rangle = \int dq\,dp\,\rho(q,p)A(q,p).$$

Realisiert man den Zustand experimentell durch N nach der gleichen Vorschrift präparierte Kopien des Systems und misst man bei jeder die Observable A mit den Messwerten $a_1, \ldots a_N$, so ist $\langle A \rangle$ der Erwartungswert für den gemessenen Mittelwert \overline{A} ,

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} a_n, \quad \bar{A} \xrightarrow[N \to \infty]{} \langle A \rangle,$$

wobei der Limes wieder in dem früher besprochenen statistischen Sinn zu verstehen ist.

Beispiele von Zuständen:

1. Reiner Zustand: $\rho(q, p) = \delta(q - q_0)\delta(p - p_0)^1$

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \int dq \, dp \, \delta(q - q_0) \delta(p - p_0) A(q, p) = A(q_0, p_0),$$

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0,$$

d. h. in einem **reinen** Zustand sind in der **klassischen** Mechanik **alle** Observablen schwankungsfrei (wir wissen bereits: in der Quantenmechanik ist das **nicht** der Fall!).

2. Gemischter Zustand: In einem Behälter B mit dem Volumen V befinde sich ein ideales Gas im thermodynamischen Gleichgewicht (absolute Temperatur T). Der Zustand eines einzelnen Gasteilchens wird durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho(\vec{x}, \vec{p}) = \mathcal{N}e^{-\vec{p}^2/2mkT}$$

beschrieben, wobei m die Masse des Teilchens und $k \simeq 1.38 \times 10^{-23} \,\mathrm{JK^{-1}}$ die Boltzmannkonstante ist. Die Normierungskonstante \mathcal{N} ist so zu wählen, dass

$$\int\limits_{B} d^3x \int\limits_{\mathbb{R}^3} d^3p \,\rho(\vec{x}, \vec{p}\,) = 1$$

erfüllt ist.

 $^{^1 \}rm Zustände,$ deren Wahrscheinlichkeitsverteilungen nicht diese Form haben, heißen gemischte Zustände.

Wir sehen, dass durch die Vorschrift

$$A \to \langle A \rangle = \int dq \, dp \, \rho(q, p) A(q, p)$$

jeder Observablen A eine reelle Zahl $\langle A \rangle$ (der Erwartungswert von A in dem betrachteten Zustand) zugeordnet wird. Diese Zuordnungsvorschrift hat die folgenden Eigenschaften:

- 1. Linearität: $\langle c_1 A_1 + c_2 A_2 \rangle = c_1 \langle A_1 \rangle + c_2 \langle A_2 \rangle, c_{1,2} \in \mathbb{R}, A_{1,2}$ Observablen
- 2. Das Funktional ist nicht negativ: $\langle A^2 \rangle \ge 0 \forall$ Observablen A
- 3. Normierung: $\langle 1 \rangle = 1$

Man kann diese drei Eigenschaften zur abstrakten Charakterisierung eines Zustands verwenden: ein Zustand ist ein **normiertes**, **nicht negatives lineares Funktional** auf der Observablenalgebra.

Bemerkung: Diese abstrakte Charakterisierung eines Zustands kann (fast wörtlich) auch bei der allgemeinen Definition eines Zustands in der Quantenmechanik verwendet werden.

Bis jetzt wurden die Observablen und Zustände zu einem bestimmten, fixen Zeitpunkt betrachtet. Die Zeitentwicklung ist in der klassischen Mechanik durch die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

gegeben. Wir bezeichnen ihre Lösungen mit

$$q(t, q_0, p_0), \quad p(t, q_0, p_0),$$

wobei

$$q_0 = q(0, q_0, p_0), \quad p_0 = p(0, q_0, p_0)$$

die Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt t = 0 sind. Den Erwartungswert einer Observablen A zum Zeitpunkt t erhält man durch

$$\langle A \rangle_t = \int dq_0 \, dp_0 \, \rho(q_0, p_0) A(q(t, q_0, p_0), p(t, q_0, p_0)).$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(q_0, p_0)$ ist hier **zeitunabhängig**, dagegen ist die Observable $A(q(t, q_0, p_0), p(t, q_0, p_0))$ **zeitabhängig**. Die Aufteilung der Zeitabhängigkeit (Observable zeitabhängig, Wahrscheinlichkeitsverteilung zeitunabhängig) bezeichnet man als **Heisenbergbild**. Wird die Zeitabhängigkeit von der Observablen auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung übergewälzt, so spricht man vom **Schrödingerbild**. Zu diesem gelangt man durch die Variablentransformation

$$\begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q(t, q_0, p_0) \\ p(t, q_0, p_0) \end{pmatrix},$$

wobei $dq_0 dp_0 = dq dp$ gilt. Für das Integral erhält man

$$\langle A \rangle_t = \int dq \, dp \, \underbrace{\rho(q_0(t,q,p), p_0(t,q,p))}_{\rho_t(q,p)} A(q,p),$$

mit der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho_t(q, p) = \rho(q_0(t, q, p), p_0(t, q, p))$$

und der **zeitunabhängigen** Funktion A(q, p). Die Größe $\langle A \rangle_t$, welche die Zeitentwicklung des Erwartungswertes der Observablen A beschreibt, ist natürlich von der Wahl des Bildes unabhängig.

Bemerkung: In der Quantenmechanik haben wir bis jetzt immer das Schrödingerbild verwendet.

4.2 Axiome der Quantentheorie

Zu jedem quantenmechanischen System gibt es einen geeigneten **Hilbertraum** \mathcal{H} , den sogenannten **Zustandsraum** des betrachteten Systems. Obwohl der Zustandsraum i. Allg. **unendlichdimensional** ist, gibt es physikalische Probleme, bei denen nur ein endlicher **Teilraum** des gesamten Hilbertraums relevant ist. Um unnötige mathematische Komplikationen zu vermeiden, wollen wir uns bei der Formulierung der Grundpostulate der Quantentheorie auf Systeme beschränken, die sich durch einen **endlichdimensionalen Zustandsraum** \mathcal{H} (unitären Vektorraum) beschreiben lassen.

Die **beobachtbaren Größen** oder **Observablen** des betrachteten quantenmechanischen Systems werden durch die **hermiteschen** Elemente der **Observablenalgebra** $L(\mathcal{H})$ repräsentiert.² Der wesentliche Unterschied zur klassischen Physik liegt darin, dass man es in der Quantenmechanik mit einer **nichtkommutativen** Obervablenalgebra zu tun hat, d. h. es gibt Operatoren $A, B \in L(\mathcal{H})$ mit $[A, B] \neq 0$.

²In einem unendlichdemensionalen Hilbertraum würde man $L(\mathcal{H})$ durch $B(\mathcal{H})$, die C^{*}-Algebra der beschränkten linearen Operatoren auf \mathcal{H} , ersetzen.

Die **möglichen Messwerte** der durch den hermiteschen Operator $A \in L(\mathcal{H})$ beschriebenen Observablen sind die Elemente des **Spektrums** von A (d. h. die **Eigenwerte** von A). Das heißt, bei einer Messung der Observablen A kann als Messergebnis immer nur einer der Eigenwerte a_1, \ldots, a_n von A auftreten.

Bemerkung: Eine besondere Rolle spielen die Projektionsoperatoren, die als hermitesche Operatoren ja ebenfalls beobachtbare Größen repräsentieren. Ist ein hermitescher Operator durch seine Spektraldarstellung

$$A = \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} P_{\alpha}$$

gegeben (*m* ist die Anzahl der **verschiedenen** Eigenwere von *A*), so entspricht dem Projektor P_{α} (der auf den Eigenraum des Eigenwertes a_{α} projiziert) die Durchführung des folgenden Ja/Nein-Experiments: "Erhält man bei einer Messung der Observablen *A* den Messwert a_{α} ?" Da der Projektionsoperator P_{α} nur die Eigenwerte 1 und 0 besitzt, entspricht dem Eigenwert 1 die Antwort "ja" und dem Eigenwert 0 die Antwort "nein".

Die möglichen **Zustände** des Systems werden durch **lineare Funktionale** auf der Observablenalgebra beschrieben, die zusätzlich **nicht negativ** und **normiert** sind. Bei einem Zustand ω handelt es sich also um eine Abbildung $\omega : L(\mathcal{H}) \to \mathbb{C}$ mit folgenden Eigenschaften³:

1.
$$\omega(c_1A_1 + c_2A_2) = c_1\omega(A_1) + c_2\omega(A_2), \qquad c_{1,2} \in \mathbb{C}, A_{1,2} \in L(\mathcal{H})$$

2. $\omega(A^{\dagger}A) \ge 0 \qquad \forall A \in L(\mathcal{H})$
3. $\omega(\mathbb{1}) = 1$

Durch den Zustand ω wird jeder Observablen A ihr **Erwartungswert** $\omega(A)$ zugeordnet. Für den Projektionsoperator $P_{\alpha} = P_{\alpha}^{\dagger} = P_{\alpha}P_{\alpha}$ erhält man wegen der Eigenschaft 2

$$p_{\alpha} = \omega(P_{\alpha}) = \omega(P_{\alpha}P_{\alpha}) = \omega\left(P_{\alpha}^{\dagger}P_{\alpha}\right) \ge 0.$$

 $p_{\alpha} = \omega(P_{\alpha})$ ist die **Wahrscheinlichkeit** bei einer Messung der Observablen A den Messwert a_{α} zu erhalten, wenn sich das System in dem durch ω beschriebenen Zustand befindet. Wegen der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\alpha=1}^{m} P_{\alpha} = \mathbb{1}$$

 $^{^{3}}$ In einem unendlich
dimensionalen Hilbertraum käme noch eine Stetigkeitsbedingung für
 ω hinzu.

4.2. AXIOME DER QUANTENTHEORIE

und der Linearität und Normierung von ω erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^{m} p_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{m} \omega(P_{\alpha}) = \omega\left(\sum_{\alpha=1}^{m} P_{\alpha}\right) = \omega(\mathbb{1}) = 1$$

für die Wahrscheinlichkeit **irgendeinen** der Eigenwerte von A zu messen. Der Erwartungswert von A im Zustand ω lässt sich dann, wieder unter Verwendung der Linearität von ω , in der Form

$$\omega(A) = \omega\left(\sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} P_{\alpha}\right) = \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} \omega(P_{\alpha}) = \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} p_{\alpha}$$

schreiben. Präpariert man eine große Anzahl N von identischen Kopien des Systems alle im gleichen Zustand ω und führt dann an jeder dieser Kopien eine Messung der Observablen A durch, so wird man N_{α} -mal den Messwert a_{α} erhalten, wobei

$$\frac{N_{\alpha}}{N} \xrightarrow[N \to \infty]{} p_{\alpha}$$

und $\sum_{\alpha=1}^{m} N_{\alpha} = N$ ist. Für den **Mittelwert** der Messwerte ergibt sich daher

$$\sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} \frac{N_{\alpha}}{N} \xrightarrow[N \to \infty]{} \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} p_{\alpha} = \omega(A).$$

Beispiele von Zuständen:

- 1. $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ sei ein Einheitsvektor. Dann wird durch $\omega(A) = \langle \psi | A\psi \rangle \forall A \in L(\mathcal{H})$ ein **reiner Zustand** definiert. Man überzeugt sich leicht, dass die Eigenschaften 1-3 tatsächlich erfüllt sind. Man nennt $|\psi\rangle$ dann den **Zustands-vektor** des entsprechenden reinen Zustands. **Bemerkung:** Der Zustandsvektor $e^{i\alpha}|\psi\rangle$ beschreibt denselben Zustand. Die Menge $\{e^{i\alpha}|\psi\rangle|\alpha \in \mathbb{R}\}$ wird als **Strahl** im Hilbertraum \mathcal{H} bezeichnet.
- 2. $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_r$ seien Zustände und p_1, p_2, \ldots, p_r positive Zahlen mit $\sum_{j=1}^r p_j = 1$. Dann ist $\omega = \sum_{j=1}^r p_j \omega_j$ ebenfalls ein Zustand. Man spricht in diesem Fall von einer **konvexen** Linearkombination von Zuständen. Insbesondere wird durch

$$\omega(A) = \sum_{j=1}^{r} p_j \langle \psi_j | A \psi_j \rangle \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$$

ein Zustand definiert, wenn die $|\psi_j\rangle$ (**nicht** notwendigerweise aufeinander normal stehende) Zustandsvektoren ($\langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1$) sind. Zustände, die man **nicht** in der Form $\omega(A) = \langle \psi | A \psi \rangle$ schreiben kann, heißen **gemischte Zustände**. Man kann eine **Standardform** für die Beschreibung von Zuständen angeben. Da $\omega(A)$ linear in A ist, muss sich $\omega(A)$ in der Form

$$\omega(A) = \sum_{k,l} \rho_{kl} A_{lk}$$

schreiben lassen, wobei $A_{lk} = \langle \varphi_l | A \varphi_k \rangle$ die Matrixelemente des Operators Abezüglich einer **beliebigen** Orthonormalbasis $\{|\varphi_1\rangle, \ldots, |\varphi_n\rangle\}$ $(n = \dim \mathcal{H})$ sind. Die Koeffizienten $\rho_{kl} \in \mathbb{C}$ kann man dann ebenfalls als die Matrixelemente eines Operators $\rho \in L(\mathcal{H})$ bezüglich derselben Orthonormalbasis auffassen $(\rho_{kl} = \langle \varphi_k | \rho \varphi_l \rangle).$

$$\Rightarrow \quad \omega(A) = \sum_{k=1}^{n} \sum_{l=1}^{n} \langle \varphi_{k} | \rho \varphi_{l} \rangle \langle \varphi_{l} | A \varphi_{k} \rangle$$
$$= \sum_{k=1}^{n} \langle \varphi_{k} | \rho A \varphi_{k} \rangle = \operatorname{Tr}(\rho A),$$

wobei die Spur eines Operators B,

$$\operatorname{Tr} B = \sum_{k=1}^{n} \langle \varphi_k \mid B\varphi_k \rangle = \sum_{k=1}^{n} B_{kk}$$

unabhängig von der gewählten Basis ist (Tr = Trace = Spur).

Bis jetzt wurde nur die Linearität von ω verwendet. Die Eigenschaft

$$\omega\left(A^{\dagger}A\right) \ge 0 \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$$

liefert eine weitere Einschränkung an den Operator ρ . Nimmt man für A nämlich den eindimensionalen Projektor $A = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ (wobei $|\varphi\rangle$ ein beliebiger Einheitsvektor ist), so erhält man wegen $A^{\dagger}A = A$

$$\langle \varphi \mid \rho \varphi \rangle \ge 0.$$

Ergänzt man nämlich $|\varphi\rangle$ zu einer Orthonormalbasis $\{|\varphi\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$ von \mathcal{H} , so ergibt sich

$$\operatorname{Tr}(\rho A^{\dagger}A) = \operatorname{Tr}(\rho A) = \langle \varphi \mid \rho \varphi \rangle \underbrace{\langle \varphi \mid \varphi \rangle}_{1} + \sum_{k=2}^{n} \langle \varphi_{k} \mid \rho \varphi \rangle \underbrace{\langle \varphi \mid \varphi_{k} \rangle}_{0}$$
$$= \langle \varphi \mid \rho \varphi \rangle \ge 0$$

und daher mit $|\psi\rangle = c|\varphi\rangle$ $(c \in \mathbb{C})$ die Aussage

$$\langle \psi \mid \rho \psi \rangle \ge 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H}.$$

Einen Operator mit dieser Eigenschaft nennt man **nicht negativ** ($\rho \ge 0$). Man kann zeigen, dass die folgenden Aussagen äquivalent sind:

4.2. AXIOME DER QUANTENTHEORIE

- 1. $\langle \psi \mid \rho \psi \rangle \ge 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H}.$
- 2. ρ ist hermitesch und alle Eigenwerte sind ≥ 0 .
- 3. Es gibt einen Operator $A \in L(\mathcal{H})$, sodass $\rho = A^{\dagger}A$.

Beweis:

 $1 \Rightarrow 2$: Es seien ψ_k und ψ_l zwei aufeinander orthogonal stehende Einheitsvektoren. Dann ist laut Vorraussetzung

$$\langle \psi_k + \psi_l | \rho(\psi_k + \psi_l) \rangle = \underbrace{\rho_{kk}}_{\geq 0} + \underbrace{\rho_{ll}}_{\geq 0} + \rho_{kl} + \rho_{lk} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \operatorname{Im}(\rho_{kl} + \rho_{lk}) = 0,$$

$$\langle \psi_k + i\psi_l | \rho(\psi_k + i\psi_l) \rangle = \underbrace{\rho_{kk}}_{\geq 0} + \underbrace{\rho_{ll}}_{\geq 0} + i\rho_{kl} - i\rho_{lk} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \operatorname{Re}(\rho_{kl} - \rho_{lk}) = 0,$$

$$\Rightarrow \quad \rho_{kl} = \rho_{lk}^* \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho^{\dagger}.$$

Ist nun $\chi_k \neq 0$ ein Eigenvektor von ρ zum Eigenwert ρ_k , so ist

$$\langle \chi_k | \rho \chi_k \rangle = \langle \chi_k | \rho_k \chi_k \rangle = \rho_k \underbrace{\langle \chi_k | \chi_k \rangle}_{>0} \ge 0 \quad \Rightarrow \quad \rho_k \ge 0.$$

 $2 \Rightarrow 3$: Wegen des Spektralsatzes gibt es eine Orthonormalbasis $\{|\chi_1\rangle, \ldots, |\chi_n\rangle\}$ von Eigenvektoren von ρ mit Eigenwerten $\rho_k \ge 0$. In der Spektraldarstellung hat ρ die Gestalt

$$\rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k |\chi_k\rangle \langle \chi_k |$$

Man kann hier problemlos den hermiteschen (und ebenfalls nicht negativen) Operator

$$\sqrt{
ho} = \sum_{k=1}^n \sqrt{
ho_k} |\chi_k\rangle \langle \chi_k |$$

bilden und erhält $\rho = \sqrt{\rho}\sqrt{\rho} = (\sqrt{\rho})^{\dagger}\sqrt{\rho}.$

$$3 \Rightarrow 1: \langle \psi | \rho | \psi \rangle = \langle \psi | A^{\dagger} A \psi \rangle = \langle A \psi | A \psi \rangle \ge 0.$$

Die Implikationskette $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3 \Rightarrow 1$ ist somit geschlossen und die Äquivalenz von 1,2,3 gezeigt. Jede dieser drei Eigenschaften kann daher zur Definition eines nicht negativen Operators herangezogen werden.

Es gibt also eine Orthonormalbasis $\{|\chi_1\rangle, \ldots, |\chi_n\rangle\}$ von Eigenvektoren von ρ mit Eigenwerten $\rho_k \ge 0$. Schließlich impliziert die Normierungsbedingung

$$\omega(\mathbb{1}) = \operatorname{Tr} \rho = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{k=1}^{n} \rho_k = 1.$$

Der Dichteoperator

$$\rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k |\chi_k\rangle \langle \chi_k|, \qquad \rho_k \ge 0, \quad \operatorname{Tr} \rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k = 1,$$

liefert also mit $\omega(A) = \operatorname{Tr}(\rho A) \quad \forall A \in L(\mathcal{H})$ die gewünschte Standardform für die Darstellung des Zustands ω . Man kann sich also einen beliebigen Zustand ω als **statistisches Gemisch** von reinen Zuständen (repräsentiert durch die Zustandsvektoren $|\chi_k\rangle$) vorstellen, wobei $|\chi_k\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit ρ_k auftritt. Ein **reiner** Zustand ist dadurch charakterisiert, dass alle ρ_k bis auf eines verschwinden. Der Dichteoperator, der dem Zustandsvektor $|\psi\rangle$ entspricht, ist $\rho_{\psi} = |\psi\rangle\langle\psi|$, also ein **eindimensionaler Projektor** ($\rho_{\psi}^{\dagger} = \rho_{\psi}, \rho_{\psi}^{2} = \rho_{\psi}$). Die Eigenschaft $\rho^2 = \rho$ **charakterisiert** jene Dichteoperatoren, die reinen Zuständen entsprechen, denn in diesem Fall kann ρ nur die Eigenwerte 0, 1 besitzen und wegen der Normierungsbedingung $\sum_{k=1}^{n} \rho_k = 1$ kann der Eigenwert 1 nur ein einziges Mal auftreten $\Rightarrow \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$.

Für den Erwartungswert eines Operators A in einem beliebigen (gemischten) Zustand ergibt sich

$$\omega(A) = \operatorname{Tr}(\rho A) = \sum_{k=1}^{n} \langle \chi_k \mid \rho A \chi_k \rangle = \sum_{k=1}^{n} \rho_k \langle \chi_k \mid A \chi_k \rangle.$$

Hat A die Spektraldarstellung

$$A = \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} P_{\alpha}$$

so erhält man

$$\omega(A) = \sum_{k=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{m} \rho_k \underbrace{\langle \chi_k \mid P_\alpha \chi_k \rangle}_{p_{k\alpha}} a_\alpha.$$

Es treten hier sowohl die "quantenmechanischen" Wahrscheinlichkeiten $p_{k\alpha}$ als auch die "klassischen" statistischen Wahrscheinlichkeiten ρ_k auf. $p_{k\alpha}$ ist die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Observablen A in dem durch den Zustandsvektor $|\chi_k\rangle$ beschriebenen reinen Zustand den Messwert a_{α} zu erhalten. Dagegen ist ρ_k die Wahrscheinlichkeit in dem gemischten Zustand ω den durch $|\chi_k\rangle$ beschriebenen reinen Zustand vorzufinden. Die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung von A im Zustand ω den Messwert a_{α} zu erhalten, ist daher

$$\omega(P_{\alpha}) = \sum_{k=1}^{n} \rho_k \langle \chi_k \mid P_{\alpha} \chi_k \rangle = \sum_{k=1}^{n} \rho_k p_{k\alpha}.$$

Ist ω_{ψ} ein reiner Zustand (mit Dichteoperator $\rho_{\psi} = |\psi\rangle\langle\psi|$), so vereinfachen sich die Formeln:

$$\omega_{\psi}(A) = \langle \psi \mid A\psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^{m} \langle \psi \mid P_{\alpha}\psi \rangle a_{\alpha},$$
$$\omega_{\psi}(P_{\alpha}) = \langle \psi \mid P_{\alpha}\psi \rangle.$$

Verwendet man die Spektraldarstellung

$$P_{\alpha} = \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|$$

des Projektors auf den Eigenraum \mathcal{M}_{α} , so kann man auch schreiben:

$$\omega_{\psi}(P_{\alpha}) = \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} \langle \psi \mid \alpha, r \rangle \langle \alpha, r \mid \psi \rangle = \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} |\langle \alpha, r \mid \psi \rangle|^{2}.$$

Ist $d_{\alpha} = 1$, so hat man einfach $\omega_{\psi}(P_{\alpha}) = |\langle \alpha | \psi \rangle|^2$.

Beispiele für Dichteoperatoren gemischter Zustände:

- 1. Sei dim $\mathcal{H} = n$, dann beschreibt der Dichteoperator $\rho = 1/n$ den Zustand mit maximaler Mischung.
- 2. Wir betrachten ein System mit dem Hamiltonoperator H. Befindet sich dieses System im **thermischen Gleichgewicht** mit einem "Wärmebad" der absoluten Temperatur T, so wird der entsprechende Zustand des Systems durch den Dichteoperator

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\operatorname{Tr} e^{-H/kT}}$$

beschrieben.

Ist $\{|\varphi_1\rangle, \ldots, |\varphi_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von Eigenvektoren von H,

$$H|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle, \quad \langle \varphi_k|\varphi_l\rangle = \delta_{kl}, \quad \sum_{k=1}^n |\varphi_k\rangle\langle \varphi_k| = \mathbb{1},$$

so ist die Spektraldarstellung des Dichteoperators durch

$$\rho = \sum_{l=1}^{n} \frac{e^{-E_l/kT}}{Z} |\varphi_l\rangle \langle \varphi_l|, \quad Z = \sum_{l=1}^{n} e^{-E_l/kT}$$

gegeben.

Bemerkung: Es seien $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ zwei aufeinander normal stehende Einheitsvektoren. Der Dichteoperator

$$\frac{1}{2}|\psi_1+\psi_2\rangle\langle\psi_1+\psi_2| = \frac{1}{2}|\psi_1\rangle\langle\psi_1| + \frac{1}{2}|\psi_2\rangle\langle\psi_2| + \underbrace{\frac{1}{2}(|\psi_1\rangle\langle\psi_2| + |\psi_2\rangle\langle\psi_1|)}_{\text{Interferenzterm}}$$

beschreibt einen reinen Zustand mit dem Zustandsvektor

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \big(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle \big),$$

also eine **Superposition** von $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$. Dagegen beschreibt der Dichteoperator

$$\frac{1}{2}|\psi_1\rangle\langle\psi_1| + \frac{1}{2}|\psi_2\rangle\langle\psi_2|$$

einen **gemischten** Zustand, in dem $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ jeweils mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 auftreten. Die beiden Fälle nicht verwechseln!

Die allgemeine Form der Unschärferelation für beliebige Zustände ω ,

$$\begin{split} \Delta_{\omega} A \, \Delta_{\omega} B &\geq \left| \omega \left(\frac{i}{2} [A, B] \right) \right| \\ (\Delta_{\omega} A)^2 &= \omega \left((A - \omega(A) \mathbb{1})^2 \right) = \omega(A^2) - \omega(A)^2, \\ (\Delta_{\omega} B)^2 &= \omega \left((B - \omega(B) \mathbb{1})^2 \right) = \omega(B^2) - \omega(B)^2, \end{split}$$

beweist man völlig analog wie früher für reine Zustände.

Ist ein Zustandsvektor $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor einer Observablen A, $(A|\psi\rangle = a|\psi\rangle)$, so ist die Obervable A in diesem Zustand **schwankungsfrei**. Als Messwert tritt in diesem Fall ja immer nur der Eigenwert a auf. Gibt es zu einem Eigenwert a_{α} von A **mehrere** linear unabhängige Eigenvektoren $|\alpha, r\rangle$ $(r = 1, ..., k \ge 2)$, so kann man auch gemischte Zustände konstruieren, die bei jeder Messung der Observablen A stets den Messwert a_{α} ergeben,

$$\rho = \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} p_r |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|, \quad \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} p_r = 1 \qquad \Rightarrow A\rho = \rho A = a_{\alpha} \rho,$$

denn

$$\operatorname{Tr}(\rho P_{\alpha}) = \operatorname{Tr}\left(\rho \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|\right) = \operatorname{Tr}\left(\sum_{r=1}^{d_{\alpha}} p_{r} |\alpha, r\rangle \langle \alpha, r|\right) = \sum_{r=1}^{d_{\alpha}} p_{r} = 1,$$

d.
h. die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung der Observable
nAden Messwert a_{α} zu erhalten ist 1.

4.2. AXIOME DER QUANTENTHEORIE

Hat umgekehrt ein Zustand ω die Eigenschaft $\Delta_{\omega}(A) = 0$ für eine bestimmte Observable A, dann erfüllt der dazugehörige Dichteoperator

$$\rho = \sum_{k=1}^{n} \rho_k |\chi_k\rangle \langle \chi_k|$$

die Beziehung $A\rho = \rho A = a\rho$, wobei *a* der Messwert von *A* im Zustand ω ist. Zum Beweis betrachten wir einen hermiteschen Operator $B = B^{\dagger}$ mit $\omega(B^2) = 0$. Dann gilt

$$0 = \operatorname{Tr}(\rho B^2) = \sum_{k=1}^n \rho_k \langle \chi_k | B^2 \chi_k \rangle = \sum_{k=1}^n \rho_k \langle B \chi_k | B \chi_k \rangle, \quad \sum_{k=1}^n \rho_k = 1$$
$$\Rightarrow B | \chi_k \rangle = 0 \ \forall k \ \operatorname{mit} \ \rho_k \neq 0 \quad \Rightarrow B \rho = \rho B = 0.$$

Mit $B = A - \omega(A)$ folgt daraus die Behauptung.

In der klassischen Mechanik gibt es Zustände, in denen **alle** Observablen schwankungsfreie Messwerte liefern.⁴ In der Quantentheorie ist das wegen der Nichtkommutativität der Observablenalgebra nicht der Fall, denn angenommen es gäbe einen Zustandvektor⁵ $|\psi\rangle$ in einem mindestens zweidimensionalen Hilbertraum \mathcal{H} mit $\Delta_{\psi}(A) = 0 \forall A = A^{\dagger} \in L(\mathcal{H})$. In diesem Fall wäre daher $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor **aller** $A = A^{\dagger} \in L(\mathcal{H})$. Dies führt aber sofort auf einen Widerpruch. Wegen dim $\mathcal{H} \geq 2$ gibt es nämlich einen Einheitsvektor $|\varphi\rangle$, der auf $|\psi\rangle$ normal steht. Bildet man nun den hermiteschen Operator $A = |\psi\rangle\langle\varphi| + |\varphi\rangle\langle\psi|$, so stellt man fest, dass $A|\psi\rangle = |\varphi\rangle$ gilt und somit $|\psi\rangle$ **kein** Eigenvektor von A ist. Dementsprechend erhält man $\Delta_{\psi}A = 1 \neq 0$.

Im Rahmen der klassischen Mechanik nimmt man an, dass die Störung des Systems durch einen **Messvorgang** beliebig klein gemacht werden kann, sodass der ursprüngliche Zustand (im Idealfall) durch die Messung nicht geändert wird. In der Quantenmechanik lässt sich diese Fiktion nicht mehr aufrecht erhalten und es kommt zu einer Änderung des Zustands durch den Messprozess. Wir haben diese "Zustandsreduktion" bereits früher am Beispiel einer Ortsmessung (Befindet sich das Teilchen im Gebiet V?) besprochen.

Wir wollen nun den allgemeinen Fall der **Zustandsreduktion** bei der Messung einer Observablen A diskutieren. Das betrachtete physikalische Systems befinde sich **vor** der Messung im Zustand ω mit dazugehörigem Dichteoperator ρ . Der Operator A habe die Spektraldarstellung

$$A = \sum_{\alpha=1}^{m} a_{\alpha} P_{\alpha}, \quad a_{\alpha} \neq a_{\beta} \text{ für } \alpha \neq \beta.$$

⁴Dies gilt in der klassischen Mechanik für alle reinen Zustände.

⁵Verallgemeinern Sie den Beweis auf den Fall eines gemischten Zustands.

Ist das Messresultat der Eigenwert a_{α} , so wird der Zustand des Systems **nach** der Messung durch den Dichteoperator

$$\rho' = \frac{P_{\alpha}\rho P_{\alpha}}{\mathrm{Tr}(P_{\alpha}\rho P_{\alpha})} = \frac{P_{\alpha}\rho P_{\alpha}}{\mathrm{Tr}(\rho P_{\alpha})}$$

beschrieben (von Neumannsches Projektionspostulat).

Aufgabe: Überprüfen Sie, dass ρ' tatsächlich die von einem Dichteoperator geforderten Eigenschaften besitzt.

Das mit dem Dichteoperator ρ' verknüpfte Zustandsfunktional ω' hat die Form

$$\omega'(O) = \operatorname{Tr}(\rho'O) = \frac{\operatorname{Tr}(P_{\alpha}\rho P_{\alpha}O)}{\operatorname{Tr}(\rho P_{\alpha})} = \frac{\operatorname{Tr}(\rho P_{\alpha}OP_{\alpha})}{\operatorname{Tr}(\rho P_{\alpha})} = \frac{\omega(P_{\alpha}OP_{\alpha})}{\omega(P_{\alpha})}, \quad O \in L(\mathcal{H}).$$

Aufgabe: Überzeugen Sie sich davon, dass die Abbildung $O \to \omega'(O)$ tatsächlich alle Eigenschaften eines Zustands besitzt.

4.3 Schrödingerbild und Heisenbergbild

Im Schrödingerbild wird die Zeitenwicklung eines Zustandsvektors $|\psi_S(t)\rangle$ durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_S(t)\rangle = H |\psi_S(t)\rangle, \qquad H \equiv H_S$$

beschrieben. Die Lösung der Schrödingergleichung ist dann (wenn H zeitlich konstant ist) durch

$$\left|\psi_{S}(t)\right\rangle = \exp(-iHt/\hbar)\left|\psi_{S}(0)\right\rangle$$

gegeben. Da H hermitesch ist, ist der hier auftretende Operator

$$U_S(t) = \exp(-iHt/\hbar)$$

unitär, woraus folgt, dass sich die Norm des Zustandsvektors nicht ändert,

$$\langle \psi_S(t) | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(0) | \psi_S(0) \rangle.$$

Beschreibt man den dem Vektor $|\psi_S(t)\rangle$ entsprechenden reinen Zustand durch den Dichteoperator

$$\rho_{\psi(t)} = \left| \psi_S(t) \right\rangle \left\langle \psi_S(t) \right|_{t=0}^{\infty}$$

so liest man die Zeitentwicklung

$$\rho_{\psi(t)} = \exp(-iHt/\hbar) \,\rho_{\psi(0)} \exp(iHt/\hbar)$$

4.3. SCHRÖDINGERBILD UND HEISENBERGBILD

ab. Diese Formel für die Zeitentwicklung,

$$\rho_S(t) = \exp(-iHt/\hbar) \rho_S(0) \exp(iHt/\hbar)$$

gilt auch ganz **allgemein** für Dichteoperatoren $\rho_S(t)$, die gemischten Zuständen entsprechen. Differenziert man die letzte Gleichung nach der Zeit, so erhält man die **von Neumann-Gleichung**

$$i\hbar \frac{d\rho_S(t)}{dt} = [H, \rho_S(t)].$$

Mit ihrer Hilfe kann die Zeitentwicklung eines gemischten Zustands auch dann beschrieben werden, wenn der Hamiltonoperator explizit von der Zeit abhängt.

Eine Observable A wird im Schrödingerbild durch den **zeitunabhängigen** Operator A_S beschrieben. Den Erwartungswert dieser Observablen zum Zeitpunkt t berechnet man durch

$$\omega_t(A) = \operatorname{Tr}(\rho_S(t)A_S).$$

Diesen Ausdruck kann man folgendermaßen umformen:

$$\omega_t(A) = \operatorname{Tr}\left(\rho_S(t)A_S\right) = \operatorname{Tr}\left(e^{-iHt/\hbar}\rho_S(0)e^{iHt/\hbar}A_S\right) = \operatorname{Tr}\left(\underbrace{\rho_S(0)}_{\rho_H}\underbrace{e^{iHt/\hbar}A_S e^{-iHt/\hbar}}_{A_H(t)}\right),$$

wobei wir im letzten Schritt Tr(XY) = Tr(YX) verwendet haben. Auf diese Weise sind wir zum **Heisenbergbild** mit einem **zeitunabhängigen** Dichteoperator

$$\rho_H = \rho_S(0)$$

und einem zeitabhängigen Operator

$$A_H(t) = e^{iHt/\hbar} A_S e^{-iHt/\hbar} = e^{iHt/\hbar} A_H(0) e^{-iHt/\hbar}$$

geführt worden, welcher der Heisenbergschen Bewegungsgleichung

$$\frac{dA_H(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)]$$

gehorcht. Es gilt $H_H(t) = H_H(0) = H_S \equiv H$, d. h. der Hamiltonoperator ist zeitlich konstant, was der Erhaltung der Gesamtenergie entspricht. Allgemein sind alle Operatoren, die mit dem Hamiltonoperator **vertauschen** zeitlich konstant und somit **Erhaltungsgrößen**.

Die kanonische Vertauschungsrelation für Ort und Impuls garantiert, dass die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen für die Heisenbergoperatoren $X_H(t)$ und $P_H(t)$ die gleiche Form haben wie in der klassischen Mechanik. Zunächst einmal wissen wir bereits, dass der Hamiltonoperator im Heisenbergbild zeitunabhängig ist,

$$H = H_H(t) = P_H(t)^2 / 2m + V(X(t))$$
$$= H_H(0) = P_H(0)^2 / 2m + V(X(0)).$$

Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für den Ortsoperator ergibt

$$\begin{aligned} \dot{X}_{H}(t) &= \frac{i}{\hbar} \Big[H_{H}(t), X_{H}(t) \Big] \\ &= \frac{i}{\hbar} \Big[P_{H}(t)^{2} / 2m + V(X_{H}(t)), X_{H}(t) \Big] \\ &= \frac{i}{\hbar} \Big[P_{H}(t)^{2} / 2m, X_{H}(t) \Big], \end{aligned}$$

andererseits ist der Kommutator

$$\begin{bmatrix} X_H(t), P_H(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{iHt/\hbar} X_H(0) e^{-iHt/\hbar}, e^{iHt/\hbar} P_H(0) e^{-iHt/\hbar} \end{bmatrix}$$
$$= e^{iHt/\hbar} \underbrace{\begin{bmatrix} X_H(0), P_H(0) \end{bmatrix}}_{i\hbar \mathbb{I}} e^{-iHt/\hbar} = i\hbar \mathbb{I}$$

unabhängig von t. Da aber

$$[P^2, X] = -2i\hbar P$$

ist, folgt

$$\dot{X}_H(t) = P_H(t)/m,$$

was nichts anderes als die klassische Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Impuls ist. Durch eine analoge Rechnung erhält man die klassische Bewegungsgleichung

$$P_H(t) = -V'(X_H(t)).$$

4.4 Zweidimensionaler Zustandsraum

In einem zweidimensionalen Hilbertraum \mathcal{H} können wir das einfachste quantenmechanische System studieren, das dennoch nichttriviale physikalische Anwendungen besitzt.

Wir wählen eine Orthononormalbasis $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ von \mathcal{H} , d. h.

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1, \quad \langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0, \quad | \uparrow \rangle \langle \uparrow | + | \downarrow \rangle \langle \downarrow | = \mathbb{1}.$$

4.4. ZWEIDIMENSIONALER ZUSTANDSRAUM

Jeder Vektor $|\psi\rangle\in\mathcal{H}$ kann als Linearkombination der Basisvektoren geschrieben werden,

$$|\psi\rangle = |\uparrow\rangle \underbrace{\langle\uparrow |\psi\rangle}_{c_{\uparrow}} + |\downarrow\rangle \underbrace{\langle\downarrow |\psi\rangle}_{c_{\downarrow}},$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $c_{\uparrow}, c_{\downarrow} \in \mathbb{C}$ eindeutig bestimmt sind. Das Skalarprodunkt mit einem zweiten Vektor $|\chi\rangle = |\uparrow\rangle b_{\uparrow} + |\downarrow\rangle b_{\downarrow}$ ergibt

$$\langle \chi | \psi \rangle = b_{\uparrow}^* c_{\uparrow} + b_{\downarrow}^* c_{\downarrow},$$

was bedeutet, dass jeder zweidimensionale komplexe Hilbertraum isomorph zu U^2 ist:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \leftrightarrow \begin{pmatrix} c_{\uparrow} \\ c_{\downarrow} \end{pmatrix}.$$

Dementsprechend kann jeder beliebige Operator

$$A = A_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\rangle \langle\uparrow | + A_{\uparrow\downarrow} |\uparrow\rangle \langle\downarrow | + A_{\downarrow\uparrow} |\downarrow\rangle \langle\uparrow | + A_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\rangle \langle\downarrow | \in L(\mathcal{H})$$

durch seine Matrixdarstellung

$$\left(\begin{array}{cc} A_{\uparrow\uparrow} & A_{\uparrow\downarrow} \\ A_{\downarrow\uparrow} & A_{\downarrow\downarrow} \end{array}\right), \quad A_{rs} \in \mathbb{C}$$

bezüglich der Orthonormalbasis $\{|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle\}$ repräsentiert werden. Die hermiteschen Matrizen

$$\mathbb{1}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

bilden ein Basissystem für komplex
e $2\times 2\text{-}Matrizen,$ d. h. jede $2\times 2\text{-}Matrix$ kann
eindeutig in der Form

$$a_0 \mathbb{1}_2 + \sum_{k=1}^3 a_k \sigma_k = a_0 \mathbb{1}_2 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$$

 $(a_0, a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{C})$ geschrieben werden. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sind die Paulischen Spinmatrizen. Sie erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[\sigma_k, \sigma_l] = 2i \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \sigma_m$$

und die Antivertauschungsrelationen

$$\sigma_k \sigma_l + \sigma_l \sigma_k = 2\delta_{kl} \mathbb{1}_2.$$

Aus $\operatorname{Tr} \sigma_k = 0$ und det $\sigma_k = -1$ folgt, dass σ_k die Eigenwerte ± 1 besitzt.

Eine Dichtematrix kann man in der allgemeinen Form

$$\rho = \frac{1}{2} \big(\mathbb{1}_2 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \big)$$

 $(n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{R})$ schreiben, wodurch bereits $\text{Tr}\rho = 1$ und $\rho^{\dagger} = \rho$ erfüllt sind. Die Eigenschaft $\rho \geq 0$ gibt eine **weitere** Einschränkung. Dazu bestimmen wir die Eigenwerte $\rho_{1,2}$ von

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+n_3 & n_1 - in_2 \\ n_1 + in_2 & 1 - n_3 \end{pmatrix}.$$

Aus

Tr
$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = 1$$
 und det $\rho = \rho_1 \rho_2 = \frac{1}{4}(1 - \vec{n}^2) \ge 0$

folgt, dass $\vec{n}^2 \leq 1$ die Nichtnegativität von ρ garantiert und die Eigenwerte durch

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{2}(1 \pm |\vec{n}|)$$

gegeben sind. Man kann sich also die Menge aller Zustände in einem zweidimensionalen Hilbertraum als Vollkugel mit Radius 1 (**Blochkugel**) vorstellen. Den **reinen** Zuständen entsprechen die Punkte auf der **Oberfläche** der Blochkugel, denn für $|\vec{n}| = 1$ sind die Eigenwerte von ρ gerade 0 und 1. Dem **Mittelpunkt** der Kugel ($\vec{n} = 0$) entspricht der Zustand **maximaler Mischung**,

$$\rho = \frac{1}{2}\mathbb{1}_2, \quad \rho_1 = \rho_2 = \frac{1}{2}.$$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass der Erwartungswert einer Observablen $A = a_0 \mathbb{1}_2 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$ $(a_k \in \mathbb{R})$ in dem durch die Dichtematrix $\rho = \frac{1}{2} (\mathbb{1}_2 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma})$ beschriebenen Zustand durch

$$\langle a_0 \mathbb{1}_2 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma} \rangle = a_0 + \vec{n} \cdot \vec{a}$$

gegeben ist.

Bemerkung: Ein reiner Zustand $(|\vec{n}| = 1)$ wird durch die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+n_3 & n_1 - in_2 \\ n_1 + in_2 & 1 - n_3 \end{pmatrix} = \chi_{\vec{n}} \chi_{\vec{n}}^{\dagger}, \quad |\vec{n}| = 1$$

beschrieben. Wir bestimmen den normierten **Eigenvektor** $\chi_{\vec{n}}$ von ρ zum Eigenwert 1:

$$\chi_{\vec{n}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2(1+n_3)}} \begin{pmatrix} 1+n_3\\n_1+in_2 \end{pmatrix} & \text{für } n_3 \neq -1\\ \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} & \text{für } n_3 = -1 \end{cases}$$

Einige Spezialfälle:

$$(a_{1}) \quad \vec{n} = \vec{e}_{3} \longrightarrow \chi_{\vec{e}_{3}} = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} \longleftrightarrow |\uparrow\rangle$$

$$(a_{2}) \quad \vec{n} = -\vec{e}_{3} \longrightarrow \chi_{-\vec{e}_{3}} = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix} \longleftrightarrow |\downarrow\rangle$$

$$(b_{1}) \quad \vec{n} = \vec{e}_{1} \longrightarrow \chi_{\vec{e}_{1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ 1 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$$

$$(b_{2}) \quad \vec{n} = -\vec{e}_{1} \longrightarrow \chi_{-\vec{e}_{1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ -1 \end{pmatrix} \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle)$$

$$(c_1) \qquad \vec{n} = \vec{e}_2 \implies \chi_{\vec{e}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ i \end{pmatrix} \iff \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle)$$

$$(c_2) \qquad \vec{n} = -\vec{e}_2 \implies \chi_{-\vec{e}_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\ -i \end{pmatrix} \iff \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - i|\downarrow\rangle)$$

90KAPITEL 4. MATHEMATISCHE STRUKTUR DER QUANTENTHEORIE

Kapitel 5

Spin 1/2

Das Spin 1/2-System dient zur Illustration der Quantenphysik in einem zweidimensionalen Zustandsraum. Ein Spin ist in der Regel mit einem magnetischen Moment verbunden, was in einem äußeren Magnetfeld zu einer Energieaufspaltung führt. Räumliche Drehungen eines Spin 1/2-Zustands werden durch SU(2)-Transformationen beschrieben. Der Stern-Gerlach-Versuch und die Molekularstrahlmethode von Rabi werden diskutiert.

5.1 Spinmatrizen

Sieht man von den räumlichen Freiheitsgraden eines Teilchens mit **Spin 1/2** (Eigendrehimpuls $\hbar/2$) ab, so können die verbleibenden Spinfreiheitsgrade in einem zweidimensionalen Zustandsraum beschrieben werden. Die Komponenten S_1, S_2, S_3 des **Spindrehimpulsvektors** \vec{S} werden durch die drei Paulimatrizen dargestellt:

$$S_k = \frac{\hbar}{2}\sigma_k, \qquad 1 \le k \le 3.$$

Die Spinkomponente bezüglich einer beliebigen räumlicher Richtung \vec{a} ($|\vec{a}| = 1$) wird durch die hermitesche Matrix

$$\frac{\hbar}{2}\vec{a}\cdot\vec{\sigma} = \frac{\hbar}{2}\sum_{k=1}^{3}a_{k}\sigma_{k} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a_{3} & a_{1}-ia_{2}\\ a_{1}+ia_{2} & -a_{3} \end{pmatrix}$$

•

beschrieben. Da die Spur dieser Matrix verschwindet und ihre Determinante gleich $-\hbar^2/4$ ist, sind ihre Eigenwerte $\pm\hbar/2$. Bei einer Messung des Spins in einer durch den Einheitsvektor \vec{a} vorgegebenen Richtung, können also nur die Messwerte $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ auftreten (daher "Spin 1/2").

Wir diskutieren einige Beispiele:

$$S_3 = \left(\begin{array}{cc} \hbar/2 & 0\\ 0 & -\hbar/2 \end{array}\right)$$

ist der Operator der Spinkomponente in Richtung der 3-Achse. Als Orthonormalbasis von Eigenvektoren dieser Observablen findet man die bereits in Abschnitt 4.4 eingeführten Vektoren

$$\chi_{\vec{e}_3} = \begin{pmatrix} 1\\0 \end{pmatrix}, \quad S_3\chi_{\vec{e}_3} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\vec{e}_3},$$
$$\chi_{-\vec{e}_3} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}, \quad S_3\chi_{-\vec{e}_3} = -\frac{\hbar}{2}\chi_{-\vec{e}_3}.$$

Die Spinkomponente in Richtung der 1-Achse wird durch die Matrix

$$S_1 = \left(\begin{array}{cc} 0 & \hbar/2\\ \hbar/2 & 0 \end{array}\right)$$

dargestellt. Die dazugehörige Orthonormalbasis von Eigenvektoren lautet jetzt

$$\chi_{\vec{e}_{1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\1 \end{pmatrix}, \quad S_{1}\chi_{\vec{e}_{1}} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\vec{e}_{1}},$$
$$\chi_{-\vec{e}_{1}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1\\-1 \end{pmatrix}, \quad S_{1}\chi_{-\vec{e}_{1}} = -\frac{\hbar}{2}\chi_{-\vec{e}_{1}}.$$

Wie wir bereits wissen, wird ein Zustand in einem zweidimensionalen Hilbertraum durch eine Dichtematrix mit der allgemeinen Form

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\mathbb{1}_2 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \right), \quad |\vec{n}| \le 1$$

beschrieben. Wir wollen nun für die Observablen

$$A = \vec{a} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{a} \cdot \vec{\sigma}, \quad |\vec{a}| = 1,$$
$$A^2 = \frac{\hbar^2}{4} \mathbb{1}_2,$$
$$P_{\pm} = \frac{\mathbb{1}_2 \pm \vec{a} \cdot \vec{\sigma}}{2}$$

5.1. SPINMATRIZEN

die Erwartungwerte und Schwankungen im Zustand ρ berechnen. Mit Hilfe der allgemeinen, in Abschnitt 4.4 angegebenen Formel für die Berechnung eines Erwartungswertes finden wir:

$$\langle A \rangle = \operatorname{Tr}(\rho A) = \frac{\hbar}{2} \vec{a} \cdot \vec{n} = \frac{\hbar}{2} |\vec{n}| \cos \theta, \quad 0 \le \theta \le \pi,$$

$$\langle A^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \Rightarrow \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4} (1 - |\vec{n}|^2 \cos^2 \theta)$$

$$\Rightarrow \Delta A = \frac{\hbar}{2} \sqrt{(1 - |\vec{n}|^2 \cos^2 \theta)}$$

$$\langle P_{\pm} \rangle = \operatorname{Tr}(\rho P_{\pm}) = \frac{1}{2} (1 \pm \vec{a} \cdot \vec{n}) = \frac{1}{2} (1 \pm |\vec{n}| \cos \theta),$$

$$\langle P_{\pm}^2 \rangle - \langle P_{\pm} \rangle^2 = \langle P_{\pm} \rangle - \langle P_{\pm} \rangle^2 = \frac{1}{4} (1 - |\vec{n}|^2 \cos^2 \theta)$$

$$\Rightarrow \Delta P_{\pm} = \frac{1}{2} \sqrt{(1 - |\vec{n}|^2 \cos^2 \theta)}$$

Für den Spezialfall eines reinen Zustands ($|\vec{n}| = 1$),

$$\rho = \chi_{\vec{n}} \chi_{\vec{n}}^{\dagger}, \quad \chi_{\vec{n}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2(1+n_3)}} \begin{pmatrix} 1+n_3\\n_1+in_2 \end{pmatrix} & \text{für } n_3 \neq -1\\ \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} & \text{für } n_3 = -1 \end{cases},$$

erhält man

$$\langle A \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \theta, \quad \Delta A = \frac{\hbar}{2} \sin \theta$$
$$\langle P_+ \rangle = \frac{1}{2} (1 + \cos \theta) = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$
$$\langle P_- \rangle = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta) = \sin^2 \frac{\theta}{2}$$
$$\Delta P_{\pm} = \frac{1}{2} \sin \theta$$

Schließlich geben wir die entsprechenden Größen noch für den Fall maximaler

Mischung ($\vec{n} = 0$, Dichtematrix $\rho = \mathbb{1}_2/2$) an:

$$\langle A \rangle = 0, \quad \Delta A = \frac{\hbar}{2},$$

 $\langle P_{\pm} \rangle = \frac{1}{2}, \quad \Delta P_{\pm} = \frac{1}{2}$

5.2 Magnetisches Moment

Ein Spindrehimpuls ist in der Regel mit einem **magnetischen Moment** $\vec{\mu} = \mu \vec{\sigma}$ verbunden. In einem äußeren Magnetfeld \vec{B} wird dieses System daher durch den Hamiltonoperator

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

beschrieben. Legt man die 3-Achse in Richtung des Magnetfeldes, $\vec{B} = B\vec{e}_3$, so ist der Hamiltonoperator diagonal,

$$H = -\mu B \sigma_3 = \begin{pmatrix} -\mu B & 0 \\ 0 & +\mu B \end{pmatrix},$$

mit Eigenwerten und Eigenvektoren

$$E_{\uparrow} = -\mu B, \qquad \chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$
$$E_{\downarrow} = +\mu B, \qquad \chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Befindet sich ein solches magnetisches Moment im thermodynamischen Gleichgewicht im Kontakt mit einem Wärmebad der absoluten Temperatur T, so wird der Zustand dieses Systems durch die Dichtematrix

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-H/kT} = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{\mu B/kT} & 0\\ 0 & e^{-\mu B/kT} \end{pmatrix}$$

beschrieben. Dabei garantiert die Zustandssumme

$$Z = \text{Tr} e^{-H/kT} = e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT} = 2 \cosh \frac{\mu B}{kT}$$

die korrekte Normierung des Zustands. Der Erwartungswert der Komponente des magnetischen Moments in Richtung des Magnetfeldes,

$$\operatorname{Tr}(\rho\mu_3) = \mu \tanh \frac{\mu B}{kT},$$

spielt in der Theorie des Paramagnetismus (\rightarrow T4) eine wichtige Rolle.

5.3 Drehungen im Raum

Wir beschreiben eine (aktive) **Drehung** im dreidimensionalen Raum durch den Drehwinkel α und die Drehachse \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$), wobei die Rechtsschraubenregel gelten soll. Wir fassen beide Größen im Drehvektor $\vec{\alpha} = \alpha \vec{n}$ zusammen.

Wird nun ein Spin 1/2-System einer derartigen räumlichen Drehung unterworfen, so ändert sich der ursprüngliche Zustandsvektor (**Spinor**) $\psi \in \mathbb{C}^2$ gemäß

$$\psi' = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar}\psi = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{\sigma}/2}\psi,$$

wobei

$$U(\vec{\alpha}) = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{\sigma}/2}$$

eine sogenannte SU(2)-Matrix ist. Unter SU(2) versteht man die spezielle unitäre Gruppe der komplexen 2×2 -Matrizen. "Speziell" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Determinante einer solchen Matrix gleich 1 ist.

Aufgabe: Überzeugen Sie sich davon, dass SU(2) mit der Matrixmultiplikation als Verknüpfungsvorschrift tatsächlich eine Gruppe bildet.

Bemerkungen:

- 1. Dass $U(\vec{\alpha}) \in SU(2)$ ist, kann man so sehen: Da $\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}$ eine hermitesche Matrix ist, ist $\exp(-i\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}/2)$ klarerweise unitär. Weiters besitzt $\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}$ die Eigenwerte $\pm |\vec{\alpha}|$, somit $U(\vec{\alpha})$ die Eigenwerte $\exp(\pm i|\vec{\alpha}|/2)$ und daher ist det $U(\vec{\alpha}) = 1$.
- 2. Durch eine geeignete Wahl von $\vec{\alpha}$ kann man jedes Element der SU(2) in der Form $U(\vec{\alpha})$ schreiben.
- 3. Man beachte, dass $U(2\pi \vec{n}) = -\mathbb{1}_2$ ist und erst $U(4\pi \vec{n}) = \mathbb{1}_2$ ergibt.
- 4. Die Matrizen $\{X_k = -i\sigma_k/2, k = 1, 2, 3\}$ bilden eine Basis der definierenden Darstellung der **Liealgebra** der SU(2). (Diese wird manchmal auch als su(2) bezeichnet.) Unter einer Liealgebra versteht man einen (reellen) Vektorraum \mathcal{L} , in dem neben der Vektoraddition und der Multiplikation mit Skalaren eine weitere Verknüpfung $X \circ Y \in \mathcal{L}$ von Elementen $X, Y \in \mathcal{L}$ definiert ist, welche $X \circ Y = -Y \circ X$ und die **Jacobiidentität** $(X \circ Y) \circ Z + (Y \circ Z) \circ X + (Z \circ X) \circ Y = 0$ erfüllt. Im Fall der su(2) ist $X \circ Y = [X, Y]$. Der Kommutator zweier Matrizen ist klarerweise antisymmetrisch und auch die Jacobiidentität ist trivialerweise erfüllt. Im Fall der su(2) erfüllen die Basiselemente X_k die Kommutatorrelationen $[X_k, X_l] = \epsilon_{klm} X_m$, der ϵ -Tensor ist der **Strukturkonstantentensor** der su(2). Durch Exponentiation von Elementen der Liealgebra gelangt man zu den Elementen der dazugehörigen **Liegruppe**, also z. B. $U(\vec{\alpha}) = \exp \vec{\alpha} \cdot \vec{X} \in SU(2).$

Eine Drehung um den Winkel $\vec{\alpha}$ lässt sich auch aus N hintereinander ausgeführten Drehungen um den Winkel $\vec{\alpha}/N$ erhalten,

$$U(\vec{\alpha}) = U(\vec{\alpha}/N)^N.$$

Im Grenzfall $N \to \infty$ erhält man die Formel

$$e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar} = \lim_{N \to \infty} \left(\mathbb{1}_2 - i\frac{\vec{\alpha}}{N} \cdot \frac{\vec{S}}{\hbar} \right)^N.$$

Bei einer Drehung um den **infinitesimalen** Drehwinkel $\vec{\varepsilon}$ transformiert ein Spinor gemäß

$$\psi' \simeq \left(\mathbb{1}_2 - i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{S}/\hbar\right)\psi.$$

Die Generatoren S_k der räumlichen Drehungen erfüllen die Kommutatorrelationenen der **Drehimpulsalgebra**:

$$[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m.$$

Die Dichtematrix $\rho_{\psi} = \psi \psi^{\dagger}$ eines reinen Zustands hat bei einer räumlichen Drehung das Transformationsverhalten

$$\rho_{\psi} = \psi \psi^{\dagger} \rightarrow \rho_{\psi'} = \psi' \psi'^{\dagger} = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar} \psi \psi^{\dagger} e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar},$$

woraus wir die allgemeine Transformationsformel für eine Dichtematrix folgern:

$$\rho \rightarrow \rho' = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar}\rho e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar}.$$

Bei expliziten Rechnungen ist es oft vorteilhaft, die Formel

$$e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{\sigma}/2} = \mathbb{1}_2 \cos\frac{|\vec{\alpha}|}{2} - i\frac{\vec{\alpha}}{|\vec{\alpha}|} \cdot \vec{\sigma} \sin\frac{|\vec{\alpha}|}{2}$$

zu verwenden. Schreibt man ρ in der Standardform

$$\rho = \frac{1}{2} \left(\mathbb{1}_2 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \right), \quad |\vec{n}| \le 1,$$

so ist

$$\rho' = \frac{1}{2} \left(\mathbb{1}_2 + \vec{n}' \cdot \vec{\sigma} \right)$$

durch $\vec{n}' = R(\vec{\alpha})\vec{n}$ gegeben. Dabei ist $R(\vec{\alpha}) \in SO(3)$ die der Drehung um den Winkel $\vec{\alpha}$ entsprechende Drehmatrix im \mathbb{R}^3 .

5.3. DREHUNGEN IM RAUM

Wir werden uns von der Richtigkeit dieser Beziehung nur für eine infinitesimale Drehung $\vec{\varepsilon}$ überzeugen. (Eine endliche Drehung kann man sich aus infinitesimalen Drehungen zusammengesetzt denken.)

$$\begin{aligned} \rho' &= \left(\mathbbm{1}_2 - i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\sigma}/2\right) \rho \left(\mathbbm{1}_2 + i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\sigma}/2\right) \\ &= \left(\mathbbm{1}_2 - i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\sigma}/2\right) \frac{\left(\mathbbm{1}_2 + \vec{n} \cdot \vec{\sigma}\right)}{2} \left(\mathbbm{1}_2 + i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\sigma}/2\right) \\ &= \frac{\left(\mathbbm{1}_2 + \vec{n}' \cdot \vec{\sigma}\right)}{2}, \qquad \vec{n}' = \vec{n} + \vec{\varepsilon} \times \vec{n} \end{aligned}$$

Der Erwartungswert von \vec{S} zeigt tatsächlich das Transformationsverhalten

$$\operatorname{Tr}(\rho'\vec{S}) = \operatorname{Tr}(\rho\vec{S}) + \vec{\varepsilon} \times \operatorname{Tr}(\rho\vec{S})$$

eines räumlichen Vektors bei einer Drehung um den infinitesimalen Winkel $\vec{\varepsilon}$ (vgl. Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Transformation eines Vektors \vec{x} bei einer infinitesimalen Drehung.

Schließlich illustrieren wir noch das Transformationsverhalten von Spinoren durch das folgende Beispiel. Ein in 3-Richtung polarisierter Spin soll in die Richtung

$$\vec{n} = \sin\theta(\cos\varphi\,\vec{e}_1 + \sin\varphi\,\vec{e}_2) + \cos\theta\,\vec{e}_3$$

gedreht werden. Wir bewerkstelligen das durch eine Drehung um den Winkel θ um die 2-Achse, gefolgt von einer Drehung um den Winkel φ um die 3-Achse:

$$e^{-i\varphi\sigma_3/2}e^{-i\theta\sigma_2/2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = e^{-i\varphi/2}\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta}{2}\\\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}\end{pmatrix}.$$

Bis auf den Phasenfaktor $e^{-i\varphi/2}$, ist dieser Spinor tatsächlich identisch mit

$$\chi_{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+n_3)}} \begin{pmatrix} 1+n_3\\n_1+in_2 \end{pmatrix}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2(1+\cos\theta)}} \begin{pmatrix} 1+\cos\theta\\\sin\theta e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}\\\sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi} \end{pmatrix}.$$

5.4 Experiment von Stern und Gerlach

Im Jahre 1922 wurde von Otto Stern und Walther Gerlach ein Versuch durchgeführt, der - im Rückblick - den Eigendrehimpuls $\pm \hbar/2$ des Elektrons nachwies, zunächst jedoch (aufgrund des Bohrschen Atommodells) anders interpretiert wurde.

Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abbildung 5.2 dargestellt. In einem Ofen wird Silberdampf erzeugt. Dieser tritt durch zwei Blenden hindurch, wodurch man einen Strahl von Silberatomen erhält, der knapp an der scharfen Schneide eines Magnetenpols vorbeiläuft. Der andere Pol des Magneten ist breiter ausgeführt, wodurch im Strahlbereich ein stark inhomogenes Magnetfeld herrscht. Am Ende des Magneten befindet sich eine Glasplatte, auf der sich die Silberatome niederschlagen. Beobachtet wird eine Aufspaltung des Atomstrahls in **zwei** Teilstrahlen.



Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Stern-Gerlach-Versuchs (Quelle: de.wikipedia.org/wiki/Stern-Gerlach-Versuch).

Wir interpretieren das Ergebnis des Experiments aus heutiger Sicht: Das Ag-Atom besitzt ein **magnetisches Moment**. Bezüglich der genauen Definition eines magnetischen Moments wird auf T3 verwiesen. Wir müssen nur wissen, dass ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} die Energie $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ besitzt. Auf das magnetische Moment wirkt dann ein Drehmoment $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ und eine Kraft $\vec{F} = -\vec{\nabla}(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$. Letztere macht sich nur in einem **inhomogenen** Magnetfeld bemerkbar.

Woher stammt nun das magnetische Moment des Silberatoms? Um diese Frage zu

98

beantworten, müssen wir einige Grundtatsachen über den Zusammenhang zwischen dem Drehimpuls eines (Elementar-) Teilchens mit Masse m und Ladung qund seinem magnetischen Moment wissen. Wir betrachten zunächst nur den Beitrag des **Bahndrehimpulses** zum magnetischen Moment des Teilchens. Dieser ist durch die Beziehung

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2mc}\vec{L}$$

gegeben. Handelt es sich um ein Elektron, so ist die charakteristische Größe das **Bohrsche Magneton**

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \qquad e = -q_{e^-}.$$

Der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment und dem **Spin** eines Elektrons (mit Bahndrehimpuls $\vec{L} = 0$) ist durch die Formel

$$\vec{\mu}_e = g_e \frac{-e}{2m_e c} \vec{S} = -g_e \mu_B \frac{\vec{\sigma}}{2}$$

gegeben, wobei

$$g_e = 2 + \alpha/\pi + \mathcal{O}(\alpha^2).$$

Der Wert $g_e = 2$ folgt aus der Diracgleichung, die weiteren Terme sind quantenelektrodynamische Korrekturen ($\alpha \simeq 1/137$ ist die Feinstrukturkonstante). Die Einschleifenkorrektur α/π wurde 1948 von Julian Schwinger berechnet.

Bei Nukleonen (p, n) gibt es einen analogen Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Spin,

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m_p c} \vec{S},$$

allerdings ist das nukleare Magneton $e/2m_pc$ um den Faktor $m_e/m_p \simeq 1/2000$ kleiner als das Bohrsche Magneton. Wegen der Substruktur der aus Quarks und Gluonen aufgebauten Nukleonen sind die entsprechenden g-Faktoren nicht mehr nahe bei 2, sondern man findet $g_p = 2 \times 2.79$ und $g_n = 2 \times (-1.91)$.

Da ein Ag-Atom (Kernladungszahl Z = 47) im Grundzustand den Gesamtbahndrehimpuls L = 0 und den Gesamtdrehimpuls J = 1/2 besitzt (${}^{2S+1}L_J = {}^{2}S_{1/2}$), hat man es im Endeffekt mit dem magnetischen Moment **eines** ungepaarten Elektrons zu tun. Dieses vollführt wegen

$$\vec{S} = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

eine Präzessionsbewegung um die Richtung des Magnetfeldes. Approximiert man das Magnetfeld im Strahlbereich durch die lineare Näherung

$$\vec{B}(\vec{x}) \simeq (B_0 + ax_3)\vec{e}_3 - ax_1\vec{e}_1,$$

so wirkt auf das Atom die Kraft

$$\vec{\nabla}(\vec{\mu}\cdot\vec{B}) = a(\mu_3\vec{e}_3 - \mu_1\vec{e}_1).$$

Wegen der Präzessionsbewegung um die 3-Achse bleibt im Zeitmittel nur

$$\langle \vec{F} \rangle = \vec{e}_3 a \mu_3 = \vec{e}_3 \frac{\partial B_3}{\partial x_3} \mu_3$$

übrig. Somit gestattet der Stern-Gerlach-Versuch eine Messung der Komponente des magnetischen Moments parallel zum Magnetfeld $B_0 \vec{e}_3$.

Aufgaben:

1. Im Versuch von Stern und Gerlach wird Silber in einem Ofen der Temperatur T verdampft. Geben Sie das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\langle \vec{v}^2 \rangle$ eines Silberatoms an. Berechnen Sie $\sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}$ für T = 1000 K zur numerischen Illustration Ihres Ergebnisses. (Massenzahl von Ag $\simeq 108$.)

Hinweis: In der (klassischen) statistischen Mechanik ist der Zustand eines Teilchens in einem idealen Gas der Temperatur *T* durch die Verteilungsfunktion $\rho(\vec{x}, \vec{p}) = \mathcal{N} \exp(-\beta \vec{p}^2/2m), \quad \beta = 1/kT$ im Phasenraum gegeben. Zur Lösung der Aufgabe genügt es die Funktion

$$Z(\beta) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \exp(-\beta \vec{p}^2/2m)$$

zu berechnen, da man den Erwartungswert der kinetischen Energie durch $\langle \vec{p}^2/2m \rangle = -\partial \ln Z(\beta)/\partial \beta$ erhalten kann. (Wieso?)

2. Im **unmittelbaren** Bereich des Atomstrahls lässt sich das Magnetfeld des Stern-Gerlach Versuches (in linearer Näherung) durch

$$\vec{B}(\vec{x}) = (B_0 + ax_3)\vec{e}_3 - ax_1\vec{e}_1$$

beschreiben. Der Atomstrahl verläuft dabei längs der 2-Achse, parallel zur scharfen Schneide des Magneten. Skizzieren Sie den Feldlinienverlauf in der 1-3-Ebene. Überprüfen Sie, dass \vec{B} den Maxwellschen Gleichungen div $\vec{B} = 0$ und rot $\vec{B} = 0$ genügt. Zeigen Sie, dass sich für die aufgrund des magnetischen Moments $\vec{\mu}$ des Silberatoms wirkende Kraft $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$ der Audruck $\vec{F} = a(\mu_3 \vec{e}_3 - \mu_1 \vec{e}_1)$ ergibt. Wegen der Präzessionsbewegung des magnetischen Moments um die 3-Achse bleibt im **Zeitmittel** nur eine Kraft in 3-Richtung übrig: $\langle \vec{F} \rangle = a\mu_3 \vec{e}_3, a = \partial B_3 / \partial x_3$.

3. Wie groß ist die Ablenkung eines Silberatoms durch die im vorigen Beispiel erhaltene Kraft $\langle \vec{F} \rangle$, wenn es die Strecke *l* im Magnetfeld durchläuft?
Drücken Sie Ihr Ergebnis durch μ_3 , $\partial B_3/\partial x_3$, l und die Temperatur T aus. Verwenden Sie den in der ersten Aufgabe erhaltenen Ausdruck für die Geschwindigkeit des Teilchens in 2-Richtung. Numerische Werte: $\mu_3 = \mu_B =$ Bohrsches Magneton = 9.27×10^{-24} J T⁻¹, $\partial B_3/\partial x_3 = 17$ T/cm, l = 3.5 cm, T = 1000 K. (Vgl.: Walther Gerlach, Otto Stern, Zeitschrift für Physik 9 (1922) 349, 353.)

5.5 Bewegung eines Spins in einem Magnetfeld

Wie wir bereits wissen, hat der Hamilton operator eines Spins mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} die Gestalt

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \qquad \vec{\mu} = \gamma \vec{S}.$$

Wir betrachten zunächst den Fall eines zeitlich konstanten Magnetfelds. Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für den Spinoperator \vec{S} lautet in diesem Fall

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[H, \vec{S}(t) \right] = \vec{\mu}(t) \times \vec{B} = \gamma \vec{S}(t) \times \vec{B}.$$

Legen wir die 3-Achse unseres Koordinatensystems in Richtung von \vec{B} ,

$$\vec{B} = B\vec{e}_3,$$

so erhalten wir

$$\dot{S}_1 = \gamma B S_2(t), \quad \dot{S}_2 = -\gamma B S_1(t), \quad \dot{S}_3 = 0.$$

Die Lösung dieses Systems von linearen Differentialgleichungen erster Ordnung lautet:

$$S_{1}(t) = S_{1}(0)\cos(\gamma Bt) + S_{2}(0)\sin(\gamma Bt),$$

$$S_{2}(t) = S_{2}(0)\cos(\gamma Bt) - S_{1}(0)\sin(\gamma Bt),$$

$$S_{3}(t) = S_{3}(0).$$

Man kann dieses Problem natürlich auch im Schrödingerbild behandeln (wir

beschränken uns auf den Fall eines reinen Zustands):

$$i\hbar\psi(t) = H\psi(t), \qquad H = -\gamma B\hbar\sigma_3/2,$$

$$\psi(t) = e^{-iHt/\hbar}\psi(0),$$

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} a_+(t)\\ a_-(t) \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} a_+(t)\\ a_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iB\gamma t/2} & 0\\ 0 & e^{-iB\gamma t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_+(0)\\ a_-(0) \end{pmatrix}.$$

Aufgabe: Überzeugen Sie sich davon, dass man in beiden Bildern dasselbe Ergebnis für die Erwartungswerte der Spinoperatoren erhält.

Bemerkung: Die Zeitentwicklung des Spinors in einem äußeren Magnetfeld entspricht einer räumlichen Drehung um den Winkel $\vec{\alpha} = -\gamma \vec{B}$. Ein von Helmut Rauch et al. durchgeführtes Neutroneninterferenzexperiment¹ beruht auf dieser Beobachtung.

Wir betrachten nun den Fall eines Magnetfeldes, bei dem zusätzlich zu einem konstanten Magnetfeld $B_0\vec{e}_3$ ein **zeitabhängiges**, in der 1-2-Ebene rotierendes Magnetfeld $B_{\perp}(\cos \omega t \vec{e}_1 + \sin \omega t \vec{e}_2)$ vorhanden ist:

$$\vec{B}(t) = B_0 \vec{e}_3 + B_\perp (\cos \omega t \, \vec{e}_1 + \sin \omega t \, \vec{e}_2).$$

Der Hamiltonoperator

$$H(t) = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B}(t), \qquad \vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$$

ist nun ebenfalls zeitabhängig und wir suchen die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung $i\hbar\dot{\psi}(t) = H(t)\psi(t)$:

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} a_{+}(t) \\ a_{-}(t) \end{pmatrix},$$

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a}_{+}(t) \\ \dot{a}_{-}(t) \end{pmatrix} = \underbrace{-\frac{\gamma\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_{0} & B_{\perp}e^{-i\omega t} \\ B_{\perp}e^{i\omega t} & -B_{0} \end{pmatrix}}_{H(t)} \begin{pmatrix} a_{+}(t) \\ a_{-}(t) \end{pmatrix}$$

Wir führen die Abkürzungen $\omega_0 = -\gamma B_0$, $\omega_1 = -\gamma B_{\perp}$ ein und schreiben in kompakter Form

$$i\begin{pmatrix}\dot{a}_{+}(t)\\\dot{a}_{-}(t)\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\omega_{0} & \omega_{1}e^{-i\omega t}\\\omega_{1}e^{i\omega t} & -\omega_{0}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_{+}(t)\\a_{-}(t)\end{pmatrix}.$$

¹H. Rauch et al., Physics Letters 54A (1975) 425.

Mit Hilfe der Variablentransformation

$$b_{\pm}(t) = e^{\pm i\omega t/2} a_{\pm}(t) \quad \Leftrightarrow \quad a_{\pm}(t) = e^{\pm i\omega t/2} b_{\pm}(t)$$

gelangen wir zu dem Gleichungssystem

$$i\begin{pmatrix}\dot{b}_{+}(t)\\\dot{b}_{-}(t)\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\underbrace{\begin{pmatrix}\omega_{0}-\omega & \omega_{1}\\\omega_{1} & \omega-\omega_{0}\end{pmatrix}}_{\text{zeitunabhängig}}\begin{pmatrix}b_{+}(t)\\b_{-}(t)\end{pmatrix},$$

wobei die hier auftretende Matrix

$$A = \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega - \omega_0 \end{pmatrix}$$

nun **zeitunabhängig** ist. Da A hermitesch ist, müssen ihre Eigenwerte reell sein. Ist $\Omega > 0$ ein Eigenwert von A, so muss wegen TrA = 0 der zweite Eigenwert gleich $-\Omega$ sein. Aus

$$\det A = -\Omega^2 = -(\omega - \omega_0)^2 - \omega_1^2$$

erhält man schließlich

$$\Omega = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}.$$

Die Kombination der Spektraldarstellung von A,

$$A = \Omega(P_+ - P_-)$$

und der Vollständigkeitsrelation

$$P_+ + P_- = \mathbb{1}_2$$

für die Projektoren P_{\pm} auf die Eigenräume der Eigenwerte $\pm \Omega$ liefert für eine beliebige Funktion der Matrix A die Formel

$$f(A) = \frac{f(\Omega) + f(-\Omega)}{2} + \frac{f(\Omega) - f(-\Omega)}{2\Omega}A.$$

Somit erhält man

$$\begin{pmatrix} b_{+}(t) \\ b_{-}(t) \end{pmatrix} = e^{-iAt/2} \begin{pmatrix} b_{+}(0) \\ b_{-}(0) \end{pmatrix}$$

$$= \left(\cos \frac{\Omega t}{2} \mathbb{1}_{2} - \frac{iA}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \right) \begin{pmatrix} b_{+}(0) \\ b_{-}(0) \end{pmatrix}$$

$$= \left(\cos \frac{\Omega t}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{i}{\Omega} \sin \frac{\Omega t}{2} \begin{pmatrix} \omega_{0} - \omega & \omega_{1} \\ \omega_{1} & \omega - \omega_{0} \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} b_{+}(0) \\ b_{-}(0) \end{pmatrix}$$

Wir betrachten nun den Spezialfall mit den Anfangsbedingungen

$$b_{+}(0) = 1, \ b_{-}(0) = 0 \iff a_{+}(0) = 1, \ a_{-}(0) = 0,$$

welche zu den folgenden Lösungen führen:

$$b_{+}(t) = \cos\frac{\Omega t}{2} + \frac{i(\omega - \omega_0)}{\Omega}\sin\frac{\Omega t}{2}, \qquad b_{-}(t) = -\frac{i\omega_1}{\Omega}\sin\frac{\Omega t}{2}$$

Daraus erhalten wir die Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t die Spinkomponente $S_3 = -\hbar/2$ zu messen, wenn zum Zeitpunkt t = 0 der Eigenzustand von S_3 mit dem Eigenwert $+\hbar/2$ präpariert war:

$$|a_{-}(t)|^{2} = |b_{-}(t)|^{2} = \frac{\omega_{1}^{2}}{\Omega^{2}} \sin^{2} \frac{\Omega t}{2} = \frac{\omega_{1}^{2}}{(\omega - \omega_{0})^{2} + \omega_{1}^{2}} \sin^{2} \frac{\Omega t}{2}$$

Wie man sieht, kommt es zu einem Resonanzphänomen, die Amplitude

$$\frac{\omega_1^2}{(\omega-\omega_0)^2+\omega_1^2}$$

wird für $\omega = \omega_0$ maximal (nämlich 1).

Dieser Resonanzeffekt wurde im Jahr 1939 von Isidor Isaac Rabi mit seiner **Mo-**lekularstrahlmethode zur Präzisionsbestimmung der magnetischen Momente von Atomkernen benutzt.

Aufgaben:

- 1. Skizzieren Sie den zeitlichen Verlauf der Umklappwahrscheinlichkeit $|a_{-}(t)|^{2}$.
- 2. Skizzieren Sie die Funktion $\omega \to \omega_1^2 / \left[(\omega \omega_0)^2 + \omega_1^2 \right]$.
- 3. Studieren Sie Aufbau, Durchfürung Ergebnisse des Versuchs von Rabi² und stellen Sie den Zusammenhang mit der hier durchgeführten Rechnung her.

Bemerkung: Wir haben das zeitabhängige Magnetfeld als klassisches (nichtquantisiertes) Feld behandelt. Bei genügend starken Feldern ist dies eine zulässige Näherung. Die Interpretation des Resonanzeffekts in der Sprache des quantisierten elektromagnetischen Feldes (Photonfeld) ist die folgende: in dem äußeren Magnetfeld $B_0\vec{e}_3$ kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus des Spins $(\pm \hbar \gamma B_0/2)$. Ein Photon des zeitabhängigen Anteils des Magnetfeldes $B_{\perp}(\cos \omega t \vec{e}_1 + \sin \omega t \vec{e}_2)$ (z. B. Radio- oder Mikrowellenstrahlung) mit der passenden Energie $\hbar |\omega| = \hbar |\gamma B_0|$ und Spin (Helizität) $-\hbar$ bewirkt einen Übergang in den angeregten Zustand des Spins mit Drehimpuls $-\hbar/2$.

 $^{^{2}\}mathrm{I.I.}$ Rabi et al., Physical Review 55 (1939) 526.

Kapitel 6

Drehimpuls

6.1 Unitäre Transformationen

Wir betrachten ein spinloses Teilchen in drei Raumdimensionen. Wie bereits in Abschnitt 2.7 besprochen, wird die Wirkung einer **räumlichen Translation** auf einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ durch den **unitären** Operator $\exp(-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar)$ beschrieben,

$$\langle \vec{x} | e^{-i\vec{a} \cdot \vec{P}/\hbar} | \psi \rangle = \langle \vec{x} - \vec{a} | \psi \rangle.$$

Seine Wirkung auf die Basis der Ortseigenzustände ist daher durch

$$e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar}|\vec{x}
angle = |\vec{x}+\vec{a}
angle$$

gegeben, während er auf der Basis der Impulseigenzustände als Multiplikationsoperator wirkt,

$$e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar}|\vec{p}\rangle = e^{-i\vec{a}\cdot\vec{p}/\hbar}|\vec{p}\rangle.$$

Man spricht in diesem Zusammenhang von einer **unitären Darstellung** der Gruppe der räumlichen Translationen im Hilbertraum. Die Komponenten des Impulsoperators \vec{P} sind die **Erzeuger** (Generatoren) der Translationen in dieser Darstellung.

Analog werden Translationen im **Impulsraum** durch unitäre Operatoren der Form $\exp(i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar)$ beschrieben:

$$\begin{split} e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar}|\vec{p}\rangle &= |\vec{p}+\vec{q}\rangle, \\ \langle \vec{p}|e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar}|\psi\rangle &= \langle \vec{p}-\vec{q}|\psi\rangle, \\ e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar}|\vec{x}\rangle &= e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}/\hbar}|\vec{x}\rangle. \end{split}$$

Die Generatoren sind in diesem Fall die Komponenten des Ortsoperators \vec{X} .

Aufgaben:

- 1. Überzeugen Sie sich von der Äquvivalenz der oben angegebenen Relationen.
- 2. Zeigen Sie, dass die Wirkung einer räumlichen Translation auf den Ortsoperator \vec{X} in der Form

$$e^{i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar}f(\vec{X})e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar} = f(\vec{X}+\vec{a})$$

geschrieben werden kann, wobe
ifeine "beliebige" Funktion ist.

3. Zeigen Sie, dass die Wirkung einer Translation im Impulsraum durch

$$e^{-i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar}g(\vec{P})e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar} = g(\vec{P}+\vec{q})$$

charakterisiert werden kann, wobe
igeine "beliebige" Funktion ist.

Als Spezialfall der oben angegebenen Relationen kann man

$$e^{i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar}e^{i\vec{q}\cdot\vec{X}/\hbar}e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar} = e^{i\vec{q}\cdot(\vec{X}+\vec{a})/\hbar}$$

schreiben, wodurch man zur sogenannten **Weylalgebra** gelangt. Diese hat gegenüber den Vertauschungsrelationen $[X_k, P_l] = i\hbar \delta_{kl} \mathbb{1}$ den Vorteil, dass man nicht mit unbeschränkten Operatoren hantieren muss.

6.2 Bahndrehimpuls

Eine **räumliche Drehung** um den Winkel $\vec{\alpha}$ wird im Hilbertraum eines spinlosen Teilchens durch den unitären Operator

$$\exp(-i\vec{\alpha}\cdot \vec{L}/\hbar)$$

erzeugt, welcher auf der Basis der Ortseigenzustände die Transformation

$$e^{-i\vec{lpha}\cdot\vec{L}/\hbar}|\vec{x}
angle = |R(\vec{lpha})\vec{x}
angle, \qquad R(\vec{lpha})\in\mathrm{SO}(3)$$

bewirkt. Man spricht von einer **unitären Darstellung** der SO(3) im Hilbertraum.

Der **Bahndrehimpulsoperator** \vec{L} hat die explizite Form¹

$$L_k = \epsilon_{klm} X_l P_m.$$

¹Die Reihenfolge der Operatoren X_l und P_m ist in **diesem** Ausdruck egal, da wegen des ϵ -Tensors stets nur Produkte mit $l \neq m$ auftreten, für welche $X_l P_m = P_m X_l$ gilt.

Es genügt, diese Behauptung für einen **infinitesimalen** Drehwinkel $\vec{\varepsilon}$ zu zeigen,

$$\begin{aligned} (\mathbb{1} - i\vec{\varepsilon} \cdot \vec{L}/\hbar) |\vec{x}\rangle &= (\mathbb{1} - i\varepsilon_k \epsilon_{klm} X_l P_m/\hbar) |\vec{x}\rangle \\ &= (\mathbb{1} - i\varepsilon_k \epsilon_{klm} P_m X_l/\hbar) |\vec{x}\rangle \\ &= (\mathbb{1} - i\varepsilon_k \epsilon_{klm} P_m x_l/\hbar) |\vec{x}\rangle \\ &= (\mathbb{1} - i\epsilon_{mkl} \varepsilon_k x_l P_m/\hbar) |\vec{x}\rangle \\ &= (\mathbb{1} - i(\vec{\varepsilon} \times \vec{x}) \cdot \vec{P}/\hbar) |\vec{x}\rangle \\ &= |\vec{x} + \vec{\varepsilon} \times \vec{x}\rangle, \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt verwendet wurde, dass der Operator

$$\mathbb{1} - i(\vec{\varepsilon} \times \vec{x}) \cdot \vec{P}/\hbar \simeq e^{-i(\vec{\varepsilon} \times \vec{x}) \cdot \vec{P}/\hbar}$$

eine Translation in Richtung des infinitesimalen Vektors $\vec{\varepsilon} \times \vec{x}$ erzeugt.

Aufgaben:

1. Zeigen Sie, dass die Wirkung des unitären Drehoperators auf die Basis der Impulseigenzustände durch

$$e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}|\vec{p}\rangle = |R(\vec{\alpha})\vec{p}\rangle$$

gegeben ist.

2. Zeigen Sie, dass die Komponenten des Bahndrehimpulsoperators die Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[L_k, L_l] = i\hbar\epsilon_{klm}L_m$$

erfüllen. Die L_k sind die Erzeuger einer unendlichdimensionalen **Darstel**lung der Liealgebra der SO(3) (bzw. der SU(2)).

3. Zeigen Sie, dass die Wirkung einer räumlichen Drehung auf die Orts- und Impulsoperatoren $\vec{X},\,\vec{P}$ in der Form

$$e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}f(\vec{X})e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar} = f(R(\vec{\alpha})\vec{X}),$$
$$e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}g(\vec{P})e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar} = g(R(\vec{\alpha})\vec{P})$$

geschrieben werden kann, wobei f und g "beliebige" Funktionen sind.

In der \vec{x} -Darstellung lässt sich die Wirkung einer räumlichen Drehung auf eine Wellenfunktion in der Form

$$\underbrace{\langle \vec{x} | e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{L}/\hbar} | \psi \rangle}_{\psi'(\vec{x})} = \underbrace{\langle R(\vec{\alpha})^{-1} \vec{x} | \psi \rangle}_{\psi(R(\vec{\alpha})^{-1} \vec{x})}$$

schreiben. Durch die Vorschrift

$$(D(R)\psi)(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x})$$

wird jedem $R \in SO(3)$ ein unitärer Operator D(R) auf dem Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}^3)$ zugeordnet. Die Abbildung $D : SO(3) \to B(L^2(\mathbb{R}^3))$ ist eine (unitäre) Darstellung der SO(3) in dem Funktionenraum $L^2(\mathbb{R}^3)$, für welche die Darstellungseigenschaft

$$D(R_1)D(R_2) = D(R_1R_2), \quad R_{1,2} \in SO(3)$$

erfüllt ist.

Aufgabe: Zeigen Sie, dass die Darstellungseigenschaft unmittelbar aus der obigen Definition von D(R) folgt.

Bemerkung: Wir hätten natürlich auch von der Ortsdarstellung ausgehen können, um durch eine infinitesimale Drehung sofort zur \vec{x} -Darstellung des Drehimpulsoperators zu gelangen:

$$\begin{split} \langle \vec{x} | \mathbbm{1} - \frac{i}{\hbar} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{L} | \psi \rangle &= \langle \vec{x} - \vec{\varepsilon} \times \vec{x} | \psi \rangle \\ &= \psi(\vec{x} - \vec{\varepsilon} \times \vec{x}) \\ &= \psi(\vec{x}) - (\vec{\varepsilon} \times \vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) \\ &= \psi(\vec{x}) - \vec{\varepsilon} \cdot (\vec{x} \times \vec{\nabla}) \psi(\vec{x}) \\ &= \psi(\vec{x}) - \frac{i}{\hbar} \vec{\varepsilon} \cdot (\vec{x} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}) \psi(\vec{x}) \\ &\Rightarrow \langle \vec{x} | \vec{L} | \psi \rangle &= \vec{x} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \langle \vec{x} | \psi \rangle. \end{split}$$

6.3 Allgemeine Theorie des Drehimpulses

In jedem beliebigen quantenmechanischen System lassen sich räumliche Drehungen durch unitäre Operatoren der Form

$$\exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{J}/\hbar), \qquad J_k^{\dagger}=J_k$$

beschreiben, wobei die hermiteschen Operatoren J_k (k = 1, 2, 3) die Drehimpulsoperatoren des betreffenden Systems sind. Diese erfüllen die Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[J_k, J_l] = i\hbar\epsilon_{klm}J_m$$

Wir werden im folgenden mit den Operatoren $T_k = J_k/\hbar$ arbeiten, welche die Vertauschungsrelationen

$$[T_k, T_l] = i\epsilon_{klm}T_m$$

erfüllen, sie erzeugen eine Darstellung der Liealgebra der SU(2).

Bis jetzt kennen wir zwei konkrete physikalische Systeme als Beispiele:

- 1. Spin 1/2-System: $T_k = \sigma_k/2$ (definierende Darstellung der su(2))
- 2. Spinloses Teilchen in drei Dimensionen: $T_k = -i\epsilon_{klm} x_l \nabla_m$ (Ortsdarstellung)

Wir wollen nun die Konsequenzen der Drehimpulsvertauschungsrelationen systematisch untersuchen. Mathematisch gesehen, entspricht dies einer Klassifizierung der **irreduziblen Darstellungen** der su(2).

Wir gehen von der Beobachtung aus, dass $\vec{T^2}=T_1^2+T_2^2+T_3^2$ mit allen Komponenten T_k kommutiert,

$$[\vec{T}^2, T_k] = 0$$

Es sei nun $\lambda \geq 0$ ein Eigenwert von \vec{T}^2 und \mathcal{H}_{λ} der von den Eigenvektoren von \vec{T}^2 zum Eigenwert λ aufgespannte lineare Teilraum von \mathcal{H} . Wegen

$$T_k \mathcal{H}_{\lambda} \subseteq \mathcal{H}_{\lambda}$$
, bzw. $e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{T}} \mathcal{H}_{\lambda} \subseteq \mathcal{H}_{\lambda}$

kann man sich bei der Untersuchung der T_k auf \mathcal{H}_{λ} beschränken. In \mathcal{H}_{λ} ist T_3^2 durch λ beschränkt, denn für $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\lambda}$ mit $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ ist

$$0 \leq \langle \psi | T_3^2 \psi \rangle = \underbrace{\langle \psi | \vec{T}^2 \psi \rangle}_{\lambda} - \langle \psi | T_1^2 \psi \rangle - \langle \psi | T_2^2 \psi \rangle \leq \lambda.$$

Daher gibt es einen **maximalen** Eigenwert j von $T_3|_{\mathcal{H}_{\lambda}}$. Es sei $|\chi\rangle \in \mathcal{H}_{\lambda}$ ein normierter Eigenvektor von T_3 zum Eigenwert j (i. A. kann es mehrere davon in \mathcal{H}_{λ} geben):

$$\vec{T}^2 |\chi\rangle = \lambda |\chi\rangle, \quad T_3 |\chi\rangle = j |\chi\rangle, \quad \langle \chi |\chi\rangle = 1.$$

Wir definieren

$$T_{+} = T_{1} + iT_{2}, \qquad T_{-} = T_{+}^{\dagger} = T_{1} - iT_{2}$$

und benützen die Vertauschungsrelationen

$$[T_3, T_+] = T_+, \quad [T_3, T_-] = -T_-, \quad [T_+, T_-] = 2T_3.$$

Weiters gilt:

$$\vec{T}^2 = T_+T_- + T_3^2 - T_3 = T_-T_+ + T_3^2 + T_3.$$

Ist $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_{\lambda}$ ein Eigenvektor von T_3 ,

$$T_3|\psi\rangle = m|\psi\rangle,$$

so ist $T_+|\psi\rangle$ entweder der Nullvektor oder ein Eigenvektor von T_3 zum Eigenwert m+1. Analog gilt, dass $T_-|\psi\rangle$ entweder der Nullvektor oder ein Eigenvektor von T_3 zum Eigenwert m-1 ist.

Aufgabe: Beweisen Sie diese Behauptung mit Hilfe der oben angegebenen Vertauschungsrelationen.

Wir können diese Beobachtung nun auf den Vektor $|\chi\rangle \in \mathcal{H}_{\lambda}$ anwenden. Da laut Voraussetzung $|\chi\rangle$ ein Eigenvektor von T_3 zum **größten** Eigenwert j in \mathcal{H}_{λ} ist, muss $T_+|\chi\rangle = 0$ sein. Somit besteht zwischen dem Eigenwert λ von \vec{T}^2 und dem größten Eigenwert von T_3 in \mathcal{H}_{λ} der Zusammenhang

$$\lambda = j(j+1).$$

Andererseits kann man, ausgehend von $|\chi\rangle$, durch wiederholtes Anwenden von T_{-} Eigenvektoren von T_{3} zu den Eigenwerten $j - 1, j - 2, \ldots$ erzeugen, bis sich schließlich der Nullvektor ergibt (da das Verfahren abbrechen muss). Es sei nun \mathcal{D} der durch die Vektoren

$$|\chi_m\rangle \sim T_-^{j-m}|\chi\rangle \qquad (m=j,j-1,\ldots)$$

aufgespannte lineare Teilraum von \mathcal{H}_{λ} . Es gilt

$$T_{3}|\chi_{m}\rangle = m|\chi_{m}\rangle,$$

$$T_{+}|\chi_{m}\rangle \sim \begin{cases} |\chi_{m+1}\rangle & m \neq j\\ 0 & m = j \end{cases},$$

$$T_{-}|\chi_{m}\rangle \sim \begin{cases} |\chi_{m-1}\rangle & m \neq m_{\min}\\ 0 & m = m_{\min} \end{cases},$$

woraus folgt, dass

$$T_k \mathcal{D} \subseteq \mathcal{D}$$
, bzw. $e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{T}} \mathcal{D} \subseteq \mathcal{D}$.

Mit anderen Worten: durch Drehen kann man einen Vektor nicht aus \mathcal{D} hinauswerfen, \mathcal{D} ist **drehinvariant**.

Die Vektoren $|\chi_m\rangle$ sollen **normiert** sein, es gilt daher

$$\langle T_{-}\chi_{m}|T_{-}\chi_{m}\rangle = \langle \chi_{m}|T_{+}T_{-}|\chi_{m}\rangle = \langle \chi_{m}|\vec{T}^{2} - T_{3}^{2} + T_{3}|\chi_{m}\rangle = j(j+1) - m(m-1),$$

110

woraus $T_{-}|\chi_{-j}\rangle = 0$ folgt. Die Eigenwerte von T_{3} sind daher

$$j, j-1, \ldots, -j+1, \underbrace{-j}_{j-2j}.$$

Da man in 2j Schritten der Länge 1 vom höchsten Eigenwert j zum niedrigsten Eigenwert -j gelangt, muss 2j eine natürliche Zahl sein. Für j kommen daher nur die Werte

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

in Frage.

Wir wählen unsere Phasenkonvention so, dass

$$T_{-}|\chi_{m}\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|\chi_{m-1}\rangle$$

gilt. Analog gilt

$$T_+|\chi_m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}|\chi_{m+1}\rangle.$$

Der von den Vektoren

$$|\chi_j\rangle \equiv |\chi\rangle, |\chi_{j-1}\rangle, \dots, |\chi_{-j+1}\rangle, |\chi_{-j}\rangle$$

aufgespannte lineare Teilraum \mathcal{D} ist ein 2j + 1-dimensionaler drehinvarianter Unterraum, der sich **nicht** in weitere (nichttriviale) invariante Teilräume zerlegen lässt. Durch Drehungen werden alle Vektoren von \mathcal{D} vermischt. Die Operatoren $\vec{T}|_{\mathcal{D}}$ spannen eine **irreduzible Darstellung** der Liealgebra su(2) auf, bzw. $e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{T}}|_{\mathcal{D}}$ eine solche der Liegruppe SU(2). Diese irreduziblen Darstellungen lassen sich durch die Zahlen

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

klassifizieren.

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse, können wir nun die Wirkung der Drehimpulsoperatoren $J_k = \hbar T_k$ auf dem gesamten Hilbertraum \mathcal{H} angeben. Wir konstruieren ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren der miteinander kommutierenden Operatoren \vec{J}^2 und J_3 ,

$$\{|j,m,r\rangle\}, \qquad m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j,$$

wobei der Index r die verschiedenen in \mathcal{H} auftretenden irreduziblen, drehinvarianten Unterräume durchnumeriert. Die in Frage kommenden Werte

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

müssen natürlich nicht alle gleichzeitig vorkommen.

$$\begin{split} \vec{J}^{2}|j,m,r\rangle &= \hbar^{2}j(j+1)|j,m,r\rangle, \\ J_{3}|j,m,r\rangle &= \hbar m|j,m,r\rangle, \\ J_{+}|j,m,r\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}|j,m+1,r\rangle, \\ J_{-}|j,m,r\rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j,m-1,r\rangle. \end{split}$$

6.4 Beispiele irreduzibler Darstellungen

- 1. Triviale Darstellung: $j = 0, T_k = 0$.
- **2.** Spin 1/2: j = 1/2, $T_k = \sigma_k/2$ (definierende Darstellung der su(2)):

$$\begin{split} \vec{T}^2 &= \frac{3}{4}\mathbb{1} = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\mathbb{1}, \\ T_3 &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0\\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}, \\ T_+ &= T_1 + iT_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1\\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ T_- &= T_1 - iT_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0\\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \chi_{+1/2} &= \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}, \quad T_3\chi_{+1/2} = \frac{1}{2}\chi_{+1/2}, \quad T_+\chi_{+1/2} = 0, \\ \chi_{-1/2} &= T_-\chi_{+1/2} = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}, \quad T_3\chi_{-1/2} = -\frac{1}{2}\chi_{+1/2}, \quad T_-\chi_{-1/2} = 0. \end{split}$$

3. Spin 1: $j = 1 \rightarrow 2j + 1 = 3$ -dimensionale irreduzible Darstellung

$$\vec{T}^2 = j(j+1)\mathbb{1} = 2 \cdot \mathbb{1}, \quad m = +1, 0, -1.$$

Mögliche Orthonormalbasis: $\chi_{+1}, \chi_0, \chi_{-1}, T_3\chi_m = m\chi_m$. Matrix
darstellung der

 T_k bezüglich **dieser** Basis:

$$\begin{aligned} T_3 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad T_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad T_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \\ T_1 &= \frac{1}{2}(T_+ + T_-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ T_2 &= \frac{1}{2i}(T_+ - T_-) &= \frac{1}{\sqrt{2}i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Bemerkung: Ein anderer Zugang zur irreduziblen Darstellung mit j = 1 wäre, die SO(3)-Matrizen $R(\vec{\varepsilon})_{kl} \simeq \delta_{kl} - \epsilon_{klm} \varepsilon_m$ als lineare Abbildung $\mathbb{C}^3 \to \mathbb{C}^3$ aufzufassen. Man kann $R(\vec{\varepsilon})$ dann in der Form

$$e^{-iec{arepsilon}\cdot t} \simeq \mathbb{1} - i\varepsilon_m t_m$$

schreiben, wobei

$$(t_m)_{kl} = -i\epsilon_{mkl}$$

ist. Man nennt diese aus den Strukturkonstanten gebildete Darstellung die **adjungierte Darstellung** der su(2).

Aufgabe: Überprüfen Sie die Kommutatorrelationen

$$[t_k, t_l] = i\epsilon_{klm}t_m.$$

Explizite Form der t_m (bezüglich dieser Basis ist t_3 nicht diagonal):

$$t_3 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad t_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad t_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Der Zusammenhang mit den vorhin diskutierten Darstellungsmatrizen wird durch eine unitäre Transformation U hergestellt,

$$T_k = U t_k U^{\dagger},$$

die Darstellungen sind äquivalent.

Aufgabe: Bestimmen Sie die Matrix U.

Bemerkung: Ist 2j ungerade mit Generatoren \vec{T} , so erhält man durch

$$\exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{T})$$

zwar eine Darstellung der SU(2), aber **nicht** der SO(3).

Beweis: Wir betrachten $\exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{T})$ für den Spezialfall $\vec{\alpha} = 2\pi\vec{e_3}$:

$$e^{-i2\pi T_3} = \operatorname{diag}(e^{-i2\pi j}, e^{-i2\pi (j-1)}, \dots, e^{i2\pi j}) = \begin{cases} \mathbb{1}_{2j+1} & 2j \text{ gerade} \\ -\mathbb{1}_{2j+1} & 2j \text{ ungerade} \end{cases}$$

6.5 Kugelfunktionen

Die allgemeine Theorie des Drehimpulses wird nun auf die Bewegung eines spinlosen Teilchens angewendet. In der Ortsdarstellung lautet der Drehimpulsoperator

$$\vec{L} = \vec{x} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}.$$

In Kugelkoordinaten,

$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi, \quad x_2 = r \sin \theta \sin \varphi, \quad x_3 = r \cos \theta,$$

erhält man für die Operatoren L_{\pm}, L_3 die Ausdrücke

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad L_{3} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Diese wirken nur auf die Variablen θ und φ . Die Menge

$$\mathcal{D}(u) = \{\psi | \psi(\vec{x}) = u(r)Y(\theta, \varphi)\}, \quad \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\pi} d\theta \, \sin \theta |Y(\theta, \varphi)|^{2} < \infty$$

ist für eine festgehaltene, gemäß

$$\int_{0}^{\infty} dr \, r^2 |u(r)|^2 = 1$$

normierte Funktion u ein unter Drehungen invarianter linearer Raum.

Eine andere Betrachtungsweise wäre zu sagen, dass die Operatoren L_k auf Funktionen Y wirken, die auf der zweidimensionalen Sphäre S² (Oberfläche der Einheitskugel) leben $(Y : S^2 \to \mathbb{C})$ und Elemente des Hilbertraums $L^2(S^2)$ mit dem Skalarprodukt

$$\langle Y_1 | Y_2 \rangle = \int_{\mathrm{S}^2} d\Omega \, Y_1^*(\Omega) Y_2(\Omega), \quad d\Omega = d\varphi \, d\theta \, \sin \theta$$

sind.

Die **Kugelfunktionen** (Kugelflächenfunktionen) $Y_{lm} \in L^2(S^2)$ sind simultane Eigenfunktionen von \vec{L}^2 und L_3 ,

$$\vec{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, \quad l = 0, 1, 2, ...,$$

 $L_3 Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, \quad m = l, l-1, ..., -l+1, -l$ für vorgegebenes l.

Bemerkung: l ist ganzzahlig, da $e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}$ eine Darstellung der SO(3) ist.

Aus $L_3 Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$ folgt

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = e^{im\varphi}f(\theta).$$

Da die Differentialgleichung

$$L_{+}Y_{ll} = 0 \iff \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - l\cot\theta\right)Y_{ll}(\theta,\varphi) = 0$$

für jedes l = 0, 1, 2, ... nur **eine** linear unabhängige Lösung besitzt, tritt jede der entsprechenden irreduziblen Darstellungen auf $L^2(S^2)$ nur **einmal** auf.

Die explizite Form der Y_{ll} lautet

$$Y_{ll}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{1\cdot 3\cdots (2l+1)}{2\cdot 4\cdots 2l}} (-1)^l (\sin\theta)^l e^{il\varphi},$$

wobei der Phasenfaktor $(-1)^l$ eine Konvention ist, die anderen Terme folgen dagegen aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\mathbf{S}^2} d\Omega \, |Y_{ll}(\Omega)|^2 = 1.$$

Durch Anwendung der Formel

$$L_{-}Y_{lm} = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m-1)}Y_{lm-1}$$

erhält man die übrigen Kugelfunktionen:

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{11}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{22}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^{2}\theta e^{2i\varphi}$$

$$Y_{21}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{20}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^{2}\theta - 1)$$

$$Y_{2-1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{2-2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^{2}\theta e^{-2i\varphi}$$

$$\dots \dots \dots$$

Da die Kugelfunktionen ein vollständiges Orthonormalsystem von $L^2(S^2)$ bilden, lässt sich jedes $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ stets in der Form

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} u_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

schreiben, wobei

$$u_{lm}(r) = \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\pi} d\theta \sin \theta Y_{lm}(\theta, \varphi)^* \psi(\vec{x}).$$

Kapitel 7

Wasserstoffatom

Das Zweikörperproblem des Elektron-Proton-Systems reduziert sich nach Abspaltung der Massenmittelpunktsbewegung auf die Behandlung der Bewegung eines Teilchens in einem radialsymmetrischen Zentralkraftfeld. Wegen der Drehimpulserhaltung erhält man die Energieeigenwerte durch Lösen eines Eigenwertproblems in einer Raumdimension in einem effektiven Potential mit einem zusätzlichen, vom Drehimpuls abhängigen Zentrifugalterm. Die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms kann mit Hilfe einer verallgemeinerten Unschärferelation abgeschätzt werden. Die Korrelation von kinetischer und potentieller Energie hat zur Folge, dass der die Relativbewegung beschreibende Hamiltonoperator nach unten beschränkt ist. Die Berücksichtigung des Spins des Elektrons führt zu einer Verdopplung des Entartungsgrades der Energieniveaus.

7.1 Teilchen im Zentralfeld

Ein spinloses Teilchen in einem **radialsymmetrischen Zentralfeld** wird durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(|\vec{X}|)$$

beschrieben. H ist invariant unter räumlichen Drehungen,

$$e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}He^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar} = H, \qquad [\vec{L},H] = 0,$$

folglich gibt es ein gemeinsames vollständiges System von Eigenvektoren der Operatoren $H, \vec{L}^2, L_3.$

In der Ortsdarstellung (Kugelkoordinaten) hat der Hamiltonoperator die Form

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r),$$

wobei wir die Relation

$$\vec{L}^2/\hbar^2 = -r^2\Delta + 2r\frac{\partial}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}$$

verwendet haben.

Aufgabe: Beweisen Sie diese Formel. Hinweis: $\vec{x} \cdot \vec{\nabla} = r \frac{\partial}{\partial r}$.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von H, \vec{L}^2, L_3 haben daher die Gestalt

$$u(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

wobei u(r) die Eigenwertgleichung

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + V(r)\right\}u(r) = Eu(r)$$

erfüllt. Für einen Bindungszustand muss u(r) gemäß

$$\int_{0}^{\infty} dr r^2 |u(r)|^2 = 1$$

normierbar sein, während die Wellenfunktionen von Streuzuständen für $r\to\infty$ nur beschränkt bleiben müssen.

Wegen

$$\Delta \frac{f(r)}{r} = \frac{f''(r)}{r} - 4\pi f(0)\delta^{(3)}(\vec{x})$$

kann man mit

$$u(r) = \frac{f(r)}{r}, \quad f(0) = 0$$

die Eigenwertgleichung auch so schreiben:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)}_{V_{\text{eff}}(r)}\right]f(r) = Ef(r).$$

Man erhält also ein eindimensionales Problem mit dem effektiven Potential

$$V_{\rm eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

und der Randbedingung f(0) = 0. Im Fall eines Bindungszustands ist f(r) gemäß

$$\int_{0}^{\infty} dr \, |f(r)|^2 = 1$$

zu normieren.

7.2Zweikörperproblem

Bei der **Coulombwechselwirkung** eines Elektrons (Masse m_e) mit einem Proton (Masse m_p) handelt es sich um ein **Zweikörperproblem**, das durch den Hamiltonoperator

$$H_{\rm H} = \frac{\vec{P}_p^2}{2m_p} + \frac{\vec{P}_e^2}{2m_e} - \frac{e^2}{|\vec{X}_e - \vec{X}_p|}$$

beschrieben wird. Die Orts- und Impulsoperatoren der beiden Teilchen erfüllen die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[(X_a)_k, (P_b)_l] = i\hbar\delta_{ab}\delta_{kl}, \quad a, b = e \text{ oder } p,$$

alle anderen Kommutatoren verschwinden.

Wie bereits aus T1 bekannt, ist es bei der Behandlung eines Zweikörperproblems empfehlenswert, Massenmittelpunkts- und Relativkoordinaten zu verwenden:

$$\vec{X}_{\rm MM} = \frac{m_e \vec{X}_e + m_p \vec{X}_p}{m_e + m_p}, \qquad \vec{P}_{\rm MM} = \vec{P}_e + \vec{P}_p$$
$$\vec{X} = \vec{X}_e - \vec{X}_p, \qquad \vec{P} = \frac{m_p}{m_p + m_e} \vec{P}_e - \frac{m_e}{m_p + m_e} \vec{P}_p.$$

Aufgabe: Zeigen Sie, dass die neuen Koordinaten und Impulse die Vertauschungsrelationen

$$[(X_{\rm MM})_k, (P_{\rm MM})_l] = i\hbar\delta_{kl}, \qquad [X_k, P_l] = i\hbar\delta_{kl}$$

erfüllen.

Ausgedrückt durch Massenmittelpunkts- und Relativkoordinaten, erhält der Hamiltonoperator nun die Form

$$H_{\rm H} = \underbrace{\frac{\vec{P}_{\rm MM}^2}{2M}}_{H_{\rm MM}} + \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X}|}}_{H}, \qquad [H_{\rm MM}, H] = 0,$$

wobei die **reduzierte Masse** m durch

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$$

.

definiert ist und $M = m_p + m_e$ die **Gesamtmasse** des Systems bezeichnet. Wir sehen, dass die Bewegung des Massenmittelpunkts (beschrieben durch $H_{\rm MM}$) und die Relativbewegung (beschrieben durch H) entkoppeln. $H_{\rm MM}$ und H besitzen daher ein gemeinsames System von Eigenvektoren, eine mögliche Wahl wäre

$$|\vec{p}_{\rm MM}, E\rangle, \quad H_{\rm MM}|\vec{p}_{\rm MM}, E\rangle = \frac{\vec{p}_{\rm MM}^2}{2M}|\vec{p}_{\rm MM}, E\rangle, \quad H|\vec{p}_{\rm MM}, E\rangle = E|\vec{p}_{\rm MM}, E\rangle$$

Man kann also die Massenmittelpunktsbewegung abspalten und nur die durch

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X}|}$$

beschriebene Relativbewegung betrachten, die der Bewegung in einem radialsymmetrischen Zentralfeld mit der potentiellen Energie

$$V(|\vec{X}|) = -\frac{e^2}{|\vec{X}|}$$

entspricht.

7.3 Grundzustandsenergie des H-Atoms

Man kann zeigen, dass die verallgemeinerte Unschärferelation

$$\hbar^2 \left\langle \frac{1}{|\vec{X}|} \right\rangle^2 \le \left\langle \vec{P}^2 \right\rangle$$

gilt. Mit ihrer Hilfe kann man die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms abschätzen. Für den Erwartungswert von H in einem beliebigen Zustand erhält man die Ungleichung

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle \vec{P}^2 \rangle - e^2 \left\langle \frac{1}{|\vec{X}|} \right\rangle \ge \frac{1}{2m} \langle \vec{P}^2 \rangle - \frac{e^2}{\hbar} \underbrace{\sqrt{\langle \vec{P}^2 \rangle}}_{n}.$$

Wir suchen daher das Minimum der Funktion

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{\hbar}p, \qquad p \ge 0.$$

Während die Energie des klassischen Grundzustands ($\vec{x} = \vec{p} = 0$) $-\infty$ ist, führt die (verallgemeinerte) Unschärferelation dazu, dass das Spektrum des quantenmechanischen Hamiltonoperators nach unten beschränkt ist. Die Grundzustandsenergie ergibt sich als optimaler Kompromiss zwischen den nun korrelierten Beiträgen von kinetischer und potentieller Energie:

$$E'(p_{\min}) = \frac{p_{\min}}{m} - \frac{e^2}{\hbar} = 0 \implies p_{\min} = \frac{me^2}{\hbar},$$
$$E(p_{\min}) = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$$

Dieser Energiewert wird im Grundzustand des Wasserstoffatoms tatsächlich angenommen, d. h.

$$E_0 = \langle H \rangle_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad \sqrt{\langle \vec{P}^2 \rangle_0} = \frac{me^2}{\hbar}, \quad \left\langle \frac{1}{|\vec{X}|} \right\rangle_0^{-1} = \hbar \langle \vec{P}^2 \rangle_0^{-1/2} = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Die Größe

$$\frac{\langle \vec{P}^2 \rangle_0^{1/2}}{m} = \frac{e^2}{\hbar} = \underbrace{\frac{e^2}{\hbar c}}_{\alpha} c \simeq 2190 \, \mathrm{km/s}$$

ist ein Maß für die **Geschwindigkeit** des Elektrons im H-Atom. Die **dimensi**onslose Größe

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$$

ist ein Maß für die Stärke der elektromagnetischen Wechselwirkung.

Der Bohrsche Radius

$$a = \left\langle \frac{1}{|\vec{X}|} \right\rangle_0^{-1} = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar c}{mc^2 \alpha} \simeq 0.53 \,\text{\AA}$$

ist ein Maß für die Größe des Wasserstoffatoms.

Drückt man die Grundzustandsenergie E_0 durch die Ruhenergie des Elektrons und die Feinstrukturkonstante aus, erhält man die Beziehung

$$E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{mc^2\alpha^2}{2} \simeq -13.6 \,\mathrm{eV}.$$

Die Ionisierungsenergie des H-Atoms, $mc^2\alpha^2/2 \simeq 13.6 \,\text{eV}$, wird auch Rydbergenergie genannt.

7.4 Bindungszustände des H-Atoms

Bindungszustände des Wasserstoffatoms mit scharfen Werten von H, \vec{L}^2, L_3 werden durch Wellenfunktionen der Form

$$u(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

beschrieben, wobei u(r) die Eigenwertgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}\right]u(r) = E\,u(r)$$

und die Normierungsbedingung

$$\int_{0}^{\infty} dr \, r^2 |u(r)|^2 = 1$$

erfüllen muss.

Mit

$$u(r) = \frac{f(r)}{r}, \qquad f(0) = 0, \qquad \int_{0}^{\infty} dr |f(r)|^2 = 1$$

erhält die Eigenwertgleichung die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}\right]f(r) = E\,f(r).$$

Unter Verwendung des Bohrschen Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

als Referenzlänge definieren wir die dimensionslose Variable

$$\rho = \frac{r}{a}$$

sowie die dimensionslosen Größen ε und $g(\rho)$ durch

$$E = \frac{me^4}{2\hbar^2}\varepsilon, \qquad g(\rho) = \sqrt{a}f(a\rho).$$

Man erhält dann

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{2}{\rho}\right]g(\rho) = \varepsilon \,g(\rho), \quad g(0) = 0, \quad \int_0^\infty d\rho \,|g(\rho)|^2 = 1.$$

Für das asymptotische Verhalten der Lösung für $\rho \to 0$ machen wir den Ansatz

$$g(\rho) \sim \rho^s$$
,

der nach dem Einsetzen in die Eigenwertgleichung für $l \neq 0$ auf

$$s(s-1) = l(l+1)$$

mit den Lösungen s = l + 1 und s = -l führt. Die zweite Lösung ist wegen der Randbedingung g(0) = 0 zu verwerfen, sodass nur s = l + 1 möglich ist. Man überzeugt sich leicht, dass auch für l = 0 nur s = 1 erlaubt ist.

Im Grenzfall $\rho \to \infty$ erhält man aus der Eigenwertgleichung

$$-\frac{d^2}{d\rho^2}\,g(\rho)=\varepsilon\,g(\rho)$$

die asymptotische Lösung

$$g(\rho) \sim e^{-\sqrt{-\varepsilon}\rho},$$

aus der ersichtlich ist, dass
es normierbare Lösungen nur für $\varepsilon < 0$ geben kann.

Im nächsten Schritt wird nun zwischen dem Verhalten der Funktion bei $\rho\to 0$ und $\rho\to\infty$ interpoliert:

$$g(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\kappa\rho} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \rho^{\nu} = e^{-\kappa\rho} \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \rho^{l+1+\nu}, \qquad \kappa = \sqrt{-\varepsilon}.$$

Durch zweifaches Ableiten dieser Funktion und anschließendes Einsetzen in die Eigenwertgleichung erhält man durch Koeffizientenvergleich die Relation

$$\frac{c_{\nu+1}}{c_{\nu}} = \frac{2[\kappa(l+1+\nu)-1]}{(l+2+\nu)(l+1+\nu)-l(l+1)}, \qquad \nu \ge 0,$$

aus der die Koeffizienten der Potenzreihe iterativ bestimmt werden können. Man kann sich nun davon überzeugen, dass die Reihe abbrechen muss, damit die erhaltene Lösung im Unendlichen abfällt. Um dies zu sehen, nehmen wir das Gegenteil an, nämlich dass die Reihe nicht abbricht. In diesem Fall hätte man für großes ν

$$\frac{c_{\nu+1}}{c_{\nu}} \simeq \frac{2\kappa}{\nu}$$

und somit

$$c_{\nu} \sim \frac{(2\kappa)^{\nu}}{\nu!},$$

was zur Folge hätte, dass

$$\sum_{\nu} c_{\nu} \rho^{\nu} \sim e^{2\kappa\rho}$$

und

$$g(\rho) \sim \rho^{l+1} e^{\kappa \rho}$$

nicht normierbar wäre. Die Reihe muss also tatsächlich endlich sein, um eine normierbare Lösung zu erhalten.

Es sei nun n_0 jener Index, für den

$$c_{n_0} \neq 0$$
, aber $c_{n_0+1} = 0$

gilt. Das bedeutet also, dass

$$\kappa(l+n_0+1)=1$$

gelten muss. Das heißt, bei vorgegebenem l und n_0 ($n_0 = 0, 1, 2, ...$) gibt es genau dann eine normierbare Lösung, falls

$$\varepsilon = -\kappa^2 = -\frac{1}{(l+1+n_0)^2}$$

gewählt wird. n_0 ist die **radiale Quantenzahl**, sie gibt die Anzahl der Nullstellen der Funktion $g(\rho)$ im Gebiet $0 < \rho < \infty$ an. Die Größe $n = l + 1 + n_0$ bezeichnet man als **Hauptquantenzahl**. Ausgedrückt durch die Hauptquantenzahl sind die möglichen Werte von ε

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2}, \qquad n = 1, 2, \dots,$$

die Energieeigenwerte sind daher

$$E_n = \frac{me^4}{2\hbar^2} \varepsilon_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Bei vorgegebenem $n \text{ sind } l = 0, 1, \dots n - 1$ erlaubt. Für jedes n gibt es daher

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Zustände mit gleicher Energie E_n . Bei Berücksichtigung des Spins des Elektrons ist die Entartung $2n^2$ -fach.

Die Energieeigenzustände des Wasserstoffatoms werden oft durch die Hauptquantenzahl n und einen nachgestellten **Buchstaben** für l gekennzeichnet. Die Übersetzungstabelle für diese aus der Spektroskopie stammende Notation lautet:

| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| Symbol | s | p | d | f | g | h |

In Abbildung 7.1 sind die Energieeigenzustände der tiefsten gebundenen Zustände in dieser Notation dargestellt.

7.5 Explizite Form der Energieeigenfunktionen

Mit Hilfe der reskalierten Energieeigenfunktionen

$$g_{nl}(\rho) = e^{-\rho/n} \sum_{\nu=0}^{n-l-1} c_{\nu}^{(nl)} \rho^{l+1+\nu},$$

$$\frac{c_{\nu+1}^{(nl)}}{c_{\nu}^{(nl)}} = \frac{2[(l+1+\nu)/n-1]}{(l+2+\nu)(l+1+\nu)-l(l+1)}, \qquad \int_{0}^{\infty} d\rho |g_{nl}(\rho)|^{2} = 1$$



Abbildung 7.1: Niedrigste Energieniveaus des Wasserstoffatoms. Die eingeklammerte Zahl gibt den Entartungsgrad ohne Berücksichtigung des Spins des Elektrons an.

erhält man

$$u_{nl}(r) = \frac{g_{nl}(r/a)}{\sqrt{a}r}, \quad \phi_{nlm}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | nlm \rangle = u_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Aufgabe: Verifizieren Sie die folgenden Ergebnisse:

1s
$$u_{1s}(r) = \frac{2}{a^{3/2}} e^{-r/a},$$

2s $u_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{a^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a},$

$$2p \qquad u_{2p}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a},$$

$$3s \qquad u_{3s}(r) = \sqrt{\frac{4}{27}} \frac{1}{a^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}\right) e^{-r/3a}$$

$$3p \qquad u_{3p}(r) = \sqrt{\frac{32}{2187}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} \left(1 - \frac{r}{6a}\right) e^{-r/3a}$$

$$3d \qquad u_{3d}(r) = \sqrt{\frac{8}{98415} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r^2}{a^2}} e^{-r/3a}$$

Die Ermittlung der vollständigen Wellenfunktion (inkl. winkelabhängigem Teil) wird für die 2*p*-Zustände illustriert:

$$\begin{split} \phi_{2pm}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | 2pm \rangle = u_{2p}(r) Y_{1m}(\theta, \varphi), \qquad m = 1, 0, -1, \\ \phi_{2p1}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | 2p1 \rangle = u_{2p}(r) Y_{11}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \phi_{2p0}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | 2p0 \rangle = u_{2p}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \underbrace{\cos \theta}_{x_3/r}, \\ \phi_{2p-1}(\vec{x}) &= \langle \vec{x} | 2p-1 \rangle = u_{2p}(r) Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin \theta e^{-i\varphi}. \end{split}$$

Bemerkung: In der Chemie werden häufig die Linearkombinationen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\phi_{2p1}(\vec{x}) + \phi_{2p-1}(\vec{x}) \right] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \underbrace{\sin\theta\cos\varphi}_{x_1/r}$$

 $(p_x$ -Orbital) und

$$-\frac{1}{\sqrt{2}i}\left[\phi_{2p1}(\vec{x}) + \phi_{2p-1}(\vec{x})\right] = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{1}{a^{3/2}} \frac{r}{a} e^{-r/2a} \underbrace{\sin\theta\sin\varphi}_{x_2/r}$$

 $(p_y$ -Orbital) verwendet.

7.6 Spin des Elektrons

Bis jetzt wurde der Spin des Elektrons im H-Atom nicht berücksichtigt, da er im Hamiltonoperator nicht auftritt. Nimmt man den Operator S_3 (mit den Eigenwerten $\pm \hbar/2$) hinzu, so bilden H, \vec{L}^2, L_3, S_3 einen vollständigen Satz miteinander kommutierender Observablen und die Bindungszustände des H-Atoms lassen sich daher durch die Angabe der entsprechenden Eigenwerte charakterisieren:

$$|n \, l \, m \, \sigma\rangle, \qquad \sigma = \pm 1/2,$$

$$H|n \, l \, m \, \sigma\rangle = E_n |n \, l \, m \, \sigma\rangle,$$

$$\vec{L}^2 |n \, l \, m \, \sigma\rangle = \hbar^2 l (l+1) |n \, l \, m \, \sigma\rangle,$$

$$L_3 |n \, l \, m \, \sigma\rangle = \hbar m |n \, l \, m \, \sigma\rangle,$$

$$S_3 |n \, l \, m \, \sigma\rangle = \hbar \sigma |n \, l \, m \, \sigma\rangle.$$

Der **Gesamtdrehimpuls** \vec{J} des Elektrons setzt sich aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spindrehimpuls \vec{S} zusammen,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Wegen der Vertauschungsrelationen

$$[L_k, L_l] = i\hbar\epsilon_{klm}L_m, \quad [S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m, \quad [L_k, S_l] = 0$$

erfüllen auch die Komponenten von \vec{J} die Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[J_k, J_l] = i\hbar\epsilon_{klm}J_m$$

Räumliche Drehungen werden durch die unitären Operatoren

$$e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{J}/\hbar} = e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{L}/\hbar}e^{-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar}$$

beschrieben.

Wählt man als vollständigen Satz miteinander kommutierender Operatoren den Ortsoperator \vec{X} und die dritte Komponente des Spinoperators S_3 mit dem Basissystem $|\vec{x}, \sigma\rangle$,

$$\vec{X}|\vec{x},\sigma\rangle = \vec{x}|\vec{x},\sigma\rangle, \quad S_3|\vec{x},\sigma\rangle = \hbar\sigma|\vec{x},\sigma\rangle,$$

so erhält man durch Projektion eines beliebigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ auf diese Basis,

$$\langle \vec{x}, \sigma | \psi \rangle = \psi_{\sigma}(\vec{x}),$$

eine $\mathbf{zweikomponentige}$ Wellenfunktion

$$\begin{pmatrix} \psi_{+1/2}(\vec{x}) \\ \psi_{-1/2}(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

mit der Normierungsbedingung

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \sum_{\sigma=\pm 1/2} |\psi_{\sigma}(\vec{x})|^2 = 1.$$

In dieser Darstellung schreibt man die räumliche Drehung eines Zustands in der Form

$$\begin{aligned} \langle \vec{x}, \sigma | e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{L}/\hbar} e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{S}/\hbar} | \psi \rangle &= \left(e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}/2} \right)_{\sigma\sigma'} \langle R(\vec{\alpha})^{-1} \vec{x}, \sigma' | \psi \rangle \\ &= \left(e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}/2} \right)_{\sigma\sigma'} \psi_{\sigma'}(R(\vec{\alpha})^{-1} \vec{x}), \end{aligned}$$

während die Bindungszustände des Wasserstoffatoms durch

$$\langle \vec{x}, \sigma | n \, l \, m \, \sigma' \rangle = u_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta_{\sigma\sigma'}$$

beschrieben werden.

Kapitel 8

Addition von Drehimpulsen

Das physikalische Problem der Addition von Drehimpulsen wird durch die Zerlegung des Produkts der entsprechenden Darstellungen der SU(2) in die darin enthaltenen irreduziblen Darstellungen gelöst.

8.1 Spinaddition

Die Komponenten des Gesamtspinoperator $\vec{S} = \vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)}$ von zwei Systemen mit Spin 1/2 erfüllen wegen

$$[S_k^{(1)}, S_l^{(1)}] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m^{(1)}, \quad [S_k^{(2)}, S_l^{(2)}] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m^{(2)}, \quad [S_k^{(1)}, S_l^{(2)}] = 0$$

ebenfalls die Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m.$$

Die Vektoren¹

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$$

bilden eine Basis für den Darstellungsraum der Drehungen

$$\exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}/\hbar) = \exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}^{(1)}/\hbar)\exp(-i\vec{\alpha}\cdot\vec{S}^{(2)}/\hbar).$$

Wir wollen nun die drehinvarianten irreduziblen Unterräume dieses Darstellungsraumes finden. Anders ausgedrückt, suchen wir gemeinsame Eigenvektoren von \vec{S}^2 und S_3 ,

$$\vec{S}^2|s,m\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s,m\rangle, \quad S_3|s,m\rangle = \hbar m|s,m\rangle,$$

¹Der erste Pfeil bezieht sich auf das System (1) und der zweite auf das System (2).

wobei

$$\begin{split} \vec{S}^{\,2} &= \vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)} \cdot \vec{S}^{(2)} + 2 \, \vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(2)} \\ &= \frac{3}{2} \hbar^2 \mathbb{1} + S^{(1)}_+ S^{(2)}_- + S^{(1)}_- S^{(2)}_+ + 2 S^{(1)}_3 S^{(2)}_3. \end{split}$$

Die antisymmetrische Kombination

 $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$

spannt einen eindimensionalen drehinvarianten Unterraum auf, ebenso kommt man durch Drehungen nicht aus dem dazu orthogonalen, aus den **symmetrischen** Kombinationen

 $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$

gebildeten dreidimensionalen Teilraum heraus.

Wir finden

$$\vec{S}^{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0, \qquad S_{3}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0,$$

folglich ist

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

ein Zustand mit Spin s = 0.

Analog finden wir

$$\begin{split} \vec{S}^{2}|\uparrow\uparrow\rangle &= 2\hbar^{2}|\uparrow\uparrow\rangle, \qquad S_{3}|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar|\uparrow\uparrow\rangle, \\ \vec{S}^{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &= 2\hbar^{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \qquad S_{3}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 0, \\ \vec{S}^{2}|\downarrow\downarrow\rangle &= 2\hbar^{2}|\downarrow\downarrow\rangle, \qquad S_{3}|\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar|\downarrow\downarrow\rangle, \end{split}$$

woraus folgt, dass die Vektoren

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Zustände mit Spin s = 1 beschreiben.

Der Darstellungsraum eines Systems, das sich aus zwei Teilsystemen mit Spin 1/2 zusammensetzt, zerfällt also in zwei drehinvariante irreduzible Unterräume: einen eindimensionalen mit Spin 0 (Singlett) und einen dreidimensionalen mit Spin 1 (Triplett).

130

8.2 Clebsch-Gordan-Zerlegung

Im **allgemeinen** Fall betrachtet man zwei irreduzible² Darstellungen $D^{(j_a)}$ (a = 1, 2) der SU(2) auf den $(2j_a + 1)$ -dimensionalen Darstellungsräumen $\mathcal{H}^{(a)}$ mit Drehimpulsoperatoren $\vec{J}^{(a)}$. Dadurch wird eine (i. A. reduzible) Darstellung der SU(2) auf dem **Tensorprodukt** $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ der beiden Darstellungsräume induziert. Das Tensorprodukt $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ wird erzeugt von allen Vektoren der Form

$$|\varphi^{(1)}\rangle \otimes |\varphi^{(2)}\rangle, \qquad |\varphi^{(a)}\rangle \in \mathcal{H}^{(a)}.$$

Wählt man als Basis von $\mathcal{H}^{(a)}$ die Eigenvektoren von $J_3^{(a)}$,

 $|j_a, m_a\rangle$,

so bilden die Tensorprodukte

$$|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$$

eine Basis von $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$. Man schreibt dafür oft auch

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle.$$

Bemerkung: dim $(\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}) = \dim \mathcal{H}^{(1)} \cdot \dim \mathcal{H}^{(2)} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1).$

Das Tensorprodukt zweier linearer Operatoren $A^{(a)}: \mathcal{H}^{(a)} \to \mathcal{H}^{(a)}$ (a = 1, 2) ist definiert durch

$$\left(A^{(1)}\otimes A^{(2)}\right)\left(|\varphi^{(1)}\rangle\otimes|\varphi^{(2)}\rangle\right)=A^{(1)}|\varphi^{(1)}\rangle\otimes A^{(2)}|\varphi^{(2)}\rangle.$$

Das Produkt $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ der beiden irreduziblen Darstellungen $D^{(j_a)}$ (a = 1, 2) ist definiert durch das Tensorprodukt der Darstellungsoperatoren

$$D^{(j_1)}(U(\vec{\alpha})) \otimes D^{(j_2)}(U(\vec{\alpha})) = e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{J}^{(1)}/\hbar} \otimes e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{J}^{(2)}/\hbar}, \qquad U(\vec{\alpha}) = e^{-i\vec{\alpha} \cdot \vec{\sigma}/2} \in \mathrm{SU}(2),$$

mit den Drehimpulsoperatoren

$$\vec{J} = \vec{J}^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)} + \mathbb{1}^{(1)} \otimes \vec{J}^{(2)}.$$

Bemerkung: Wir werden im Folgenden oft die Schreibweise

$$\vec{J}^{(1)} \equiv \vec{J}^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)}, \quad \vec{J}^{(2)} \equiv \mathbb{1}^{(1)} \otimes \vec{J}^{(2)}, \quad [J_k^{(1)}, J_l^{(2)}] = 0$$

verwenden.

²Der Fall reduzibler Darstellungen lässt sich auf den hier diskutierten Fall zurückführen.

 $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ ist i. A. reduzibel und es stellt sich das Problem der Zerlegung in die darin enthaltenen irreduziblen Darstellungen. In dem in Abschnitt 8.1 diskutierten Beispiel mit $j_1 = j_2 = 1/2$ hatten wir

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)}.$$

Allgemein gilt die Clebsch-Gordan-Zerlegung (Clebsch-Gordan-Reihe)

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = D^{(j_1+j_2)} \oplus D^{(j_1+j_2-1)} \oplus \ldots \oplus D^{(|j_1-j_2|)}$$

der Produktdarstellung in ihre irreduziblen Bestandteile.

Aufgabe: Überprüfen Sie, dass tatsächlich

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

gilt.

8.3 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen der Basis

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle, \quad m_a = -j_a, -j_a + 1, \dots, +j_a$$

der gemeinsamen Eigenvektoren von $\vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(1)}, J_3^{(1)}, \vec{J}^{(2)} \cdot \vec{J}^{(2)}, J_3^{(2)}$ und der Basis

$$|j,m\rangle, \quad j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|, \quad m = -j, -j + 1, \dots, j_n$$

von gemeinsamen Eigenvektoren von \vec{J}^2 und J_3 herstellen:

$$|j,m\rangle = \sum_{m_1+m_2=m} |j_1,m_1;j_2,m_2\rangle \langle j_1,m_1;j_2,m_2|j,m\rangle,$$

$$|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} |j, m_1+m_2\rangle \langle j, m_1+m_2|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle.$$

In den letzten beiden Formeln wurde verwendet, dass $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle$ verschwindet, falls $m_1 + m_2 \neq m$ ist, denn einerseits gilt

$$J_3|j,m\rangle = \hbar m|j,m\rangle$$

und andererseits

$$\underbrace{\left(J_3^{(1)} + J_3^{(2)}\right)}_{J_3} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = \hbar(m_1 + m_2) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$$

Die reell wählbaren Skalarprodukte $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m \rangle$ heißen **Clebsch-Gordan-Koeffizienten**. Zu ihrer Berechnung beginnt man mit den größten Werten $j = j_1 + j_2$, $m = j_1 + j_2$,

$$\Rightarrow |j_1+j_2,j_1+j_2\rangle = |j_1,j_1;j_2,j_2\rangle.$$

Im nächsten Schritt wendet man

$$J_{-}|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j,m-1\rangle, \qquad J_{-} = J_{-}^{(1)} + J_{-}^{(2)}$$

auf diesen Vektor an:

$$J_{-}|j_{1} + j_{2}, j_{1} + j_{2}\rangle = \hbar \sqrt{2(j_{1} + j_{2})}|j_{1} + j_{2}, j_{1} + j_{2} - 1\rangle$$

$$\underbrace{\left(J_{-}^{(1)} + J_{-}^{(2)}\right)}_{J_{-}}|j_{1}, j_{1}; j_{2}, j_{2}\rangle = \hbar \sqrt{2j_{1}}|j_{1}, j_{1} - 1; j_{2}, j_{2}\rangle + \hbar \sqrt{2j_{2}}|j_{1}, j_{1}; j_{2}, j_{2} - 1\rangle$$

$$\Rightarrow |j_{1} + j_{2}, j_{1} + j_{2} - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_{1}}{j_{1} + j_{2}}}|j_{1}, j_{1} - 1; j_{2}, j_{2}\rangle + \sqrt{\frac{j_{2}}{j_{1} + j_{2}}}|j_{1}, j_{1}; j_{2}, j_{2} - 1\rangle,$$

wodurch bereits zwei Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmt sind:

$$\langle j_1, j_1 - 1; j_2, j_2 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 \rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}},$$

 $\langle j_1, j_1; j_2, j_2 - 1 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1 \rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}.$

Der Operator J_{-} wird nun weiter angewendet, bis man schließlich bei

$$|j_1+j_2,-(j_1+j_2)\rangle$$

angelangt ist und der Darstellungsraum der irreduziblen Darstellung $D^{(j_1+j_2)}$ vollständig konstruiert ist. Ebenso erhält man auf diese Weise alle Clebsch-Gordan-Koeffizienten vom Typ

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1 + j_2, m \rangle, \qquad m = j_1 + j_2, \dots, -(j_1 + j_2).$$

Um in den Darstellungsraum von $D^{(j_1+j_2-1)}$ zu gelangen, bemerkt man, dass der Vektor $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ eine Linearkombination von $|j_1, j_1 - 1; j_2, j_2\rangle$ und $|j_1, j_1; j_2, j_2 - 1\rangle$ sein muss, die auf $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ normal steht:

$$\Rightarrow |j_1+j_2-1, j_1+j_2-1\rangle = \sqrt{\frac{j_2}{j_1+j_2}} |j_1, j_1-1; j_2, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1+j_2}} |j_1, j_1; j_2, j_2-1\rangle$$

Durch wiederholte Anwendung von J_{-} auf $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ gelangt man schleßlich zu $|j_1 + j_2 - 1, -(j_1 + j_2 - 1)\rangle$, wodurch der Darstellungsraum von $D^{(j_1+j_2-1)}$ und die dazugehörigen Clebsch-Gordan-Koeffizienten gewonnen werden.

Dieses Verfahren wird nun weiter fortgesetzt, bis man schließlich alle drehinvarianten irreduziblen Unterräume von $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ erhalten hat.

Bemerkung: Tabellen einiger Clebsch-Gordan-Koeffizienten finden Sie auf der Internetseite pdg.lbl.gov \rightarrow Reviews \rightarrow Mathematical Tools \rightarrow Clebsch-Gordan coeff., ...

Aufgabe: Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ eines Teilchens mit Spin *s* setzt sich aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spindrehimpuls \vec{S} zusammen. Bei gegebenem Bahndrehimpuls *l* kommen daher für den Gesamtdrehimpuls *j* die Werte

$$j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$$

in Frage. Berechnen Sie für l = 1 und s = 1/2 alle in den Produkten

$$|l,m\rangle \otimes |1/2,\sigma\rangle \equiv |l,m;s,\sigma\rangle$$

vorkommenden Zustände $|j, j_3\rangle$.

8.4 Relativistische Korrekturen beim H-Atom

Als physikalisch relevantes Anwendungsbeispiel der Drehimpulsaddition werden die relativistischen Korrekturen zu den Energieniveaus des Wasserstoffatoms behandelt.

In der nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms tritt der Spindrehimpulsoperator \vec{S} im Hamiltonoperator nicht auf. Daher sind in diesem Fall \vec{L} und \vec{S} separat erhalten.

Bei der Behandlung des H-Atoms mit der relativistischen Diracgleichung ist aber tatsächlich nur $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ erhalten, und die Energieeigenzustände sind keine

Eigenzustände zu \vec{L}^2 und \vec{S}^2 . Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Energieniveaus des H-Atoms von der Hauptquantenzahl n und der Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses abhängen:

$$E_{nj} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{(n-\delta_j)^2}}} \quad \text{mit} \quad \delta_j = j + \frac{1}{2} - \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2}.$$

Entwickelt man diesen Ausdruck nach der Feinstrukturkonstante α , erhält man

$$E_{nj} = mc^2 - \frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{mc^2\alpha^4}{n^3(2j+1)} + \frac{3}{8}\frac{mc^2\alpha^4}{n^4} + \mathcal{O}(\alpha^6).$$

Die Kleinheit der relativistischen Korrekturen (Feinstruktur) ist bedingt durch den Faktor α^4 , während die mit der Schrödingergleichung berechneten Energieniveaus den Faktor α^2 haben.

Betrachten wir den Fall n = 2 etwas genauer. Die möglichen Quantenzahlen des Bahndrehimpulses sind l = 0 und 1. Man kann daher gemäß den Clebsch-Gordan-Zerlegungen

$$D^{(0)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1/2)}$$
 und $D^{(1)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(3/2)} \oplus D^{(1/2)}$

die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j = 1/2 auf zwei Arten durch Addition von Bahn- und Spinddrehimpuls erreichen, während j = 3/2 nur mit l = 1 erzielt werden kann. Die Verallgemeinerung auf beliebige Hauptquantenzahl n ist evident: Das höchste j = n - 1/2 lässt sich nur auf eine Weise aus l = n - 1 bekommen, während es für $j = 1/2, \ldots, n - 3/2$ jeweils zwei Möglichkeiten gibt. Somit sind die Entartungsgrade e_j von E_{nj} gegeben durch

$$e_j = \begin{cases} 2(2j+1) & \text{für } j = 1/2, 3/2, \dots, n-3/2, \\ (2j+1) & \text{für } j = n-1/2. \end{cases}$$

Summiert man bei gegebener Hauptquantenzahl über die alle Entartungsgrade, erhält man

$$\sum_{j=1/2}^{n-1/2} e_j = 2n^2,$$

was natürlich identisch mit dem Ergebnis im nichtrelativistischen Fall ist.

Tatsächlich liefert die Diractheorie, dass bei gegebenem n, j = 1/2, ..., n - 3/2und m = j, j - 1, ..., -j (Quantenzahl von J_3) die beiden Zustände eine Superposition von l = j - 1/2 und l = j + 1/2 sind, wobei bei einem Zustand l = j - 1/2 und beim anderen j = l + 1/2 dominiert. So kann man selbst im relativistischen Fall *cum grano salis* von einem Bahndrehimpuls der Energieeigenfunktionen sprechen und z.B. die zur Hauptquantenzahl n = 2 gehörenden Zustände mit $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ bezeichnen, wobei die ersten zwei mit j = 1/2 nach der Diractheorie dieselbe Energie haben.

Die zweifache Entartung eines durch (n, j, m) charakterisierten Zustands $(j \neq n - 1/2)$ ist eine Spezialität des 1/r-Potentials. Allerdings wird diese Entartung aufgehoben, wenn man Korrekturen der Quantenelektrodynamik zu den Energieniveaus des H-Atoms berücksichtigt. Diese Korrektur, die zur Aufspaltung der Energieniveaus $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ führt, heißt Lamb-Verschiebung³ und ist proportional zu $\alpha^5 \ln \alpha$.

Zur Erinnerung: Die Entartung der Zustände mit verschiedener Quantenzahl m ist eine Folge der Drehimpulserhaltung und trifft für jedes Potential V(r) zu.

³W.E. Lamb, R.C. Retherford, Phys. Rev. 72 (1947) 241.
Zeitunabhängige Störungstheorie

Die Anzahl der physikalisch relevanten, exakt lösbaren Energieeigenwertprobleme in der Quantenmechanik beschränkt sich auf einige wenige Fälle. Im Allgemeinen ist man daher auf Näherungsmethoden angewiesen. Unterscheidet sich ein Hamiltonoperator "nur wenig" von einem mit exakt lösbarem Eigenwertproblem, dann kommen die Methoden der zeitunabhängigen Störungstheorie zum Einsatz.

9.1 Störungsreihe

Die Problemstellung ist die Folgende. Angenommen, wir kennen das vollständige diskrete Spektrum eines Hamiltonoperators H_0 und die dazugehörigen Eigenfunktionen, aber der vollständige Hamiltonoperator H besteht aus H_0 plus einer Störung, die wir als klein auffassen dürfen. Wie ändern sich dann Eigenwerte und Eigenfunktionen von H_0 unter der Störung?

Der totale Hamiltonoperator habe also zwei Terme,

$$H = H_0 + \lambda H_1,$$

wobei wir nach λ entwickeln werden. Die Eigenwerte und Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators seien exakt bekannt:

$$H_0\phi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\phi_n^{(0)}.$$

Wir gehen vorübergehend von der Diracnotation ab und verwenden die mathematische Notation. Die Eigenzustände des totalen Hamiltonoperators erfüllen

$$(H_0 + \lambda H_1) \phi_n(\lambda) = E_n(\lambda) \phi_n(\lambda).$$

Wir nehmen an, dass wir die Entwicklung

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots,$$

$$\phi(\lambda) = \phi_n^{(0)} + \lambda \phi_n^{(1)} + \lambda^2 \phi_n^{(2)} + \cdots$$

nach Potenzen von λ machen dürfen. Dabei haben wir implizit angenommen, dass die Eigenwerte $E_n^{(0)}$ nicht entartet sind. Der Fall der Entartung wird später diskutiert. Nach Anwendung der Eigenwertgleichung erhalten wir durch einen Koeffizientenvergleich ein System von Gleichungen:

$$\lambda^{0}: (H_{0} - E_{n}^{(0)}) \phi_{n}^{(0)} = 0,$$

$$\lambda^{1}: (H_{0} - E_{n}^{(0)}) \phi_{n}^{(1)} = (E_{n}^{(1)} - H_{1}) \phi_{n}^{(0)},$$

$$\lambda^{2}: (H_{0} - E_{n}^{(0)}) \phi_{n}^{(2)} = (E_{n}^{(1)} - H_{1}) \phi_{n}^{(1)} + E_{n}^{(2)} \phi_{n}^{(0)}$$

usw. Die allgemeine Relation für λ^k $(k \ge 2)$ lautet

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \phi_n^{(k)} = (E_n^{(1)} - H_1) \phi_n^{(k-1)} + E_n^{(2)} \phi_n^{(k-2)} + \dots + E_n^{(k)} \phi_n^{(0)}.$$

Es ist zweckmäßig, die Normierung

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm}$$

festzusetzen. Weiters kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Orthogonalitätsrelationen

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(k)} \rangle = 0 \quad \forall \ k = 1, 2, \dots$$

annehmen. Wir halten fest, dass wir mit diesen Annahmen von der üblichen Normierung $\|\phi_n(\lambda)\| = 1$ der Wellenfunktion abgehen; zur Ordnung λ^2 wird $\phi_n(\lambda)$ im Allgemeinen nicht auf eins normiert sein. Für die Berechnung der Energieeigenwerte ist das natürlich irrelevant, muss aber bei der Berechnung von Erwartungswerten zur Ordnung λ^2 und in höherer Ordnung berücksichtigt werden.

Die erste Relation des Gleichungssystems liefert nichts Neues. Projizieren wir die zweite Gleichung auf $\phi_n^{(0)}$, bekommen wir das überaus wichtige Resultat

$$E_n^{(1)} = \langle n | H_1 | n \rangle.$$

Hier haben wir als Abkürzung $|n\rangle$ statt $|\phi_n^{(0)}\rangle$ geschrieben. Projizieren wir die zweite Gleichung auf $\phi_m^{(0)}$ mit $m \neq n$, lässt sich $\phi_n^{(1)}$ berechnen:

$$\phi_n^{(1)} = -\sum_{m \neq n} \frac{|m\rangle \langle m|H_1|n\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}.$$

Auf die hier beschriebene Art kann man im Prinzip jede beliebige Ordnung ausrechnen. Wir führen hier noch die zweite Ordnung der Energieeigenwerte an:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|H_1|n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

9.2. ZEEMAN-EFFEKT

Zum Abschluss besprechen wir den Fall von entarteten Energieeigenwerten $E_n^{(0)}$. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die ersten r Werte entartet sind:

$$E_1^{(0)} = \dots = E_r^{(0)}.$$

Da im Gleichungssystem schon definitive Werte $E_n^{(1)}$ für die Korrekturen zu $E^{(0)}$ angenommen sind, aber die ungestörten Wellenfunktionen im *r*-dimensionalen Raum der Zustände $\phi_n^{(0)}$ (n = 1, ..., r) noch frei wählbar sind, machen wir den Ansatz

$$\phi'_{n} = \sum_{p=1}^{r} U_{pn} \phi_{p}^{(0)}$$
 für $n = 1, \dots, r$

mit einer unitären $r \times r$ -Matrix U. Ersetzt man in der zweiten Gleichung des Gleichungssystems $\phi_n^{(0)}$ durch die ϕ'_n und projiziert man auf die Zustände ϕ'_m $(m, n = 1, \ldots, r)$, erhält man das Ergebnis

$$U_{pm}^* \langle p | H_1 | q \rangle U_{qn} = E_n^{(1)} \delta_{mn}$$

Mit anderen Worten, definiert man eine $r \times r$ -Matrix \tilde{H}_1 durch

$$\langle p|H_1|q\rangle \equiv \left(\tilde{H}_1\right)_{pq},$$

so wird diese Matrix von U diagonalisiert:

$$U^{\dagger}\tilde{H}_1U = \operatorname{diag}\left(E_1^{(1)}, \dots, E_r^{(1)}\right).$$

Somit haben wir auch im Fall der Entartung eine einfache Vorschrift zur Ermittlung der Korrekturen erster Ordnung zu den Energieeigenwerten erhalten.

9.2 Zeeman-Effekt

Die Auspaltung der Energieniveaus eines Atoms in einem äußeren Magnetfeld wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Seine theoretische Behandlung dient hier zur Illustration störungstheoretischer Methoden.

Die Aufspaltung der Energieniveaus eines Atoms im Magnetfeld und die entsprechende Aufspaltung der Spektrallinien heißt nach ihrem Entdecker Zeeman-Effekt. Durch Einschalten des Magnetfeldes wird die Rotationssymmetrie eines Potentials V(r) gestört und Zustände mit verschiedener Quantenzahl m des Drehimpulsoperators J_3 spalten energetisch auf.

Wir gehen davon aus, dass wir einen gebundenen Zustand mit einer Anzahl von Elektronen haben, also ein Atom oder Ion. Die entsprechenden Drehimpulsoperatoren sind

$$\vec{L} = \sum_{a} \vec{L}_{a}, \quad \vec{S} = \sum_{a} \vec{S}_{a}, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S},$$

wobei über die Anzahl der Elektronen summiert wird. Wir wissen, dass mit dem Bahndrehimpuls ein magnetisches Moment $-\mu_B \vec{L}/\hbar$ verknüpft ist, mit dem Spindrehimpuls jedoch ein doppelt so großes, nämlich $-2\mu_B \vec{S}/\hbar$, wobei die Größe μ_B das Bohrsche Magneton des Elektrons ist. Beim Spindrehimpuls vernachlässigen wir die kleine Korrektur zum Faktor 2, die von der Quantenelektrodynamik stammt. Der für den Zeeman-Effekt relevante Hamiltonoperator ist also gegeben durch

$$H_{\rm mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B},$$

wobe
i \vec{B} das äußere Magnetfeld ist und der Operator des magnetischen Moments,
 $\vec{\mu},$ gegeben ist durch

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\vec{L} + 2 \vec{S} \right).$$

Um den Zeeman-Effekt berechnen zu können, müssen wir noch eine Annahme über den gebundenen Zustand machen. Bei Atomen mit nicht zu großer Ordnungszahl tritt eine Spin-Bahn-Wechselwirkung auf, deren Hamiltonoperator proportional zum Skalarprodukt $\vec{S} \cdot \vec{L}$ ist, wobei \vec{S} und \vec{L} die obigen totalen Spinbzw. Bahndrehimpulse sind (Russell-Saunders-Kopplung). In dieser Näherung hat die räumliche Wellenfunktion der Elektronen eine wohldefinierte Bahndrehimpulsquantenzahl l und ihre Spins bilden einen Zustand mit wohldefinierter Spindrehimpulsquantenzahl s; der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung führt dann zu einem Zustand aus $D^{(l)} \otimes D^{(s)}$ mit einer wohldefinierten Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses. Diese Näherung erlaubt daher, den gebundenen Zustand $|\psi\rangle$ folgendermaßen zu charakterisieren:

$$\begin{split} |\psi\rangle &\equiv |q; lsjm\rangle, \\ \vec{L}^2 |\psi\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |\psi\rangle, \\ \vec{S}^2 |\psi\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |\psi\rangle, \\ \vec{J}^2 |\psi\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |\psi\rangle, \\ J_3 |\psi\rangle &= \hbar m |\psi\rangle. \end{split}$$

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j hat einen Wert aus der Menge $j + s, j + s - 1, \ldots, |l - s|$, und m nimmt einen der Werte $j, j - 1, \ldots, -j$ an. Das Symbol q steht für weitere Größen, die zusammen mit l, s, j und m den Zustand $|\psi\rangle$ vollständig bestimmen.

Nun wenden wir die zeitunabhängige Störungstheorie an. Wir fassen als H_0 den Hamiltonoperator auf, der den gebundenen Zustand $|\psi\rangle$ des Ein- oder Mehrelektronensystems bestimmt, und die Störung λH_1 identifizieren wir mit H_{mag} . Setzen wir $\vec{B} = B\vec{e}_3$, dann spielt das Magnetfeld B die Rolle von λ . Bezüglich H_0 haben die Zustände $|\psi\rangle = |q; lsjm\rangle$ mit verschiedenem m dieselbe Energie, es liegt also eine (2j+1)-fache Entartung vor. Freundlicherweise wird sich herausstellen, dass

$$\langle q; lsjm | H_{\rm mag} | q; lsjm' \rangle \propto \delta_{mm'}$$

erfüllt ist. Daher ist die Verschiebung der Energieniveaus einfach durch

$$\Delta E(q; lsjm) = \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \psi | \left(\vec{L} + 2\vec{S} \right) | \psi \rangle \cdot \vec{B}$$

gegeben.

Die Formel für $\Delta E(q; lsjm)$ zeigt die zu überwindende Schwierigkeit bei der Berechnung des Zeeman-Effekts auf. Es tritt nicht der Erwartungswert von $J_3 = L_3 + S_3$ auf, der einfach $\hbar m$ wäre, sondern der Erwartungswert von $L_3 + 2S_3$. Um diesen zu bestimmen, müssen wir einige mathematische Überlegungen anstellen. Wir beginnen mit dem

Lemma: Es sei A ein hermitischer und B ein beliebiger Operator. Ist $|\phi\rangle$ ein Eigenzustand zu A, dann gilt $\langle \phi | [A, B] | \phi \rangle = 0$.

Der triviale Beweis wird dem Leser überlassen. Als Nächstes formulieren wir den

Satz: Es sei \vec{K} ein Vektoroperator, d.h., die Relation $[J_k, K_l] = i\hbar\epsilon_{klm}K_m$ ist erfüllt, und $|\phi\rangle$ ein Eigenzustand zu \vec{J}^2 mit dem Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$. Dann gilt Folgendes:

i) $j = 0 \Rightarrow \langle \phi | \vec{K} | \phi \rangle = \vec{0},$

ii)
$$j \neq 0 \Rightarrow \langle \phi | \vec{K} | \phi \rangle = \frac{1}{\hbar^2 j (j+1)} \langle \phi | \vec{J} (\vec{J} \cdot \vec{K}) | \phi \rangle.$$

Beweis: Der erste Teil des Satzes wird folgendermaßen bewiesen. Aus j = 0 folgt $J_k |\phi\rangle = 0$ für k = 1, 2, 3. Aus dem Lemma und der Eigenschaft eines Vektoroperators ergibt sich $\langle \phi | [J_k, K_l] | \phi \rangle = 0 = i\hbar \epsilon_{klm} \langle \phi | K_m | \phi \rangle$, woraus Punkt i) folgt. Den zweiten Teil des Satzes erhält man aus der mühsam nachzurechnenden Kommutatorrelation

$$[\vec{J}^2, \vec{J} \times \vec{K}] = 2i\hbar \left(\vec{J}^2 \vec{K} - \vec{J} (\vec{J} \cdot \vec{K}) \right),$$

wiederum unter Anwendung des Lemmas.

Als Nächstes betrachten wir die Situation

$$\vec{J} = \vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)}$$
 und $\vec{K} = g_1 \vec{J}^{(1)} + g_2 \vec{J}^{(2)}$

wobei $\vec{J}^{(1)}$ und $\vec{J}^{(2)}$ zwei miteinander kommutierende Drehimpulsoperatoren sind. Klarerweise ist somit \vec{J} ein Drehimpulsoperator und jede Linearkombination \vec{K} der beiden Drehimpulsoperatoren mit beliebigen Konstanten g_1, g_2 ein Vektoroperator bezüglich \vec{J} . Weiters sei ein Zustand $|\phi\rangle$ gegeben, der Eigenzustand zum Quadrat aller drei Drehimpulsoperatoren ist:

$$\vec{J}^{2} |\phi\rangle = \hbar^{2} j(j+1) |\phi\rangle, (\vec{J}^{(1)})^{2} |\phi\rangle = \hbar^{2} j_{1}(j_{1}+1) |\phi\rangle, (\vec{J}^{(2)})^{2} |\phi\rangle = \hbar^{2} j_{2}(j_{2}+1) |\phi\rangle.$$

Unter diesen Voraussetzungen stellt sich heraus, dass $|\phi\rangle$ ein Eigenzustand zu $\vec{J} \cdot \vec{K}$ ist, da man diesen Operator folgendermaßen darstellen kann:

$$\vec{J} \cdot \vec{K} = \left(\vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)}\right) \cdot \left(g_1 \vec{J}^{(1)} + g_2 \vec{J}^{(2)}\right) = g_1(\vec{J}^{(1)})^2 + g_2(\vec{J}^{(2)})^2 + (g_1 + g_2)\vec{J}^{(1)} \cdot \vec{J}^{(2)} = g_1(\vec{J}^{(1)})^2 + g_2(\vec{J}^{(2)})^2 + \frac{1}{2}(g_1 + g_2)\left(\vec{J}^2 - (\vec{J}^{(1)})^2 - (\vec{J}^{(2)})^2\right) = \frac{1}{2}(g_1 + g_2)\vec{J}^2 + \frac{1}{2}(g_1 - g_2)\left((\vec{J}^{(1)})^2 - (\vec{J}^{(2)})^2\right).$$

Nach den Voraussetzungen an $|\phi\rangle$ erhält man daher das Resultat

$$(\vec{J} \cdot \vec{K}) |\phi\rangle = \hbar^2 \left\{ \frac{1}{2} \left(g_1 + g_2 \right) j(j+1) + \frac{1}{2} \left(g_1 - g_2 \right) \left[j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1) \right] \right\} |\phi\rangle.$$

Nun können wir den Erwartungswert von $L_3 + 2S_3$ berechnen. Wir setzen

 $\vec{J}^{(1)} = \vec{L}, \quad \vec{J}^{(2)} = \vec{S}, \quad g_1 = 1, \quad g_2 = 2$

und erhalten

$$\vec{J} \cdot \left(\vec{L} + 2\vec{S}\right) |\psi\rangle = \hbar^2 \left\{ \frac{3}{2} j(j+1) - \frac{1}{2} l(l+1) + \frac{1}{2} s(s+1) \right\} |\psi\rangle.$$

Für $j \neq 0$ definiert man den sogenannten Landé-Faktor

$$g(lsj) = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

Mit diesem lässt sich der Erwartungswert von $\vec{L} + 2\vec{S}$ schreiben als

$$\langle \psi | \vec{L} + 2\vec{S} | \psi \rangle = \frac{1}{\hbar^2 j(j+1)} \langle \psi | \vec{J} \left(\vec{J} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \right) | \psi \rangle = g(lsj) \langle \psi | \vec{J} | \psi \rangle.$$

Schließlich erhalten wir das gewünschte Resultat für den Zeeman-Effekt:

$$\Delta E(q; lsjm) = \mu_B B g(lsj) m.$$

Für j = 0 findet keine Aufspaltung statt.

Der Landé-Faktor spiegelt die beiden Summanden des Operators $\vec{\mu}$ wider. Addieren sich die Spins zu s = 0, muss j = l sein und wir erhalten g = 1. Addiert sich andrerseits der Bahndrehimpuls zu l = 0, dann gilt j = s und wir erhalten g = 2. Als Beispiel diskutieren wir die gelbe Linie des Na-Atoms (D-Linie). Diese besteht eigentlich aus zwei Linien:

$$\begin{array}{ll} {\rm D}_1: & 3p_{1/2} \to 3s_{1/2} & (\lambda=589.5924\,{\rm nm}), \\ {\rm D}_2: & 3p_{3/2} \to 3s_{1/2} & (\lambda=588.9950\,{\rm nm}). \end{array}$$

Die beiden Übergänge finden innerhalb derselben Hauptquantenzahl n = 3 statt, da bei den Alkalimetallen - im Gegensatz zum Wasserstoffatom - Zustände mit derselben Hauptquantenzahl und verschiedenem Bahndrehimpuls l verschiedene Energien haben; die Energie steigt mit steigendem l. Obige Notation charakterisiert die Energieniveaus durch nl_j , die tiefergestellte Zahl zeigt also die Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses an. Die für die Aufspaltung der Energieniveaus $3s_{1/2}$, $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ relevanten Landé-Faktoren sind in folgender Tabelle aufgelistet:

| l | s | j | g |
|---|-----|-----|-----|
| 0 | 1/2 | 1/2 | 2 |
| 1 | 1/2 | 1/2 | 2/3 |
| 1 | 1/2 | 3/2 | 4/3 |

Damit lässt die Aufspaltung in 2j + 1 Energieniveaus in leicht berechnen. Qualitativ ergibt sich folgendes Bild:

| $3s_{1/2}$: | Aufspaltung in 2 Niveaus, |
|--------------|---------------------------|
| $3p_{1/2}$: | Aufspaltung in 2 Niveaus, |
| $3p_{3/2}$: | Aufspaltung in 4 Niveaus. |

Betrachten wir die Spektrallinien, so spaltet die D₁-Linie in $2 \times 2 = 4$ Linien auf. Für die D₂-Linie würde man entsprechend $2 \times 4 = 8$ Linien erwarten. Dem ist aber nicht so, weil man zeigen kann, dass für die Übergänge von einem Energieniveau zu einem niedrigeren unter Aussendung eines Photons die **Auswahlregel** $\Delta m =$ $0, \pm 1$ gilt. Nach dieser Regel kann daher der Übergang von m = 3/2 zu m = -1/2nicht stattfinden. Ebenso ist der Übergang von m = -3/2 zu m = 1/2 verboten. Daher spaltet die D₂-Linie nur in 6 Linien auf. Insgesamt erhält man also im Magnetfeld die beachtliche Zahl von 10 Spektrallinien anstatt zwei Linien ohne Magnetfeld.

Abschließend ist anzumerken, dass es auch die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ gibt, was von der D-Linie befolgt wird (Übergang von l = 1 zu l = 0). Diese Auswahlregel ist nicht absolut, aber andere Übergänge sind stark unterdrückt.

Identische Teilchen

Eines der fundamentalen Theoreme der relativistischen Quantenfeldtheorie besagt, dass Teilchen gemäß ihrem Spin in zwei Klassen eingeteilt werden können. Solche mit ganzzahligem Spin sind verträgliche Wesen, man kann beliebig viele identische Teilchen dieser Art in den gleichen Einteilchenzustand hineinpferchen. Teilchen mit dieser Eigenschaft nennt man Bosonen. Teilchen mit halbzahligem Spin sind unsozial, sie bestehen auf einem Privatzimmer. Nur eines von ihnen kann in einem bestimmten Einteilchenzustand sitzen. Teilchen dieser Art heißen Fermionen.

10.1 Mehrteilchensysteme

Ein reiner Zustand eines Systems von zwei **unterscheidbaren** Teilchen (z.B. ein pe^{-} -System) kann (im Ortsraum) durch eine Wellenfunktion der Form

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2)$$

beschrieben werden. Dabei sind \vec{x}_1, σ_1 die Orts-und Spinkoordinaten des ersten Teilchens, \vec{x}_2, σ_2 jene des zweiten. In der abstrakten Schreibweise ist

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$$

wobei $\mathcal{H}^{(1,2)}$ der (Einteilchen-) Hilbertraum von Teilchen 1,2 ist.

Handelt es sich um ein Zweiteilchensystem **identischer** (ununterscheidbarer) Teilchen, so gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Die Wellenfunktion ist **symmetrisch** bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- **und** Spinkoordinaten:

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1).$$

Teilchen von diesem Typ heißen **Bosonen**, benannt nach Satyendra Nath Bose. Der entsprechende Zweiteilchenzustandsraum \mathcal{H}_2^B ist das **symmetri-sche** Tensorprodukt zweier Einteilchenzustandsräume,

$$\mathcal{H}_2^B = \mathcal{H}_1 \bigotimes_{s} \mathcal{H}_1$$

2. Die Wellenfunktion ist **antisymmetrisch** bei gleichzeitiger Vertauschung von Orts- **und** Spinkoordinaten:

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = -\psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1).$$

Teilchen von diesem Typ heißen **Fermionen**, benannt nach Enrico Fermi. In diesem Fall ist der Zweiteilchenzustandsraum das **antisymmetrische** Tensorprodukt zweier Einteilchenräume,

$$\mathcal{H}_2^{F} = \mathcal{H}_1 \bigotimes_a \mathcal{H}_1.$$

Im allgemeinen Fall von N ununterscheidbaren Teilchens ist

$$\psi(\vec{x}_1,\sigma_1;\vec{x}_2,\sigma_2;\ldots\vec{x}_N,\sigma_N)$$

im Fall von Bosonenen **total symmetrisch** und im Fall von Fermionen **total antisymmetrisch**, d.h. bei einer Vertauschung $(\vec{x}_i, \sigma_i) \leftrightarrow (\vec{x}_j, \sigma_j)$ $(i \neq j)$ ändert sich bei Bosonen die Wellenfunktion nicht, bei Fermionen wechselt sie das Vorzeichen. Die entsprechenden Zustandsräume sind das total symmetrische, bzw. total antisymmetrische Tensorprodukt von N Einteilchenräumen,

$$\mathcal{H}_{N}^{B} = \underbrace{\mathcal{H}_{1} \otimes \mathcal{H}_{1} \otimes \ldots \otimes \mathcal{H}_{1}}_{N-\mathrm{mal}}, \quad \mathcal{H}_{N}^{F} = \underbrace{\mathcal{H}_{1} \otimes \mathcal{H}_{1} \otimes \ldots \otimes \mathcal{H}_{1}}_{N-\mathrm{mal}}.$$

Die Tatsache, dass die Wellenfunktion eines Systems von identischen Fermionen bei Vertauschung zweier Argumente $(\vec{x}_i, \sigma_i) \leftrightarrow (\vec{x}_j \sigma_j)$ das Vorzeichen wechselt, wird auch als **Pauli-Prinzip** oder (Paulisches) **Ausschließungsprinzip** bezeichnet. Für Fermionen gilt nämlich

$$\psi(\vec{x},\sigma;\vec{x},\sigma) = -\psi(\vec{x},\sigma;\vec{x},\sigma) \quad \Rightarrow \quad \psi(\vec{x},\sigma;\vec{x},\sigma) = 0,$$

d.h. zwei Fermionen mit **gleicher** Polarisation können **nicht** am gleichen Ort sitzen.

Allgemein gilt folgendes: Gegeben sei eine Orthonormalbasis von **Einteilchen**wellenfunktionen $\phi_n(\vec{x}, \sigma)$. **Jede** Zweiteilchenwellenfunktion kann dann in der Form

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \sum_{m,n} c_{mn} \phi_m(\vec{x}_1, \sigma_1) \phi_n(\vec{x}_2, \sigma_2)$$

geschrieben werden. Für Fermionen folgt aus

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = -\psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1),$$

dass $c_{mn} = -c_{nm}$ und insbes. $c_{nn} = 0$. Befindet sich bereits ein Fermion im Einteilchenzustand ϕ_n , so ist dieser Zustand für das zweite Fermion ausgeschlossen. Für Bosonen ist die Situation anders: Hier folgt aus

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1),$$

dass $c_{mn} = c_{nm}$ und zwei identische Bosonen können sehr wohl im gleichen Einteilchenzustand sitzen.

Es war zunächst nur empirisch bekannt, dass Teilchen mit halbzahligem Spin (z.B. Elektron, Proton) Fermionen und Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. Photon, ⁴He) Bosonen sind. Im Jahr 1940 konnte Wolfgang Pauli zeigen, dass dieser Zusammenhang zwischen Spin und "Statistik" aus der **relativistischen Quantenfeldtheorie** (Kombination von Relativitätstheorie und Quantentheorie) folgt.

10.2 Nichtwechselwirkende identische Teilchen

Gegeben sei ein Einteilchen-Hamiltonoperator H_1 mit Energieeigenvektoren $|r\rangle$ und dazugehörigen Energieeigenwerten ε_r . Unter der Voraussetzung **nicht** wechselwirkender Teilchen kann man die Energieeigenzustände des Mehrteilchensystems durch

$$|n_1, n_2, \ldots, n_r, \ldots\rangle$$

festlegen, wobei n_r die **Besetzungszahl** des *r*-ten Einteilchenzustands ist. Die Besetzungszahlen können folgende Werte annehmen:

$$n_r = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{für Bosonen} \\ 0, 1 & \text{für Fermionen} \end{cases}$$

Bezeichnet man den **Teilchenzahloperator** des Mehrteilchensystems mit N und den Hamiltonoperator mit H, so ist $|n_1, n_2, \ldots, n_r, \ldots\rangle$ ein gemeinsamer Eigenvektor beider Operatoren:

$$N|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle = (n_1 + n_2 + \dots + n_r + \dots)|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle,$$

$$H|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle = (n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots + n_r\varepsilon_r + \dots)|n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle.$$

Beispiel: Identische Teilchen in einem würfelförmigen Gefäß

$$G = [0, L] \times [0, L] \times [0, L]$$

mit dem Volumen $V = L^3$.

Der Einteilchen-Hamiltonoperator hat in der Ortsdarstellung die Form

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right)$$

Die Energie
eigenzustände eines Teilchens mit Spins sind daher durch die Einteil
chenwellenfunktionen

$$\phi_{\vec{\ell},\tau}(\vec{x},\sigma) = \delta_{\tau\sigma} \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \prod_{k=1}^{3} \sin \frac{\pi \ell_k x_k}{L}$$

gegeben, mit $\ell_k = 1, 2, \ldots$ und $\tau = -s, -s + 1, \ldots, +s$. Dabei wurde die Randbedingung $\phi \Big|_{\partial G} = 0$ verwendet. Die zum Zustand $|r\rangle \equiv |\phi_{\vec{n},\tau}\rangle$ gehörende Energie ist

$$\varepsilon_r \equiv \varepsilon_{\vec{\ell},\tau} = \frac{\hbar^2 \pi^2 \vec{\ell}^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 \vec{\ell}^2}{2mV^{2/3}}.$$

Bringt man N nicht wechselwirkende Teilchen in das Gefäß und fragt sich z.B. nach der **Grundzustandenergie** des N-Teilchen-Systems, so kann man im Fall von Bosonen alle N Teilchen in den Einteilchenzustand mit niedrigster Energie setzen. Bei Fermionen ist dies wegen des Paulischen Ausschließungsprinzips nicht möglich.

Aufgaben: Ermitteln Sie die Grundzustandsenergie eines Systems von N identischen Teilchen mit Spin s für

1.
$$s = 0, N = 4$$
 (Lösung: $6\hbar^2 \pi^2 / mV^{2/3}$)
2. $s = 1/2, N = 4$ (Lösung: $9\hbar^2 \pi^2 / mV^{2/3}$)

Hinweis: Fertigen Sie Skizzen der zu besetzenden Einteilchen-Energieniveaus an.

148

Heliumatom

Das Heliumatom ist ein typisches Beispiel für ein Mehrkörperproblem. Das Spektrum des He-Atoms konnte erst mit Hilfe der Quantenmechanik erklärt werden, während die Methoden der "älteren Quantentheorie" hier versagten.

11.1 Eigenwertproblem des He-Atoms

Im Ursprung ruht ein Heliumkern mit Ladung 2e. Die Operatoren der Positionen der beiden Elektronen werden mit $\vec{X}_{1,2}$ und die dazugehörigen Impulse mit $\vec{P}_{1,2}$ bezeichnet. Der Hamiltonoperator

$$H = \frac{\vec{P_1}^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\vec{X_1}|} + \frac{\vec{P_2}^2}{2m} - \frac{2e^2}{|\vec{X_2}|} + \frac{e^2}{|\vec{X_1} - \vec{X_2}|}$$

wirkt (in der Ortsdarstellung) auf Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2)$, die dem Pauliprinzip $\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2) = -\psi(\vec{x}_2, \sigma_2; \vec{x}_1, \sigma_1)$ gehorchen. Da \vec{S}_1 und \vec{S}_2 in H nicht auftreten, kann H gleichzeitig mit \vec{S}^2 und S_3 ($\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$) diagonalisieret werden. Wir wissen bereits, dass $D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(0)} \oplus D^{(1)}$ ist. Daher beschreibt

$$\begin{pmatrix} \psi(\vec{x}_1,\uparrow;\vec{x}_2,\uparrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\uparrow;\vec{x}_2,\downarrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\downarrow;\vec{x}_2,\uparrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\downarrow;\vec{x}_2,\downarrow) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0\\ 1\\ -1\\ 0 \end{pmatrix} \phi_g(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$$

einen Zustand mit s = 0 (Singlett). Die Funktion $\phi_g(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ muss wegen des Pauliprinzips gerade bei Vertauschung der Ortskoordinaten $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ sein,

$$\phi_g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_g(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

Die Zustände mit s = 1 (Triplett) werden durch

$$\begin{pmatrix} 1\\0\\0\\0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0\\1\\1\\0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad \begin{pmatrix} 0\\0\\0\\1 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

beschrieben, wobei die Funktion $\phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ ungerade bei Vertauschung der Ortskoordinaten $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ ist,

$$\phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\phi_u(\vec{x}_2, \vec{x}_1).$$

Man hat also die Eigenwertgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{|\vec{x}_1|} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{|\vec{x}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} - E\right)\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0$$

unter der Bedingung

$$\int d^3x_1 \int d^3x_2 \, |\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 < \infty$$

zu lösen, wobei $\phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ entweder gerade (Spin-Singlett) oder ungerade (Spin-Triplett) unter $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ ist. Dieses Eigenwertproblem ist nicht analytisch lösbar und man ist auf Näherungsmethoden angewiesen.

11.2 Variationsverfahren

Zur Ermittlung einer oberen Schranke für die Grundzustandsenergie E_0 ist das **Variationsverfahren** geeignet. Es sei H ein Hamiltonoperator mit Eigenwerten $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \ldots$ und dazugehörigen Eigenvektoren $|n\rangle$,

$$H = \sum_{n} E_{n} |n\rangle \langle n|, \quad \sum_{n} |n\rangle \langle n| = \mathbb{1}.$$

Sei $|\psi\rangle$ ein beliebiger Vektor mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$:

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{n} E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \ge E_0 \underbrace{\sum_{n} \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle}_{\langle \psi | \psi \rangle = 1} = E_0.$$

Da $\langle 0|H|0\rangle = E_0$ gilt, kann man die Grundzustandenergie auch als

$$E_0 = \min_{||\psi||=1} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

150

oder

$$E_0 = \min_{\psi \in \mathcal{H}} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

schreiben. Dies ist die Grundlage des Variationsverfahrens: man setzt eine Wellenfunktion mit einer gewissen Anzahl von Parametern an, berechnet

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

und variiert die Parameter, bis das Minimum dieses Ausdrucks gefunden ist. Dieses Minimum ist dann eine **obere Schranke** für E_0 , weil natürlich i. A. nicht **alle** $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ ausprobiert wurden.

11.3 Grundzustand des He-Atoms

Im Spin-Singlett-Fall (Parahelium) macht man z. B. den Ansatz

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sim \left(e^{-\kappa_1 |\vec{x}_1|} e^{-\kappa_2 |\vec{x}_2|} + e^{-\kappa_1 |\vec{x}_2|} e^{-\kappa_2 |\vec{x}_1|} \right).$$

Für das Minimum

$$\min_{\kappa_1,\kappa_2} \frac{\int d^3x_1 \, d^3x_2 \, \psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)^* H \psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)}{\int d^3x_1 \, d^3x_2 \, \psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)^* \, \psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)}$$

ergibt sich $-2.875 me^4/\hbar^2$, wobei $me^4/\hbar^2 = 27.2 \text{ eV}$ als **atomphysikalische Einheit** (a. E.) bezeichnet wird. Der experimentelle Wert für den Grundzustand ist $-2.904 me^4/\hbar^2$.

Im Spin-Triplett-Fall (Orthohelium) setzt man z. B.

 $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sim \left(e^{-\kappa_1 |\vec{x}_1|} e^{-\kappa_2 |\vec{x}_2|} - e^{-\kappa_1 |\vec{x}_2|} e^{-\kappa_2 |\vec{x}_1|}\right)$

an und erhält als Energieminimum $-2.160 me^4/\hbar^2$. Der experimentelle Wert ist $-2.175 me^4/\hbar^2$.

Ionisierung bedeutet, dass ein Elektron sich in unendlicher Entfernung vom zurückbleibenden He-Kern + Elektron-System befindet. Der Grundzustand des He⁺-Ions ist analog zum H-Atom zu berechnen mit der Änderung $e^2 \rightarrow 2e^2$, sodass sich eine Grundzustandsenergie von $-2me^4/\hbar^2$ ergibt. Das He-Atom ist also sowohl im Singlett- als auch im Triplett-Zustand **stabil** gebunden, weil die Energien tiefer als $-2me^4/\hbar^2$ liegen.

Bemerkungen:

- 1. Das Minimum von $\langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ wird im Singlett-Fall (gerade Ortswellenfunktion) für $\kappa_1 = 2.18/a$ und $\kappa_2 = 1.20/a$ angenommen. Diese Werte kann man so "verstehen": **ein** Elektron wird durch das Coulombpotential des Heliumkerns $-2e^2/|\vec{x}_1|$ in einem 1*s*-Zustand ~ $\exp(-2|\vec{x}_1|/a)$ gebunden. Gibt man zu diesem He⁺-Ion ein zweites Elektron dazu, dann sieht dieses eine Gesamtladung *e* und geht ebenfalls in einen 1*s*-Zustand $\exp(-|\vec{x}_2|/a)$. Die Abweichungen von $\kappa_1 = 2/a$, $\kappa_2 = 1/a$ bedeuten, dass sich die Elektronen wegen der Coulombabstoßung etwas aus ihren Zuständen verdrängen.
- 2. In der realen Welt ist das (quantisierte) elektromagnetische Feld zu berücksichtigen. Orthohelium (s = 1) ist ein **metastabiler** Zustand mit $\tau \sim 10^4$ s, da Strahlungsübergänge zwischen Ortho- und Parahelium stark unterdrückt sind. ("Erlaubte" Übergänge: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$).

11.4 Negativ geladenes H-Ion

Kann ein Proton auch **zwei** Elektronen binden? Man muss lediglich in dem Ausdruck für den Hamiltonoperator des He-Atoms die beiden Faktoren $2e^2$ in e^2 abändern,

$$H = \frac{\vec{P_1}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X_1}|} + \frac{\vec{P_2}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{X_2}|} + \frac{e^2}{|\vec{X_1} - \vec{X_2}|}$$

und mit der Wellenfunktion für den Singlett-Fall variieren. Man erhält dann

$$\min_{\kappa_1,\kappa_2} \langle H \rangle = -0.513 \, \frac{me^4}{\hbar^2} < -0.5 \, \frac{me^4}{\hbar^2}.$$

Die Grundzustandsenergie des H⁻-Ions (experimenteller Wert $-0.528 me^4/\hbar^2$) ist somit kleiner als die Grundzustandsenergie des H-Atoms, folglich kann das Proton zwei Elektronen stabil binden.

Literatur: P. Hertel, Theoretische Physik, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007

Periodisches System

Abgesehen vom Wasserstoffatom, handelt es sich bei allen anderen Atomen um komplexe Vielteilchensysteme. Selbst für den Grundzustand eines Atoms erweist es sich als unmöglich eine exakte Lösung zu finden und man ist auf Näherungsverfahren angewiesen.

12.1 Elektronen im Feld des Atomkerns

Der Hamiltonoperator der Z Elektronen eines neutralen Atoms mit Kernladungszahl Z (der Kern wird als im Ursprung ruhend angenommen) lautet

$$H = \sum_{a=1}^{Z} \frac{\vec{P}_a^2}{2m} - \sum_{a=1}^{Z} \frac{Ze^2}{|\vec{X}_a|} + \sum_{a < b} \frac{e^2}{|\vec{X}_a - \vec{X}_b|},$$

wobei m die Masse eines Elektrons.

Wir interessieren uns für den **Grundzustand** dies Systems. Wäre der letzte Term, der die gegenseitige Coulombabstoßung der Elektronen beschreibt, **nicht** vorhanden, so hätte man den Hamiltonoperator

$$H_{0} = \sum_{a=1}^{Z} \underbrace{\left(\frac{\vec{P}_{a}^{2}}{2m} - \frac{Ze^{2}}{|\vec{X}_{a}|}\right)}_{H_{a}}.$$

In diesem Fall wäre die Lösung einfach: Wegen $[H_a, H_b] = 0$ müsste man nur die Energieniveaus des Wasserstoffproblems (mit der Ersetzung $e^2 \rightarrow Ze^2$) unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips auffüllen. Die Grundzustandsenergie des Atoms wäre dann einfach die Summe der Energien der besetzten Einteilchenzustände. Die Wellenfunktion des Grundzustandes des Atoms bekäme man dann als total antisymmetrische Linearkombination der Produkte der besetzten Einteilchenwellenfunktionen (Slater-Determinante). Diese Vorgangsweise würde dann eine brauchbare Näherung darstellen, wenn der Term

$$\sum_{a < b} \frac{e^2}{|\vec{X}_a - \vec{X}_b|}$$

nur eine kleine Störung wäre. Das ist allerdings **nicht** der Fall, wie man durch die folgende grobe Abschätzung sehen kann: Nimmt man an, dass die Distanz $|\vec{x}_a - \vec{x}_b|$ zwischen den Elektronen im Mittel $|\vec{x}_a|$ beträgt, so ergibt sich für das Verhältnis des dritten und des zweiten Terms in H

$$\rho \approx \frac{Z(Z-1)/2}{Z^2}.$$

 ρ variiert zwischen 1/4 für Z = 2 und 1/2 für $Z \gg 1$. Es handelt sich also **keineswegs** um eine kleine Störung.

12.2 Zentralfeldnäherung

Wir betrachten ein herausgegriffenes Elektron am Ort \vec{x}_a . Die Anwesenheit der anderen Z - 1 Elektronen macht sich **näherungsweise** dadurch bemerbar, dass ihre Ladungsverteilung teilweise die elektrostatische Anziehung durch den Kern aufhebt. Man nimmt in dieser **Näherung** an, dass sich das betrachtete Elektron in einem **Zentralpotential** $V_c(|\vec{x}_a|)$ bewegt. Man schreibt den ungeänderten, aber anders aufgespaltenen Hamiltonoperator des Atoms dann in der Form

$$H = \underbrace{\sum_{a=1}^{Z} \left(\frac{\vec{P}_a^2}{2m} + V_c(|\vec{X}_a|) \right)}_{H_0} + W,$$

wobei

$$W = -\sum_{a=1}^{Z} \frac{Ze^2}{|\vec{X}_a|} + \sum_{a < b} \frac{e^2}{|\vec{X}_a - \vec{X}_b|} - V_c(|\vec{X}_a|).$$

Man kann nun hoffen, dass bei einer geeigneten Wahl von V_c der Term W als kleine Störung betrachtet werden kann. Der erste Term,

$$H_0 = \sum_{a=1}^{Z} \left(\frac{\vec{P}_a^2}{2m} + V_c(|\vec{X}_a|) \right),$$

beschreibt Z unabhängige Teilchen im Zentralpotential V_c . Dieses Potential steht in Beziehung zur Wellenfunktion der restlichen Z-1 Elektronen, man sucht

eine sogenannte "selbstkonsistente" Lösung (Stichworte zu Näherungsverfahren: Hartree-Fock, Thomas-Fermi).

Das asymptotische Verhalten von $V_c(|\vec{x}|)$ für $R = |\vec{x}| \to \infty$ beziehungsweise $|\vec{x}| \to 0$ kann man qualitativ verstehen. Da für großes r die restlichen Z - 1 Elektronen die Ladung des Kerns abschirmen, erwartet man

$$V_c(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} -\frac{e^2}{r}.$$

Dagegen "sieht" das Elektron für kleines r nur das anziehende Potential des Kerns:

$$V_c(r) \xrightarrow[r \to 0]{} -\frac{Ze^2}{r}.$$

Dadurch kommt es zu einer Verzerrung der Lage der Energieniveaus der Energieeigenzustände $|n, l, m, \sigma\rangle$ im Vergleich zum Wasserstoffproblem. Insbesondere wird die Entartung der Energieniveaus mit $l = 0, 1, \ldots, n-1$ bei festgehaltenem n aufgehoben, $E_{n,0} < E_{n,1} < \ldots < E_{n,n-1}$, da bei stärker werdender Abschirmung die Bindung schwächer wird. Es zeigt sich, dass die Reihenfolge

$$nl = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p, [6s, 4f, 5d], 6p, [7s, 5f, 6d] \dots$$

eingehalten wird (Abbildung 12.1). Die in eckigen Klammern angegebenen Energieniveaus liegen so nahe beisammen, dass ihre Reihenholge von Atom zu Atom unterschiedlich sein kann. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes der Atome wird so verständlich: Im Grundzustand des Wasserstoffatoms besetzt das einzige Elektron natürlich das 1s-Niveau. Die Elektronenkonfiguration von Helium (Z = 2) ist dann $1s^2$, was bedeutet, dass die zwei Elektronen die beiden aufeinander orthogonal stehenden Zustände $|1s0\uparrow\rangle$, $|1s0\downarrow\rangle$ der 1s-"Schale" besetzen. Das nächste Element ist dann Lithium (Z = 3) mit der Elektronenkonfiguration $1s^2$, 2s. Da in diesem Fall die 1s-Schale mit zwei Elektronen bereits vollständig besetzt ist, muss das dritte Elektron im nächst höheren Energieniveau (2s-Schale) sitzen. Diese Schale kann noch ein weiteres Elektron aufnehmen, wodurch man zu Beryllium (Z = 4) mit der Elektronenkonfiguration $1s^2$, $2s^2$ gelangt. Für Z > 4 wird dann die 2p-Schale sukzessive aufgefüllt, bis schließlich auch diese beim Edelgas Neon vollständig besetzt ist. Man beachte die Ahnlichkeit beim Aufbau von Li, ... Ne und Na, ... Ar. Da 4s und 3d energetisch nahe beisammen liegen, kommt es bei Cr (Z = 24) und Cu (Z = 29) zu einer Anomalie. Während bei Vanadium ([Ar], $4s^2$, $3d^3$) die 4s-Schale bereits vollständig aufgefüllt ist, hat Chrom dann die Elektronenkonfiguration [Ar], 4s¹, 3d⁵. Von Mangan ([Ar], $4s^2$, $3d^5$) bis Nickel ([Ar], $4s^2$, $3d^8$) kommt es dann wieder zu einer "regulären" Auffüllung, während Kupfer dann die Konfiguration [Ar], 4s¹, 3d¹⁰ aufweist.

Literatur: C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë: Quantenmechanik, Teil 2, Walter de Gruyter, Berlin, 1997; P. Menzel: Chemie auf einen Blick – Das Periodensystem, Ernst Klett, Stuttgart, 2009

 $\begin{bmatrix} \frac{5f}{(14)} & \frac{6d}{(10)} & \frac{7s}{(2)} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} \frac{4f}{(14)} & \frac{5d}{(10)} & \frac{6s}{(2)} \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} \frac{4d}{(10)} & \frac{5s}{(2)} \end{bmatrix}$ usw. E $\begin{bmatrix} \frac{4p}{(6)} & Ga, Ge, As, Se, Br, Kr \\ \hline \frac{3d}{(10)} & \frac{4s}{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn \\ K, Ca \end{bmatrix}$ $\begin{array}{c} \underline{3p} \\ \hline (6) \\ \hline (2) \end{array}$ Al, Si, P, S, Cl, Ar $\underline{3s} \\ \hline (2) \\ \end{array}$ Na, Mg B, C, N, O, F, Ne Li, Be H, He n = 2 n = 3 n = 4 n = 5 n = 6 n = 7n = 1

Abbildung 12.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem Zentralpotential. Für jeden Wert der Hauptquantenzahl n nimmt die Energie mit l zu. Die Entartung der Zustände ist in runden Klammern angegeben. Jene Niveaus, welche sich innerhalb derselben eckigen Klammern befinden, liegen so nahe beieinander, dass ihre relative Lage von Atom zu Atom variieren kann.

Chemische Bindung

Der Mechanismus der chemischen Bindung wird am Beispiel des H_2 -Moleküls erläutert.

13.1 Wasserstoffmolekül

Bei festgehaltenen Kernen A, B lautet der Hamiltonoperator des H₂-Moleküls

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{|\vec{X}_1 - \vec{X}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{X}_1 - \vec{x}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{X}_2 - \vec{x}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{X}_1 - \vec{x}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{X}_2 - \vec{x}_A|} + \frac{e^2}{|\vec{X}_A - \vec{x}_B|} - \frac{e^2}{|\vec{X}_A -$$

Die hier vernachlässigten, durch die Kernbewegung bedingten Schwingungen um die Gleichgewichtslage und die Rotationen führen zu Energien, die wegen der großen Masse der Protonen $M \gg m$ klein gegen die Elektronenenergie sind,

$$E: E_{\text{Schwingung}}: E_{\text{Rotation}} \approx 1: \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}: \frac{m}{M}$$

Die zu betrachtende Wellenfunktion $\psi(\vec{x}_1, \sigma_1; \vec{x}_2, \sigma_2)$ ist (wie bei He) von der Form

$$\begin{pmatrix} \psi(\vec{x}_1,\uparrow;\vec{x}_2,\uparrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\uparrow;\vec{x}_2,\downarrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\downarrow;\vec{x}_2,\uparrow)\\ \psi(\vec{x}_1,\downarrow;\vec{x}_2,\downarrow) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0\\ 1\\ -1\\ 0 \end{pmatrix} \phi_g(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$$

für Gesamtspin 0, wobei die Funktion $\phi_g(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ wegen des Pauliprinzips **gerade** bei Vertauschung der Ortskoordinaten $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ sein muss,

$$\phi_g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_g(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

Die Zustände mit Gesamtspin 1 werden durch

$$\begin{pmatrix} 1\\0\\0\\0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0\\1\\1\\0 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad \begin{pmatrix} 0\\0\\0\\1 \end{pmatrix} \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

beschrieben, wobei die Funktion $\phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ ungerade bei Vertauschung der Ortskoordinaten $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$ ist,

$$\phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = -\phi_u(\vec{x}_2, \vec{x}_1).$$

13.2 Grundzustandsenergie

Wir gehen zunächst von der Situation $|x_A - x_B| \to \infty$ aus. Dann haben wir es mit zwei H-Atomen zu tun, die sich im niedrigsten Zustand befinden,

$$\phi_A(\vec{x}_1) \sim e^{-|\vec{x}_1 - \vec{x}_A|/a}, \quad \phi_B(\vec{x}_2) \sim e^{-|\vec{x}_2 - \vec{x}_A|/a}.$$

In diesem Fall ist die Gesamtenergie

$$E(R = \infty) = 2E_0, \quad E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Wir machen für großen **endlichen** Abstand $|\vec{x}_A - \vec{x}_B|$ den Ansatz

$$\phi_g(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sim \phi_A(\vec{x}_1)\phi_B(\vec{x}_2) + \phi_A(\vec{x}_2)\phi_B(\vec{x}_1), \phi_u(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \sim \phi_A(\vec{x}_1)\phi_B(\vec{x}_2) - \phi_A(\vec{x}_2)\phi_B(\vec{x}_1).$$

Man brechnet $\langle \phi_g | H | \phi_g \rangle$ (bzw. $\langle \phi_u | H | \phi_u \rangle$) als Funktion des Kernabstands $R = |\vec{x}_a - \vec{x}_B|$ und erhält Graphen, wie sie in Abbildung 13.1 dargestellt sind. Bindend ist jene Ortsfunktion, welche die höhere Elektronendichte **zwischen** den Atomkernen besitzt. Die Rechnung ergibt ein Minimum bei $R_0 = 0.87$ Å mit $(E - 2E_0)(R_0) = -3.14$ eV, während die experimentellen Werte $R_0 = 0.74$ Å und $(E - 2E_0)(R_0) = -4.75$ eV betragen.

Literatur: W.R. Theis: Grundzüge der Quantentheorie, B.G. Teubner, Stuttgart, 1985



Abbildung 13.1: Variationsrechnung zur Bindung des Wasserstoffmoleküls.

Streutheorie

Streuexperimente erlauben die Untersuchung der atomaren und subatomaren Struktur der Materie. Die Grundidee der Bestimmung eines Wirkungsquerschnitts wird anhand eines einfachen klassischen Modells erläutert. Die Lippmann-Schwinger-Gleichung wird für den Fall der Streuung eines Teilchens an einem äußeren Potential diskutiert. Die Formel für den Wirkungsquerschnitt wird hergeleitet. Die Bornsche Reihe gestattet die näherungsweise Berechnung von Streuproblemen, bei denen das Potential nicht allzu groß ist. Alls physikalische Anwendung wird die Streuung thermischer Neutronen an Molekülen disktiert

14.1 Klassischer Wirkungsquerschnitt

Abbildung 14.1 illustriert die Idee der Bestimmung eines Wirkungsquerschnitts. Ein punktförmiges Projektil wird *N*-mal mit zufallsverteiltem **Stoßparameter** (impact parameter) $\vec{\rho}$ (verteilt über eine Fläche *F*, die größer ist als die Abmessungen des zu untersuchenden Objekts) auf ein starres Untersuchungsobjekt geschossen. Werden von den *N* einlaufenden Teilchen N_{gestr} gestreut, so wird der **totale Wirkungsquerschnitt** σ durch die Gleichung

$$\frac{N_{\text{gestr}}}{N} = \frac{\sigma}{F}, \quad N_{\text{gestr}} = \underbrace{\frac{N}{F}}_{n} \sigma,$$

definiert, wobe
in=N/F die Anzahl der einlaufenden Teilchen pro Fläche bezeichnet.

Bemerkung: Im hier diskutierten Fall ist σ einfach der geometrische Querschnitt des Objekts $\perp \vec{p}$.



Abbildung 14.1: Streuung eines Punkteilchens mit Anfangsimpuls \vec{p} und Stoßparameter $\vec{\rho}$ an starren Objekt.

Man kann aus diesem Experiment noch mehr Information gewinnen, wenn man nicht nur registriert, ob ein Teilchen abgelenkt wurde oder nicht, sondern auch die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen bestimmt. Bezeichnet man mit $N_{\text{gestr}}(\Delta\Omega)$ die Anzahl der in den Raumwinkel $\Delta\Omega$ gestreuten Teilchen, so erhält man durch $N_{\text{gestr}}(\Delta\Omega) = n \sigma(\Delta\Omega)$ den Anteil $\sigma(\Delta\Omega)$ des Wirkungsquerschnitts der in $\Delta\Omega$ gestreuten Teilchen. Für ein infinitesimales Raumwinkelelement $d\Omega$ definiert dies den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** $d\sigma/d\Omega$:

$$\sigma(d\Omega) = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega.$$

14.2 Lippmann-Schwinger-Gleichung

Gesucht sind stationäre Streulösungen, also Lösungen $\psi(\vec{x})$ der Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}).$$

Wir behandeln die Streutheorie unter folgenden Annahmen:

- Wir beschränken uns auf Potentialstreuung.
- Das Potential $V(\vec{x})$ verschwindet für $r = |\vec{x}| \to \infty$ genügend schnell, so dass unsere mathematischen Manipulationen sinnvoll sind.
- Wir behandeln das Problem im Ortsraum.

Mit diesen Annahmen bezüglich V ist klar, dass $E \ge 0$ das kontinuierliche Spektrum der Streulösungen darstellt. Wir können daher E als

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

schreiben.

Es ist sinnvoll, obige Differentialgleichung in eine Integralgleichung umzuwandeln, weil uns das erlaubt, die einlaufende Welle in die Behandlung einzubauen. Zu diesem Zweck gehen wir von

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E\right)\psi(\vec{x}) = -V(\vec{x})\psi(\vec{x})$$

aus und wollen zum Differential operator auf der linken Seite dieser Gleichung eine Greensche Funktion G finden:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E\right)G(\vec{x}) = -\delta^{(3)}(\vec{x}).$$

Zur Berechnung von G verwenden wir das

Lemma: Es sei f zweimal stetig differenzierbar und $r = |\vec{x}|$, dann gilt

$$\Delta \frac{f(r)}{r} = \frac{f''(r)}{r} - 4\pi f(0) \,\delta^{(3)}(\vec{x}).$$

Beweis: Durch Anwenden der Produktregel erhält man

$$\Delta \frac{f(r)}{r} = \nabla_k \nabla_k \frac{f(r)}{r} =$$

$$[\Delta f(r)] \frac{1}{r} + 2 \left[\nabla_k f(r) \right] \left[\nabla_k \frac{1}{r} \right] + f(r) \left[\Delta \frac{1}{r} \right] =$$

$$\left[f''(r) + \frac{2}{r} f'(r) \right] \frac{1}{r} + 2 \left[f'(r) \frac{x_k}{r} \right] \left[-\frac{1}{r^2} \frac{x_k}{r} \right] + f(r) \left[\Delta \frac{1}{r} \right] =$$

$$\frac{f''(r)}{r} + f(r) \left[\Delta \frac{1}{r} \right].$$

Verwendet man noch die Relation

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \,\delta^{(3)}(\vec{x})$$

aus der Theorie der Distributionen, ist das Lemma bewiesen.

Mit dem Lemma lässt sich leicht nachrechnen, dass

$$G_{\pm}(\vec{x}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{\pm ipr/\hbar}}{r}$$

für beide Vorzeichen eine Greensche Funktion ist. Die gewünschte Integralgleichung ist somit

$$\psi(\vec{x}) = \psi_0(\vec{x}) + \int d^3y \, G_{\pm}(\vec{x} - \vec{y}) V(\vec{y}) \psi(\vec{y}),$$

wobei $\psi_0(\vec{x})$ eine Lösung der homogenen Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - E\right)\psi_0(\vec{x}) = 0$$

ist.

Wir wählen als homogene Lösung die ebene Welle

$$\psi_{0,\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad \text{mit} \quad p = |\vec{p}|.$$

Die zu $\psi_{0,\vec{p}}$ und G_+ gehörige Streulösung bezeichnet wir mit $\psi_{ein,\vec{p}}$. Diese Streulösung erfüllt daher die Integralgleichung

$$\psi_{\text{ein},\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} + \int d^3y \, G_+(\vec{x}-\vec{y})V(\vec{y})\psi_{\text{ein},\vec{p}}(\vec{y}).$$

Diese Gleichung wird als **Lippmann-Schwinger-Gleichung** bezeichnet. Da G_+ einer auslaufenden Kugelwelle entspricht, besteht $\psi_{ein,\vec{p}}$ asymptotisch, also im Gebiet, wo man das Potential vernachlässigen kann, aus der einlaufenden ebenen Welle $\psi_{0,\vec{p}}$ und einer auslaufenden Kugelwelle. Das werden wir werden im nächsten Unterkapitel ausführlich diskutieren.

Die einlaufende Welle ist ein Impulseigenzustand und auf eine Deltafunktion normiert, wofür wir die Bezeichnung $|\vec{p}\rangle$ verwenden. Bezeichnen wir die gesamte Streulösung als $|\vec{p} \cdot ein\rangle$, lässt sich die Integralgleichung ökonomisch als

$$|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle = |\vec{p}\rangle + G_{+}V|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle$$

anschreiben. Dabei haben wir für Integralkern und Integral
operator dasselbe Symbol ${\cal G}_+$ verwendet:

$$(G_{+}\phi)(\vec{x}) \equiv \int d^{3}y \, G_{+}(\vec{x} - \vec{y})\phi(\vec{y}).$$
 (14.1)

164

14.3 Wirkungsquerschnitt

Um den Wirkungsquerschnitt zu erhalten, diskutieren wir zuerst die Amplitude der Kugelwelle weit weg vom Streuzentrum. Zu diesem Zweck betrachten wir die in der Greenschen Funktion $G_+(\vec{x} - \vec{y})$ vorkommende Größe

$$|\vec{x} - \vec{y}| = r \left(1 + \frac{\vec{y}^2}{r^2} - 2\vec{n} \cdot \frac{\vec{y}}{r} \right)^{1/2}$$
 mit $\vec{n} = \frac{\vec{x}}{r}$.

Für großen Abstand vom Streuzentrum $(r \gg |\vec{y}|)$ erhält man daher

$$|\vec{x} - \vec{y}| \simeq r - \vec{n} \cdot \vec{y}.$$

Mit dieser Näherung ist die gesuchte asymptotische Streulösung gegeben durch

$$\psi_{\text{ein},\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ipr/\hbar}}{r} \int d^3y \, e^{-i\vec{p}'\cdot\vec{y}/\hbar} V(\vec{y}) \psi_{\text{ein},\vec{p}}(\vec{y}) + \mathcal{O}(1/r^2).$$

Dabei haben wir den auslaufenden Impuls $\vec{p}^{\,\prime}$ definiert als

$$\vec{p}' = p\vec{n}.$$

Zusammenfassend können wir die asymptotische Streulösung schreiben als

$$\psi_{\text{ein},\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left[e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}} + \frac{e^{ipr/\hbar}}{r} f(\vec{p}',\vec{p}) + \mathcal{O}(1/r^2) \right]$$

mit der Streuamplitude

$$f(\vec{p}',\vec{p}\,) = -(2\pi)^2 m \hbar \, \langle \vec{p}\,' | V | \vec{p} \, \mathrm{ein} \rangle. \label{eq:f_prod}$$

Die Streuamplitude hängt direkt mit dem Wirkungsquerschnitt zusammen. Das sieht man folgendermaßen. Den Strom der einlaufenden Teilchen erhält man aus der ebenen Welle mit dem bekannten Resultat

$$j_{\rm ein} = \frac{p}{m}.$$

Analog berechnet man den Strom der auslaufenden Kugelwelle

$$\psi_r = \frac{e^{ipr/\hbar}}{r} f(\vec{p}', \vec{p})$$

durch

$$j_r = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi_r^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_r - \psi_r \frac{\partial}{\partial r} \psi_r^* \right) = \frac{p}{m} \frac{|f(\vec{p}', \vec{p})|^2}{r^2}.$$

Terme, die schneller als $1/r^2$ abfallen, haben wir weggelassen. Die Anzahl dN, der in den Raumwinkel d Ω gestreuten Teilchen, ist durch

$$\mathrm{d}N = j_r r^2 \mathrm{d}\Omega = j_{\mathrm{ein}} |f(\vec{p}', \vec{p})|^2 \mathrm{d}\Omega$$

gegeben. Somit hängt der differentielle Wirkungsquerschnitt durch die Relation

$$\mathrm{d}\sigma = |f(\vec{p}', \vec{p})|^2 \mathrm{d}\Omega$$

mit der Streuamplitude f zusammen.

14.4 Bornsche Reihe

Eine Lösung für $|\vec{p}\,{\rm ein}\rangle$ kann formal durch Iteration gefunden werden. Nach einmaliger Iteration erhält man

$$|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle = |\vec{p}\rangle + G_{+}V|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle = |\vec{p}\rangle + G_{+}V|\vec{p}\rangle + G_{+}VG_{+}V|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle.$$

Setzt man den Prozess fort, gelangt man schließlich zur formalen Lösung

$$|\vec{p} \operatorname{ein}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left(G_{+}V\right)^{n} |\vec{p}\rangle.$$

Mit dieser lässt sich die Streuamplitude schreiben als

$$f(\vec{p}', \vec{p}) = -(2\pi)^2 m\hbar \sum_{n=0}^{\infty} \langle \vec{p}' | V(G_+V)^n | \vec{p} \rangle.$$

Nimmt man in dieser Entwicklung nur den führenden Term, gelangt man zur **Bornschen Näherung**:

$$f^{(0)}(\vec{p}',\vec{p}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x \, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}/\hbar} V(\vec{x}) \quad \text{mit} \quad \vec{q} = \vec{p}' - \vec{p}.$$

14.5 Streuung thermischer Neutronen an Molekülen

Angenommen, $V(\vec{x})$ ist nur für $|\vec{x}| < b$ nennenswert von Null verschieden und die de Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p$ des Projektils ist viel größer als *b*. Dann kann man in guter Näherung die Ersetzung

$$V(\vec{x}) \rightarrow \delta^{(3)}(\vec{x}) \int d^3y V(\vec{y}) \equiv V_A(\vec{x})$$

machen. Das ist genau die Situation für thermische Neutronen, deren de Broglie-Wellenlänge im Å-Bereich ist, denn die Reichweite der Kernkräfte ist nur etwa 10^{-15} m. In diesem Fall ist die Streuamplitude in der Bornschen Näherung gegeben durch

$$f^{(0)}(\vec{p}',\vec{p}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \mathrm{d}^3 y \, V(\vec{y}).$$

Daraus folgt, dass die Streuung vollkommen isotrop ist. Bei der Messung der Streuung von thermischen Neutronen an Sauerstoffatomen erhält man den Wirkungsquerschnitt $\sigma_A = 4.2 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, woraus man die Streuamplitude $f_A = \sqrt{\sigma_A/(4\pi)} = 0.578 \times 10^{-12} \text{ cm}$ berechnet.

166

Betrachtet man Streuung am O_2 -Molekül, hat das Potential statt einer einfachen Deltafunktion eine Summe aus zwei Termen:

$$V_M(\vec{x}) = \kappa \,\delta^{(3)} \left(\vec{x} - \frac{1}{2} R_0 \vec{n} \right) + \kappa \,\delta^{(3)} \left(\vec{x} + \frac{1}{2} R_0 \vec{n} \right).$$

Mit dem Impulsübertrag

$$\vec{q} = \vec{p}' - \vec{p}$$
 mit $|\vec{p}'| = |\vec{p}| \equiv p$ und $|\vec{q}| \equiv q$

lautet die Streuamplitude am Molekül

$$f_M = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \mathrm{d}^3 x \, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}/\hbar} V_M(\vec{x}) = -\frac{m\kappa}{2\pi\hbar^2} \left(\exp\left(-\frac{\vec{q}\cdot\vec{n}R_0}{2\hbar}\right) + \exp\left(\frac{\vec{q}\cdot\vec{n}R_0}{2\hbar}\right) \right)$$

bzw.

$$f_M = 2f_A \cos \frac{\vec{q} \cdot \vec{n}R_0}{2\hbar}.$$

Der Wirkungsquerschnitt ist also

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_M}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma_A}{\mathrm{d}\Omega} \times 4\cos^2\frac{\vec{q}\cdot\vec{n}R_0}{2\hbar}$$

Die O_2 -Moleküle sind jedoch zufällig orientiert und können nicht ausgerichtet werden. Daher misst man den über alle Richtungen \vec{n} gemittelten Streuquerschnitt. Diese Mittelung wird folgendermaßen durchgeführt:

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega(\vec{n}) \cos^2 \frac{\vec{q} \cdot \vec{n} R_0}{2\hbar} = \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dz \cos^2 \frac{qR_0 z}{2\hbar} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sin(qR_0/\hbar)}{qR_0/\hbar} \right).$$

Der gemittelte Streuquerschnitt ist also

$$\frac{\overline{\mathrm{d}\sigma_M}}{\mathrm{d}\Omega} = 2 \times \frac{\sigma_A}{4\pi} \times \left(1 + \frac{\sin(qR_0/\hbar)}{qR_0/\hbar}\right).$$

Wegen

$$q = 2p\sin\frac{\theta}{2},$$

wobei θ der Winkel zwischen ein- und auslaufenden Neutronen ist, ist der über alle Orientierungen des Moleküls gemittelte Wirkungsquerschnitt nicht isotrop! Insbesondere hängt er vom Abstand R_0 der beiden Atome ab. Man kann also durch Messung der Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts R_0 bestimmen. Um die Winkelabhängigkeit zu sehen, ist in Figur 14.2 die Funktion

$$f(x) = 2\left(1 + \frac{\sin x}{x}\right)$$

geplottet.



Abbildung 14.2: Die Abhängigkeit des gemittelten Streuquerschnitts von $x = qR_0/\hbar$.

Es ist instruktiv, sich die Limiten $\lambda \gg R_0$ und $\lambda \ll R_0$ anzusehen. Im ersten Fall ist $qR_0/\hbar \ll 1$, im zweiten Fall ist $qR_0/\hbar \gg 1$, falls der Streuwinkel nicht zu klein ist. Man erhält daher folgendes Resultat:

$$\begin{split} \lambda \gg R_0 &\Rightarrow \quad \overline{\frac{\mathrm{d}\sigma_M}{\mathrm{d}\Omega}} \to 4 \times \frac{\mathrm{d}\sigma_A}{\mathrm{d}\Omega}, \\ \lambda \ll R_0 &\Rightarrow \quad \overline{\frac{\mathrm{d}\sigma_M}{\mathrm{d}\Omega}} \to 2 \times \frac{\mathrm{d}\sigma_A}{\mathrm{d}\Omega}. \end{split}$$

Die Interpretation dieses Resultats ist, dass für $\lambda \gg R_0$ für das Neutron einfach zwei O-Atome am selben Platz sitzen, daher ist die Streuamplitude doppelt so groß und der Wirkungsquerschnitt somit viermal so groß wie für ein einzelnes Atom. Ist jedoch $\lambda \ll R_0$, ist die Streuung des Neutrons an beiden O-Atomen unabhängig voneinander und der Wirkungsquerschnitt doppelt so groß wie für ein einzelnes Atom.