

# Quantenmechanik

Vorlesung an der Universität Heidelberg

**Carlo Ewerz**

Institut für Theoretische Physik  
Universität Heidelberg

Letzte Änderung: 20. September 2015





# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorbemerkungen</b>	<b>1</b>
Bedeutung der Quantenmechanik . . . . .	1
Struktur der Vorlesung . . . . .	1
Literatur . . . . .	2
Zu diesen Notizen . . . . .	3
<b>I Motivation</b>	<b>4</b>
I.1 Klassisch nicht erklärbare Phänomene . . . . .	4
I.2 Anwendungen der Quantenmechanik . . . . .	5
I.3 Konzepte und Konsequenzen der Quantenmechanik . . . . .	6
I.4 Elemente der klassischen und der Quanten-Physik . . . . .	7
<b>II Aufbau der Quantenmechanik</b>	<b>8</b>
II.1 Hilberträume . . . . .	8
II.1.a Hilbertraum . . . . .	8
II.1.b Tensorprodukt von Hilberträumen . . . . .	10
II.2 Lineare Operatoren . . . . .	11
II.2.a Matrizen in endlich-dimensionalen Vektorräumen . . . . .	11
II.2.b Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum . . . . .	13
II.3 Postulate der Quantenmechanik . . . . .	16
II.4 Zeitentwicklung . . . . .	20
II.5 Statistischer Operator . . . . .	23
II.6 Kommutatoren und Poisson-Klammern . . . . .	27
II.7 Zum Meßprozeß . . . . .	28
<b>III Zwei-Zustand-Systeme</b>	<b>29</b>
III.1 NH <sub>3</sub> -Molekül (Ammoniak-Maser) . . . . .	29
III.2 Allgemeines Zwei-Zustand-System, Pauli-Matrizen . . . . .	31
III.3 Spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	32
III.4 Messungen an Spin- $\frac{1}{2}$ Systemen . . . . .	35
<b>IV Orts- und Impulsraum</b>	<b>37</b>
IV.1 Ortsraum . . . . .	37
IV.2 Impulsraum . . . . .	39
IV.3 Übergang zwischen Orts- und Impulsraum . . . . .	40

<b>V</b>	<b>Harmonischer Oszillator</b>	<b>43</b>
V.1	1-dimensionaler harmonischer Oszillator . . . . .	44
V.1.a	Leiteroperatoren und Spektrum . . . . .	44
V.1.b	Ortsraumdarstellung, Eindeutigkeit des Grundzustands . . . . .	48
V.1.c	Zeitentwicklung der Erwartungswerte, quasiklassische Zustände . . . . .	50
V.2	Matrixdarstellung von Operatoren . . . . .	50
V.2.a	Allgemeine Matrixdarstellung . . . . .	51
V.2.b	Matrixdarstellung durch Eigenzustände des harmonischen Oszillators	51
V.3	3-dimensionaler harmonischer Oszillator . . . . .	53
V.4	Anwendung: Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen . . . . .	54
<b>VI</b>	<b>Verallgemeinerte Eigenzustände, 1-dim. stückweise konstante Potentiale</b>	<b>56</b>
VI.1	Freies Teilchen in einer Dimension . . . . .	56
VI.2	Verallgemeinerte Eigenzustände . . . . .	57
VI.3	Umgang mit temperierten Distributionen . . . . .	59
VI.4	Teilchen im 1-dim. Raum mit Stufenpotential . . . . .	60
VI.5	Reflexion und Transmission an Potentialstufe . . . . .	60
VI.6	Potentialwall, Tunneleffekt . . . . .	60
VI.7	Potentialtopf . . . . .	60
VI.8	Dirac-Notation für Eigenzustände zu Orts- und Impulsoperator . . . . .	60
<b>VII</b>	<b>Näherungsmethoden der Quantenmechanik</b>	<b>62</b>
VII.1	Stationäre Störungstheorie . . . . .	62
VII.1.a	Störungstheorie ohne Entartung . . . . .	63
VII.1.b	Störungstheorie mit Entartung . . . . .	67
VII.1.c	Beispiele . . . . .	69
VII.2	Ritzsches Variationsverfahren . . . . .	69
VII.3	WKB-Näherung . . . . .	70
<b>VIII</b>	<b>Drehimpuls</b>	<b>73</b>
VIII.1	Drehimpulsoperatoren, Vertauschungsrelationen . . . . .	73
VIII.2	Spektrum des Drehimpulses . . . . .	75
VIII.3	Bahndrehimpuls in Ortsdarstellung . . . . .	79
<b>IX</b>	<b>Teilchen im Zentralpotential</b>	<b>83</b>
IX.1	Rotationsinvarianz und Drehimpuls . . . . .	83
IX.2	Hamiltonoperator für das Zentralpotential, Separation der Variablen . . . . .	84
IX.3	Coulomb-Potential, Wasserstoffatom . . . . .	87
IX.4	Hohe Entartung und Lenzscher Vektor . . . . .	92
IX.5	Zweikörperproblem . . . . .	92
<b>X</b>	<b>Teilchen im elektromagnetischen Feld</b>	<b>95</b>
X.1	Hamiltonoperator . . . . .	95
X.2	Eichinvarianz . . . . .	95
X.3	Aharonov-Bohm-Effekt . . . . .	95
X.4	Elimination des Potentials, konstantes Magnetfeld . . . . .	95
X.5	Zeeman-Effekt . . . . .	95
X.6	Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen im Magnetfeld . . . . .	95

X.7	Bewegung eines Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchens im Magnetfeld . . . . .	95
X.8	Wasserstoffatom im Magnetfeld mit Spin . . . . .	95
X.9	Wasserstoffatom im elektrischen Feld . . . . .	95
<b>XI</b>	<b>Kopplung von Drehimpulsen</b>	<b>96</b>
XI.1	Spin-Bahn Kopplung . . . . .	96
XI.2	Gesamtdrehimpuls . . . . .	97
XI.3	Kopplung allgemeiner Drehimpulse . . . . .	100
<b>XII</b>	<b>Zeitabhängige Störungstheorie</b>	<b>102</b>
XII.1	Formalismus 1. Ordnung . . . . .	103
XII.2	Konstante Störung . . . . .	105
XII.3	Harmonische Störung . . . . .	106
XII.4	Dipolübergänge im Wasserstoffatom . . . . .	107
<b>XIII</b>	<b>Mehrteilchensysteme</b>	<b>109</b>
XIII.1	Identische Teilchen . . . . .	109
XIII.2	Spin-Statistik-Theorem, Pauli-Prinzip . . . . .	109
XIII.3	2 Spin- $\frac{1}{2}$ Zustände . . . . .	110
XIII.4	2 Fermionen, Verschränkung . . . . .	112
XIII.5	Permutationen, Basiszustände für identische Teilchen . . . . .	115
XIII.6	Helium-Atom . . . . .	116
XIII.7	Alkali-Atome . . . . .	119
XIII.8	Periodisches System der Elemente . . . . .	119
<b>XIV</b>	<b>Diskrete Symmetrien</b>	<b>120</b>
XIV.1	Raumspiegelung . . . . .	120
XIV.2	Zeitumkehr . . . . .	122
XIV.3	Ladungskonjugation und CPT Theorem . . . . .	122
<b>XV</b>	<b>Relativistische Korrekturen zum Wasserstoffatom</b>	<b>123</b>
XV.1	Feinstruktur . . . . .	123
XV.1.a	Relativistische Energie-Impuls-Relation . . . . .	123
XV.1.b	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	124
XV.1.c	Darwin-Term . . . . .	125
XV.2	Lamb-Shift . . . . .	125
XV.3	Hyperfeinstruktur . . . . .	126



# Vorbemerkungen

## Bedeutung der Quantenmechanik

Ziel der Vorlesung ist es, die wesentlichen Aspekte der Theorie der Quantenmechanik zu erlernen und zu verstehen.

Die Quantenmechanik spielt eine entscheidende Rolle im heutigen naturwissenschaftlichen Verständnis der Welt. Viele Anwendungen der Physik im täglichen Leben, in Technologie und in allen Naturwissenschaften basieren auf der Quantenmechanik. Nach verschiedenen Schätzungen beruhen zwischen einem Viertel und der Hälfte des Bruttosozialprodukts der Industrielationen direkt oder mittelbar auf Anwendungen der Quantenmechanik. Jeder Physiker hat alleine schon deshalb eine gesellschaftliche Verantwortung, die Grundlagen der Quantenphysik zu kennen. Darüberhinaus ist die Entdeckung der Quantenmechanik eine der größten kulturellen und intellektuellen Leistungen der Menschheit, die die naturwissenschaftliche (und zum Teil auch die philosophische) Sicht der Welt in revolutionärer Weise verändert hat.

Neben diesen kulturellen Aspekten ist die Quantenmechanik aus ganz praktischen Gründen für alle Studierenden der Physik die wahrscheinlich wichtigste Vorlesung im Studium, da sie unabdingbare Voraussetzung für fast alle weiterführenden Vorlesungen ist.

## Struktur der Vorlesung

In dieser Vorlesung nehme ich an, daß die Hörer mit den grundlegenden Phänomenen der Quantenmechanik aus den Vorlesungen über Experimentalphysik bereits vertraut sind. Dadurch ist es uns möglich, in dieser Vorlesung deduktiv vorzugehen. Wir werden – nach einer kurzen Einführung – die Postulate und Axiome der Quantenmechanik an den Anfang setzen und daraus die Phänomene herleiten. Motivation hierfür ist zum einen, daß man die Quantenmechanik nicht herleiten kann.<sup>1</sup> Die Welt könnte genau so gut anderen Gesetzen gehorchen. Durch die oft benutzte Analogie zwischen Wellen in der klassischen Physik und Materiewellen in der Quantenmechanik kann der Eindruck entstehen, daß man aus der klassischen Physik durch einfache Änderung der Interpretation der Wellen die Quantenmechanik erhalten könnte. Die deduktive Vorgehensweise soll diesem falschen Eindruck vorbeugen. Zum zweiten ist der pädagogische Sinn, der darin liegen mag, alle historischen Irrwege in der Entwicklung der Quantenmechanik nachzuzeichnen, nach meiner Auffassung in den meisten Fällen eher gering. Die historische Entwicklung, deren Studium ich generell empfehle, läßt sich besser einordnen, wenn man die Quantenmechanik bereits kennt.

---

<sup>1</sup>Herleiten kann man die Quantenmechanik allenfalls als nicht-relativistischen Grenzfall der Quantenfeldtheorie, was allerdings für Hörer, die mit letzterer nicht vertraut sind, nicht nützlich ist.

In einer Vorlesung der theoretischen Physik ist es natürlich, daß die Mathematik eine nicht geringe Rolle spielt. Es ist ein großes Wunder der Natur, daß sie überhaupt durch Mathematik beschrieben werden kann, wovon wir dankbar Gebrauch machen sollten. Es wird allerdings in dieser Vorlesung keine maximale mathematische Strenge angestrebt.

Die Quantenmechanik hat durchaus philosophische und weltanschauliche Konsequenzen von nicht geringer Bedeutung. Die Diskussion darüber ist allerdings aufgrund mangelnder Kenntnis der physikalischen Zusammenhänge häufig komplett fehlgeleitet. Wenn scheinbare Alltagsbegriffe wie 'Wahrscheinlichkeit' oder 'Unschärfe' im Zentrum der Diskussion stehen, glauben leider viele beflissene Zeitgenossen, darüber eine Meinung zu haben und mitreden zu können. Es empfiehlt sich aber vernünftigerweise, erst einmal zu lernen, was die Quantenmechanik genau ist, welche tatsächliche Bedeutung die in ihr auftretenden Konzepte haben, und was sie vorhersagen kann, bevor man ihre geisteswissenschaftlichen Konsequenzen diskutiert. In dieser Vorlesung werden daher philosophische Aspekte zurückgestellt oder nur am Rande erwähnt.

## Literatur

Es gibt viele Lehrbücher zur Quantenmechanik, darunter nur wenige, von denen abgeraten werden muß. Daher ist für jeden Studierenden dasjenige Lehrbuch das beste, welches ihr oder ihm am besten gefällt.

Für besonders empfehlenswert halte ich

- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantenmechanik 1 & 2, De Gruyter Verlag,
- G. Grawert, Quantenmechanik, AULA Verlag (vergriffen),
- E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Wiley & Sons,
- G. Baym, Lectures on Quantum Mechanics, Perseus Books,
- S. Weinberg, Lectures on Quantum Mechanics, Cambridge University Press,
- K. Gottfried, T.-M. Yan, Quantum Mechanics: Fundamentals, Springer Verlag.

Weitere gute Lehrbücher zur Quantenmechanik sind

- M. Bartelmann et al, Theoretische Physik, Springer Verlag,
- F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer Verlag,
- A. Messiah, Quantenmechanik 1 & 2, de Gruyter Verlag,
- L. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 3, Verlag Harri Deutsch,
- L. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw,
- W. Thirring, Lehrbuch der theoretischen Physik 3 – Quantenmechanik von Atomen und Molekülen, Springer Verlag.

Gute Bücher, die speziellere Themen behandeln (nicht als Lehrbücher geeignet) sind

- J.S. Bell, Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics, Cambridge Univ. Press,

- S. Haroche, J.-M. Raimond, Exploring the Quantum – Atoms, Cavities, and Photons, Oxford Univ. Press.

Grundlegende, klassische, und immer noch lesenswerte Werke sind

- P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press,
- J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Springer Verlag,
- W. Heisenberg, Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Hirzel Verlag.

Bei entsprechendem Bedarf sind folgende Lehrbücher zu mathematischen Grundlagen zu empfehlen:

- K. Jänich, Mathematik 1 & 2, geschrieben für Physiker, Springer Verlag,
- K. Jänich, Analysis für Physiker und Ingenieure, Springer Verlag.

## Zu diesen Notizen

Diese Vorlesungsnotizen können und sollen die Vorlesung nicht ersetzen. Sie sollen vielmehr das Nacharbeiten der Vorlesung erleichtern.

Die hier behandelten Themen wurden zum großen Teil in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts erforscht. Wahrscheinlich enthalten diese Notizen keine Gleichung, die sich nicht bereits in Publikationen, Lehrbüchern oder Vorlesungsskripten anderer Autoren findet. In den vorliegenden Notizen wird lediglich der Versuch einer nützlichen und hoffentlich kohärenten Darstellung der Quantenmechanik unternommen, die sich an Studenten des Bachelorstudiengangs Physik richtet. Es wird keinerlei Anspruch auf Originalität, letzte Exaktheit oder Vollständigkeit erhoben. Teile dieser Darstellung orientieren sich an Vorlesungen, durch die der Autor selber wichtige Aspekte der Quantenmechanik gelernt hat, darunter insbesondere Vorlesungen von Dieter Schütte an der Universität Bonn und von Hans Günter Dosch an der Universität Heidelberg.

# Kapitel I

## Motivation

In diesem kurzen einleitenden Kapitel wollen wir uns zunächst einige physikalische Phänomene vergegenwärtigen, die im Rahmen der klassischen Physik nicht beschrieben werden können. Die entsprechenden Experimente haben zur Zeit der Entstehung der Quantenmechanik erheblich zur Entwicklung der Theorie beigetragen. Wir werden dann einige der zahlreichen Anwendungen der Quantenmechanik nennen, bevor wir einen kurzen Überblick über einige wichtige Konzepte geben, die wir im Laufe der Vorlesung genauer verstehen wollen. Eine Gegenüberstellung von wichtigen Begriffen aus der klassischen Physik und der Quantenmechanik soll schließlich die Orientierung in den folgenden Kapiteln erleichtern.

### I.1 Klassisch nicht erklärbare Phänomene

#### Schwarzkörperstrahlung

Betrachten wir einen Körper bei Temperatur  $T$ , der sich im Strahlungsgleichgewicht befindet. Er emittiert im gesamten Frequenzspektrum elektromagnetische Strahlung, die eine spektrale Energiedichte  $\rho(T, \nu)$  aufweist.

Die klassische Beschreibung führt auf das **Rayleigh-Jeans-Gesetz** (Rayleigh 1900, durch Jeans 1905 wurde der Vorfaktor korrigiert),

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T, \quad (\text{I.1})$$

worin  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Die gesamte Energiedichte im Hohlraum ist damit divergent:

$$u(T) = \int_0^{\infty} \rho(T, \nu) d\nu = \infty, \quad (\text{I.2})$$

was man als *Ultraviolett Katastrophe* bezeichnet.

Bei großen Frequenzen hatte Wien das **Wiensche Gesetz** gefunden,

$$\rho(T, \nu) = \nu^3 g\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (\text{I.3})$$

und einen empirischen Ansatz für die Funktion  $g$  entwickelt.

Planck interpolierte zwischen beiden Formeln und führte dazu eine dimensionsbehaftete Konstante  $h$  ein, das **Plancksche Wirkungsquantum**. Dessen numerischer Wert wurde zu

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J sec} \quad (\text{I.4})$$

bestimmt. Die resultierende **Plancksche Strahlungsformel** lautet

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (\text{I.5})$$

Planck konnte diese Formel dann aus einer Quantisierungsvorschrift für die abgegebene Strahlung herleiten. Sie reproduziert obige Formeln für kleine bzw. große  $\nu$ , und führt auf  $u(T) = aT^4$ , also das Stefan-Boltzmann-Gesetz. Insbesondere erhält man für kleine  $\nu$  den klassischen Grenzfall.

Der beste uns heute bekannte schwarze Strahler ist das gesamte Universum, dessen Mikrowellenhintergrund genau die Plancksche Formel für einen Strahler der Temperatur 2.75 K erfüllt.

## Photoelektrischer Effekt

## Compton-Effekt

## Doppelspalt-Beugung

## Atomspektroskopie

## Weitere Phänomene

Weitere Beispiele für klassisch nicht erklärbare Phänomene sind

- die Stabilität der Atome und der Atomkerne sowie die Radioaktivität,
- die Stabilität der Materie: ein Schlag mit der Faust auf den Tisch demonstriert tatsächlich das Paulische Ausschließungsprinzip.
- Supraleitung und Suprafluidität.

## I.2 Anwendungen der Quantenmechanik

Prominente Anwendungen der Quantenmechanik sind u. a.

- der Transistor, in dem die Bandstruktur der Halbleiter durch die Quantenmechanik bestimmt wird;
- der Laser, in dem stimulierte Emission stattfindet;
- das Elektronenmikroskop, in dem die Wellennatur der Materie ausgenutzt wird;
- die Kernspintomographie (MRT), wobei die Kernspinresonanz selbst ein quantenmechanischer Effekt ist, aber auch die benutzten supraleitenden Magneten auf Quantenmechanik beruhen;

- die Magnetoenzephalographie (MEG), bei der die magnetische Aktivität des Gehirn mittels SQUIDS (SQUID - Superconducting Quantum Interference Device) gemessen wird. Letztere werden allgemein zur Messung sehr kleiner Magnetfelder eingesetzt.
- Atomuhren und GPS: In Atomuhren wird die exakte Messung der Frequenzen von atomaren Übergängen benutzt. Die Sekunde ist definiert als das 9192631770-fache der Periodendauer, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinniveaus des Grundzustands des  $^{133}\text{Cs}$ -Atoms entspricht. Das Global Positioning System (GPS) benutzt die Laufzeitunterschiede der Signale zu vier verschiedenen GPS-Satelliten zur Ortsbestimmung auf der Erdoberfläche. Mit 'normalen' Uhren an Bord der Satelliten wäre die notwendige Genauigkeit nicht erreichbar.

### I.3 Konzepte und Konsequenzen der Quantenmechanik

Als Ausblick wollen wir einige wichtige Konzepte und Begrifflichkeiten nennen, die typisch für quantenmechanischen Verhalten sind und in der klassischen Physik nicht auftreten. Ziel ist es, diese Konzepte im Laufe der Vorlesung genauer zu verstehen.

- **Welle-Teilchen-Dualismus**, oder allgemeiner die **Komplementarität**: Diese Begriffe wurden (und werden heute weniger) benutzt, um den Widerspruch vieler Phänomene mit der klassischen Physik zu beschreiben.
- Die Wellen der Quantenmechanik sind **Wahrscheinlichkeitsamplituden**. Die Aussagen der Quantenmechanik sind *statistischer Natur* (M. Born, 1926).
- **Superpositionsprinzip**: ein quantenmechanisches System kann in einer Überlagerung von Zuständen sein, die sich klassisch ausschliessen.
- **Ausschließungsprinzip**: Bei Teilchen mit bestimmtem Spin (ungeradzahlig Vielfache von  $1/2$ ) können sich nicht zwei solche Teilchen im selben Quantenzustand befinden.
- **Unschärferelation**: Eine vollständige Charakterisierung eines Zustands ist in der Quantenmechanik im allgemeinen unmöglich, was auch mit dem Meßprozeß verbunden ist.
- **Korrespondenzprinzip**: Die Quantenmechanik reduziert sich auf die klassische Theorie für den Grenzwert großer Quantenzahlen.
- Eine große Bedeutung haben **Korrelationen**, z. B. in Einstein-Podolski-Rosen (EPR) Experimenten und 'delayed choice' Experimenten, in denen scheinbare 'Fernwirkungen' auftreten.
- **Matrizenmechanik** (Heisenberg, 1925) und **Wellenmechanik** (Schrödinger, 1926) sind äquivalente Darstellungen der allgemeinen (abstrakte) Formulierung der Quantenmechanik durch Dirac (1925).
- Wichtige Hilfsmittel bei der Aufstellung der Quantenmechanik waren **Gedankenexperimente**. Bemerkenswerterweise sind viele davon heute praktische durchführbar!
- Bis heute ist der am wenigsten verstandene Aspekt der Quantenmechanik der Meßprozeß. Insbesondere führt diese Problematik auf die Frage der objektiven Realität der

Wellenfunktion. Hier unterscheiden sich die sog. **'Kopenhagener Interpretation'** und die **'Many-Worlds Interpretation'** der Quantenmechanik. Dabei geht es unter anderem um die Unterscheidung/Grenze zwischen Quantenobjekt und klassischer Welt bzw. Meßapparat.

## I.4 Elemente der klassischen und der Quanten-Physik

Ebenfalls als Ausblick und zur Orientierung im folgenden Kapitel hier eine Übersicht einiger Grundelemente der klassischen und der Quanten-Physik:

Klassische Physik	Quantenphysik
<b>reiner Zustand</b>	
Punkt im Phasenraum $(\vec{q}, \vec{p})$ z. B. ebene e. m. Welle $\vec{E}_0 \sin(kr)$	Vektor $ \psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H}$
<b>gemischter Zustand</b>	
Dichte im Phasenraum $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ $\rho \geq 0, \int \rho dq dp = 1$ z. B. unpolarisierte ebene e. m. Welle	statistischer Operator selbstadjungierter Operator $\rho$ in $\mathcal{H}$ $\text{tr } \rho = 1$ und Eigenwerte $\geq 0$
<b>Observable</b>	
Funktion des Zustands, $f(\vec{q}, \vec{p})$ z. B. $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$	selbstadjungierter Operator in $\mathcal{H}$ , $\mathbf{A}$ z. B. Hamilton-Operator $\mathbf{H}$
<b>mögliche Meßwerte</b>	
Wertebereich von $f(\vec{q}, \vec{p})$	Eigenwerte von $\mathbf{A}$
<b>beobachtete Messwerte</b>	
Wert der Funktion $f(\vec{q}, \vec{p})$ Funktional des gemischten Zustands: $\langle f \rangle = \int d^3 q d^3 p \rho(\vec{p}, \vec{q}) f(\vec{q}, \vec{p})$	Erwartungswert: $\langle \psi   \mathbf{A} \psi \rangle$ Spur $\text{tr}(\rho \mathbf{A})$
<b>zeitliche Entwicklung</b>	
Hamilton-Gleichungen für $\vec{p}(t), \vec{q}(t)$ $\partial_t p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \partial_t q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$	im Schrödinger-Bild: Schrödinger-Gl. $i\hbar \partial_t  \psi\rangle = \mathbf{H}  \psi\rangle$

# Kapitel II

## Aufbau der Quantenmechanik

### II.1 Hilberträume

Wie wir sehen werden, sind Quantenzustände *abstrakte* Objekte in einem Hilbertraum. Wellenfunktionen als Funktionen des Ortes, wie sie häufig diskutiert werden (später auch von uns), haben aber keinerlei realere Bedeutung als die abstrakten Zustände! Im Gegenteil ist es so, daß die Konzentration auf die 'klassische', nur auf dem Ortsraum basierende Intuition gelegentlich das Verständnis der Quantenmechanik erschwert und Ursprung vieler scheinbarer Paradoxien ist.

#### II.1.a Hilbertraum

*Definition: Hilbertraum*<sup>1</sup>

Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum  $\mathcal{H}$  über  $\mathbb{C}$  mit einem Skalarprodukt, der vollständig und separabel ist. Das heißt:

1.  $\mathcal{H}$  ist ein **Vektorraum**:

Für  $f, g \in \mathcal{H}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  ist  $\alpha f + \beta g \in \mathcal{H}$ .

2. **Skalarprodukt**:

Ein Skalarprodukt auf  $\mathcal{H}$  ist eine Abbildung  $(\cdot, \cdot) : \mathcal{H}^2 \rightarrow \mathbb{C}$ , so daß für  $f, g, h \in \mathcal{H}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt

$$\begin{aligned}(f, g) &= (g, f)^* \\ (f, \alpha g + \beta h) &= \alpha(f, g) + \beta(f, h) \\ (f, f) &\geq 0, \quad \text{und} \quad (f, f) = 0 \text{ genau wenn } f = 0.\end{aligned}\tag{II.1}$$

Durch das Skalarprodukt wird eine **Norm** auf  $\mathcal{H}$  definiert:

$$\|f\| = \sqrt{(f, f)}\tag{II.2}$$

---

<sup>1</sup>Wir betrachten hier strenggenommen nur einen Spezialfall. Allgemein ist ein Hilbertraum nicht notwendig über  $\mathbb{C}$  definiert und auch nicht notwendig separabel. Auch im folgenden werden wir nicht alle mathematischen Details diskutieren. Für deren Diskussion siehe z. B. J. Weidmann, 'Lineare Operatoren in Hilberträumen', Teubner Verlag.

**3. Vollständigkeit:**

Jede Cauchyfolge konvergiert in  $\mathcal{H}$ . Dabei ist eine Cauchyfolge eine Folge  $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$  mit

$$\forall \epsilon > 0 \quad \exists M \in \mathbb{N} \quad \forall n, m > M \quad \|f_n - f_m\| < \epsilon, \quad (\text{II.3})$$

und Konvergenz einer Folge gegen ein  $f \in \mathcal{H}$  (sog. 'starke Konvergenz') bedeutet

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\| = 0. \quad (\text{II.4})$$

**4. Separabilität:**

Es gibt eine *abzählbare* orthonormale Basis  $e_1, e_2, \dots, e_n, \dots$  (d. h.  $(e_i, e_j) = \delta_{ij}$ ), so daß für jedes  $f \in \mathcal{H}$

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e_n \quad \text{mit} \quad c_n = (e_n, f). \quad (\text{II.5})$$

**Bemerkungen**

Die Elemente des Hilbertraums werden in der Quantenmechanik als **Zustände** bezeichnet.

Aus den Eigenschaften des Skalarprodukts folgt

- Es gilt

$$(\alpha f, \beta g) = \alpha^* \beta (f, g), \quad (\text{II.6})$$

- **Schwarzsche Ungleichung**

Für  $f, g \in \mathcal{H}$  gilt

$$|(f, g)|^2 \leq (f, f)(g, g) \quad (\text{II.7})$$

und Gleichheit genau dann wenn  $f = \alpha g$  mit  $\alpha \in \mathbb{C}$  (Beweis siehe Übungen).

- Man kann jeden Vektor in  $\mathcal{H}$  durch eine Folge komplexer Zahlen darstellen:

$$f \in \mathcal{H} \quad \longleftrightarrow \quad (c_1, c_2, \dots)$$

mit  $c_n = (e_n, f)$  für eine O.N. Basis  $\{e_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ .

**Beispiele**

- komplexer n-dimensionaler Vektorraum
- $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$ , der Raum der komplexwertigen (nach Lebesgue) quadratintegriblen Funktionen  $\phi(\vec{x})$  auf  $\mathbb{R}^d$ , d. h.

$$\int d^d x |\phi(\vec{x})|^2 < \infty. \quad (\text{II.8})$$

Das Skalarprodukt ist in diesem Fall

$$(\psi, \phi) = \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \phi(\vec{x}). \quad (\text{II.9})$$

### Notation

In der Quantenmechanik benutzt man oft eine von Dirac eingeführte Notation: einen Vektor aus  $\mathcal{H}$  bezeichnet man mit einem **Ket**  $|\rangle$ , z. B.  $|f\rangle$  für  $f \in \mathcal{H}$ .

Es gibt den zu  $\mathcal{H}$  dualen Raum  $\mathcal{H}^*$  der linearen Funktionale auf  $\mathcal{H}$ , d. h.

$$\mathcal{F} : |\psi\rangle \in \mathcal{H} \longmapsto \mathcal{F}(|\psi\rangle) \in \mathbb{C} \quad (\text{II.10})$$

mit

$$\mathcal{F}(\lambda|\psi_1\rangle + \mu|\psi_2\rangle) = \lambda\mathcal{F}(|\psi_1\rangle) + \mu\mathcal{F}(|\psi_2\rangle). \quad (\text{II.11})$$

Vektoren in  $\mathcal{H}^*$  nennt man **Bras**. Offenbar wird mittels Skalarprodukt jedem Ket  $|f\rangle$  ein Bra  $\langle f|$  zugeordnet:  $\langle f|g\rangle \in \mathbb{C}$  – im Englischen als bracket (bra-c-ket) bezeichnet, was die Benennung der Bras und Kets erklärt.<sup>2</sup>

### II.1.b Tensorprodukt von Hilberträumen

Wir betrachten zwei Hilberträume  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  mit Elementen  $|f^1\rangle, |g^1\rangle, \dots$ , bzw.  $|f^2\rangle, |g^2\rangle, \dots$ . Das **Tensorprodukt** oder **direkte Produkt**  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  der beiden Räume ist definiert durch die Elemente

$$|f\rangle = |f^1\rangle \otimes |f^2\rangle \quad (\text{II.12})$$

und deren Linearkombinationen<sup>3</sup>, mit dem Skalarprodukt

$$\langle f|g\rangle = \langle f^1|g^1\rangle \langle f^2|g^2\rangle. \quad (\text{II.13})$$

Es gilt

- $$(\lambda|f^1\rangle) \otimes |f^2\rangle = \lambda|f^1\rangle \otimes |f^2\rangle = |f^1\rangle \otimes (\lambda|f^2\rangle) \quad (\text{II.14})$$

- $$|f^1\rangle \otimes (|f^2\rangle + |g^2\rangle) = |f^1\rangle \otimes |f^2\rangle + |f^1\rangle \otimes |g^2\rangle \quad (\text{II.15})$$

- Ist  $\{|e_n^1\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  eine O. N. Basis von  $\mathcal{H}_1$  und  $\{|e_m^2\rangle\}_{m \in \mathbb{N}}$  eine O. N. Basis von  $\mathcal{H}_2$ , so ist  $\{|e_n^1\rangle \otimes |e_m^2\rangle\}_{n, m \in \mathbb{N}}$  eine O. N. Basis von  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ .

Für jeden Vektor  $|f\rangle$  gibt es also eine Entwicklung

$$|f\rangle = \sum_{n, m \in \mathbb{N}} c_{nm} |e_n^1\rangle \otimes |e_m^2\rangle \quad (\text{II.16})$$

mit  $c_{nm} \in \mathbb{C}$ .

Entsprechend definiert man höhere Tensorprodukte  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \otimes \dots$ .

<sup>2</sup>Man kann zeigen, daß es in unendlich-dimensionalen Hilberträumen zwar zu jedem Ket ein Bra gibt, aber nicht zu jedem möglichen Bra ein Ket. Dieser Sachverhalt wird für uns keine Rolle spielen. Für Details siehe z. B. Cohen-Tannoudji et al.

<sup>3</sup>genauer: die lineare abgeschlossene Hülle solcher Produkte

### Beispiele

- $\mathbb{C}^n \otimes \mathbb{C}^m = \mathbb{C}^{n \cdot m}$
- $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^n) \otimes \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^m) = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{n+m})$
- Sind  $\mathcal{L}_2(S^2)$  die auf der Einheitskugel im  $\mathbb{R}^3$  mit Maß  $d \cos \theta d\varphi$  quadratintegrablen Funktionen (mit Basis  $Y_{lm}$ ), und  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}_+)$  die auf der positiven reellen Achse mit Maß  $r^2 dr$  quadratintegrablen Funktionen  $g(r)$ , so ist  $\mathcal{L}_2(S^2) \otimes \mathcal{L}_2(\mathbb{R}_+) = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3)$ .

### Symmetrische und antisymmetrische Produkträume

Wir definieren den **antisymmetrischen Produktraum**  $\mathcal{H}_{\text{antisym}} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$  als lineare Hülle der antisymmetrisierten Produktvektoren

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|f\rangle \otimes |g\rangle - |g\rangle \otimes |f\rangle) . \quad (\text{II.17})$$

Hierzu müssen natürlich die beiden Faktoren des Tensorprodukts  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$  übereinstimmen. Analog definieren wir den **symmetrischen Produktraum**  $\mathcal{H}_{\text{sym}} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$  als lineare Hülle der symmetrisierten Produktvektoren

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|f\rangle \otimes |g\rangle + |g\rangle \otimes |f\rangle) . \quad (\text{II.18})$$

Diese Definitionen erweitert man ganz analog auf höhere Tensorräume  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \dots$ .

## II.2 Lineare Operatoren

### II.2.a Matrizen in endlich-dimensionalen Vektorräumen

Wir betrachten lineare Abbildungen auf  $n$ -dimensionalen Vektorräumen über  $\mathbb{C}$ . Solche Abbildungen sind darstellbar durch Matrizen:

$$\mathbf{A} = (a_{ik}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ & \dots & & a_{nn} \end{pmatrix} . \quad (\text{II.19})$$

Die zu dieser Matrix **adjungierte Matrix** erhält man durch komplexe Konjugation und Transposition:<sup>4</sup>

$$\mathbf{A}^\dagger = (\overline{\mathbf{A}})^\text{T} , \quad (\text{II.20})$$

<sup>4</sup>Oft schreiben Mathematiker  $\mathbf{A}^*$  statt  $\mathbf{A}^\dagger$  und  $\bar{\alpha}$  statt  $\alpha^*$ .

d. h.

$$\mathbf{A}^\dagger = (a_{ki}^*) = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & a_{31}^* & \dots \\ a_{12}^* & a_{22}^* & a_{32}^* & \dots \\ a_{13}^* & a_{23}^* & a_{33}^* & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ & \dots & & a_{nn}^* \end{pmatrix}. \quad (\text{II.21})$$

Die Einheitsmatrix ist

$$\mathbf{1} = (\delta_{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \dots & & & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.22})$$

Es ist

$$|\mathbf{A}f\rangle = \begin{pmatrix} \sum_i a_{1i} f_i \\ \sum_i a_{2i} f_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & \\ & a_{ik} \\ & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ f_k \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{II.23})$$

- Es gilt

$$\langle f | \mathbf{A}g \rangle = \langle \mathbf{A}^\dagger f | g \rangle = \langle g | \mathbf{A}^\dagger f \rangle^*. \quad (\text{II.24})$$

- $a \in \mathbb{C}$  ist **Eigenwert** von  $\mathbf{A}$  und  $|f_a\rangle$  zugehöriger **Eigenvektor**, wenn

$$|\mathbf{A}f_a\rangle = a |f_a\rangle. \quad (\text{II.25})$$

- Eine Matrix  $\mathbf{U}$  heißt **unitär**, wenn  $\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger$ . Dann gilt

$$\langle \mathbf{U}f | \mathbf{U}g \rangle = \langle f | g \rangle. \quad (\text{II.26})$$

(Dies ist eine Verallgemeinerung von Drehungen und Raumspiegelungen auf Vektorräume über  $\mathbb{C}$ .)

- Ist  $\{|e_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$  ein vollständiges System, so auch  $\{|\mathbf{U}e_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$ , falls  $\mathbf{U}$  unitär ist.
- Eine Matrix  $\mathbf{A}$  heißt **hermitesch**, **symmetrisch** oder **selbstadjungiert**, wenn

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{II.27})$$

- Es gilt der Satz:

Wenn  $\mathbf{A}$  hermitesch, so gibt es eine unitäre Matrix  $\mathbf{U}$ , so daß

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U} = \text{diagonal} \quad (\text{II.28})$$

mit reellen Diagonalelementen (= Eigenwerten von  $\mathbf{A}$ ). Die Eigenwerte sind Lösungen der sog. **Säkulargleichung**

$$\det(\mathbf{A} - x\mathbf{1}) = 0. \quad (\text{II.29})$$

- Die **Spur** ist die Summe der Diagonalelemente,

$$\operatorname{tr} \mathbf{A} = \operatorname{tr}(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^n a_{ii}, \quad (\text{II.30})$$

die unabhängig von der Basiswahl ist, denn

$$\operatorname{tr}(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}) = \operatorname{tr}(\mathbf{A} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger) = \operatorname{tr}(\mathbf{A}) \quad (\text{II.31})$$

falls  $\mathbf{U}$  unitär.

## II.2.b Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum

Ein linearer Operator  $\mathbf{A}$  ist eine Abbildungsvorschrift für Elemente aus  $\mathcal{H}$  mit Definitionsbereich  $\mathcal{D}_{\mathbf{A}} \subset \mathcal{H}$ , d. h.

$$\begin{aligned} \mathbf{A} : \mathcal{D}_{\mathbf{A}} &\longrightarrow \mathcal{H} \\ |f\rangle &\longmapsto |g\rangle = \mathbf{A}|f\rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

so daß für  $f_1, f_2 \in \mathcal{H}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt

$$\mathbf{A}|\alpha f_1 + \beta f_2\rangle = \alpha \mathbf{A}|f_1\rangle + \beta \mathbf{A}|f_2\rangle. \quad (\text{II.33})$$

Man schreibt statt  $\mathbf{A}|f\rangle$  auch oft  $|\mathbf{A}f\rangle$ .

- $\mathbf{A}^\dagger$  ist zu  $\mathbf{A}$  **adjungierter Operator**, falls

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}^\dagger f | g \rangle &= \langle f | \mathbf{A} g \rangle \\ \langle \mathbf{A} f | g \rangle &= \langle f | \mathbf{A}^\dagger g \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

- $|f\rangle$  ist **Eigenvektor** zu  $\mathbf{A}$  mit **Eigenwert**  $a \in \mathbb{C}$ , wenn

$$\mathbf{A}|f\rangle = a|f\rangle. \quad (\text{II.35})$$

Die Gesamtheit der Eigenwerte heißt **Spektrum**. Mit  $|f\rangle$  ist auch  $\alpha|f\rangle$  ( $\alpha \in \mathbb{C}$ ) Eigenvektor:

$$\mathbf{A}(\alpha|f\rangle) = \alpha \mathbf{A}|f\rangle = \alpha a|f\rangle = a(\alpha|f\rangle). \quad (\text{II.36})$$

Wir können daher immer auf 1 normieren, d. h.  $|f\rangle$  so wählen, daß  $\langle f | f \rangle = 1$ . Es hat aber mit  $|f\rangle$  auch  $e^{i\theta}|f\rangle$  die Norm 1. Durch lineare Operatoren lassen sich daher  $|f\rangle$  und  $e^{i\theta}|f\rangle$  nicht unterscheiden. (Zustände der Quantenmechanik sind daher Äquivalenzklassen von Vektoren im Hilbertraum, sog. "Strahlen" im Hilbertraum, s. u.) Die relativen Phasen sind aber wichtig!

Ein Eigenwert heißt **nicht-entartet**, wenn der Eigenvektor bis auf einen komplexen Faktor eindeutig bestimmt ist.

Ein Eigenwert heißt **entartet**, wenn es mindestens zwei linear unabhängige Eigenvektoren zum diesem Eigenwert gibt. Man spricht von  **$g$ -facher Entartung**, wenn  $g$  linear unabhängige Eigenvektoren zu diesem Eigenwert existieren. Linearkombinationen solcher Eigenvektoren haben wieder denselben Eigenwert.

- Ein Operator heißt **selbstadjungiert (hermitesch, symmetrisch)**, falls

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A} \quad (\text{II.37})$$

und die Definitionsbereiche beider Operatoren übereinstimmen. (Es gibt Unterschiede zwischen den drei Begriffen, die für uns aber nicht von Bedeutung sein werden.<sup>5</sup>) Die Observablen der Quantenmechanik sind selbstadjungierte Operatoren.

- Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell.
- Zwei Eigenvektoren eines hermiteschen Operators zu *verschiedenen* Eigenwerten sind orthogonal. Denn:  $\langle f_1 | \mathbf{A} f_2 \rangle = a_1 \langle f_1 | f_2 \rangle$  und  $\langle f_1 | \mathbf{A} f_2 \rangle = a_2 \langle f_1 | f_2 \rangle$  implizieren  $\langle f_1 | f_2 \rangle = 0$  falls  $a_1 \neq a_2$ .
- Es gilt der Satz:<sup>6</sup>  
Die Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operators bilden ein vollständiges System im Hilbertraum.
- Der **Erwartungswert** eines Operators  $\mathbf{A}$  im normierten Zustand  $|f\rangle$  ist

$$\langle f | \mathbf{A} f \rangle = \langle \mathbf{A}^\dagger f | f \rangle = \langle f | \mathbf{A}^\dagger f \rangle^* . \quad (\text{II.38})$$

Daher sind Erwartungswerte selbstadjungierter Operatoren reell. (Man schreibt oft auch  $\langle f | \mathbf{A} | f \rangle$  statt  $\langle f | \mathbf{A} f \rangle$ .)

- Ein **unitärer Operator** ist ein solcher, für den

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} \quad (\text{II.39})$$

oder, gleichbedeutend damit,

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger . \quad (\text{II.40})$$

- Unitäre Operatoren erhalten das Skalarprodukt. Sie bilden eine O. N.-Basis in eine andere ab (analog einer Koordinatentransformation),

$$\langle \mathbf{U} e_i | \mathbf{U} e_j \rangle = \langle e_i | \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} e_j \rangle = \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} . \quad (\text{II.41})$$

- Ein **Projektionsoperator** ist einer, für den gilt

$$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P} \quad \text{und} \quad \mathbf{P}^\dagger = \mathbf{P} . \quad (\text{II.42})$$

Ist der Bildraum des Projektionsoperators ein-dimensional, d. h. besteht nur aus dem Vielfachen *eines* Vektors  $|e\rangle$  mit  $\| |e\rangle \| = 1$ , so ist

$$\mathbf{P}_e = |e\rangle \langle e| \quad (\text{II.43})$$

mit  $\mathbf{P}_e |f\rangle = |e\rangle \langle e| f\rangle$ .

Für  $|g\rangle = \alpha |e\rangle + |h_\perp\rangle$  mit  $\langle e | h_\perp \rangle = 0$  gilt

$$\mathbf{P}_e |g\rangle = |e\rangle \langle e| g\rangle = \alpha |e\rangle . \quad (\text{II.44})$$

<sup>5</sup>Genauer heißt ein Operator hermitesch, wenn er zu sich selbst formal adjungiert ist. Er heißt symmetrisch, wenn er zusätzlich dicht definiert ist. Er heißt selbstadjungiert, wenn er symmetrisch ist und die Definitionsbereiche von  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}^\dagger$  übereinstimmen.

<sup>6</sup>Auch hier gibt es in  $\infty$ -dimensionalen Vektorräumen Feinheiten, die für uns nicht relevant sein werden.

- Ist  $\{|e_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  ein vollständiges Orthonormalsystem, so

$$\mathbf{1} = \sum_i |e_i\rangle \langle e_i| . \quad (\text{II.45})$$

- Die **Spur** eines Operators  $\mathbf{A}$  ist definiert als

$$\text{tr}(\mathbf{A}) = \sum_i \langle e_i | \mathbf{A} e_i \rangle \quad (\text{II.46})$$

mit einem vollständigen System  $\{|e_i\rangle\}_i$ . Die Spur ist unabhängig von der Wahl des vollständigen Systems. (Beweis siehe Übungen.)

- Das **Produkt** von Operatoren ist definiert als

$$\mathbf{AB} |f\rangle = \mathbf{A} |\mathbf{B}f\rangle = |\mathbf{AB}f\rangle . \quad (\text{II.47})$$

- Der **Kommutator** zweier Operatoren ist

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} . \quad (\text{II.48})$$

Ist  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ , d. h.  $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$ , so sagt man, daß  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  **kommutieren**.

- Der **Antikommutator** zweier Operatoren ist definiert als

$$\{\mathbf{A}, \mathbf{B}\} = \mathbf{AB} + \mathbf{BA} . \quad (\text{II.49})$$

- Ist  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$  und  $|f\rangle$  Eigenvektor zu  $\mathbf{A}$  mit Eigenwert  $a$ , so ist auch  $\mathbf{B} |f\rangle$  Eigenvektor zu  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{AB} |f\rangle = \mathbf{BA} |f\rangle = \mathbf{B} a |f\rangle = a \mathbf{B} |f\rangle . \quad (\text{II.50})$$

(Aber:  $\mathbf{B} |f\rangle$  ist nur dann zu  $|f\rangle$  proportional, wenn  $a$  nicht entartet ist.) Der Eigenraum  $\mathcal{H}_a$  von  $\mathbf{A}$  zum Eigenwert  $a$  ist also invariant unter  $\mathbf{B}$ .

- Sind  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  hermitesch,  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$  und  $|f_1\rangle, |f_2\rangle$  Eigenvektoren zu  $\mathbf{A}$  mit *verschiedenen* Eigenwerten, so ist  $\langle f_1 | \mathbf{B} f_2 \rangle = 0$ , denn  $\mathbf{AB} |f_2\rangle = a_2 |\mathbf{B} f_2\rangle$  (s. o.), und Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

- **Satz:**

Sind  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  selbstadjungiert und ist  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ , so haben  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  *gemeinsame* Eigenvektoren, aus denen man eine O. N. Basis von  $\mathcal{H}$  konstruieren kann.

- Eine **Funktion**  $F(\mathbf{A})$  eines Operators kann man auf zwei Arten definieren:

- Hat  $F(x)$  eine Potenzreihenentwicklung,

$$F(x) = \sum_n F_n x^n , \quad (\text{II.51})$$

so kann man definieren

$$F(\mathbf{A}) = \sum_n F_n \mathbf{A}^n , \quad (\text{II.52})$$

zum Beispiel für die Exponentialfunktion  $\exp(\mathbf{A})$ .

- Für einen Eigenvektor  $|\phi_n\rangle$  mit  $\mathbf{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$  gilt  $F(\mathbf{A})|\phi_n\rangle = F(a_n)|\phi_n\rangle$ . Hat der Operator ein vollständiges System von Eigenvektoren, z.B. wenn er selbstadjungiert ist, dann kann man jeden Vektor in solche Eigenvektoren zerlegen,  $|g\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle$ , und es gilt

$$F(\mathbf{A})|g\rangle = \sum_j c_j F(a_j) |\phi_j\rangle . \quad (\text{II.53})$$

Wenn beide Definitionen angewandt werden können, führen sie zum selben Resultat.

- Ist  $\mathbf{A}$  hermitesch, so ist  $\exp(i\mathbf{A})$  unitär (siehe Übungen).
- Es ist im allgemeinen  $\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) \neq \exp(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ , falls nicht  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ . Für den allgemeinen Fall, d. h. zwei allgemeine Operatoren  $\mathbf{C}$  und  $\mathbf{D}$  gilt die **Baker-Campbell-Hausdorff-Formel**

$$\exp(\mathbf{C})\exp(\mathbf{D}) = \exp(\mathbf{C} + \mathbf{D} + Z(\mathbf{C}, \mathbf{D})) \quad (\text{II.54})$$

mit

$$Z(\mathbf{C}, \mathbf{D}) = \frac{1}{2} [\mathbf{C}, \mathbf{D}] + \frac{1}{12} [\mathbf{C}, [\mathbf{C}, \mathbf{D}]] - \frac{1}{12} [\mathbf{D}, [\mathbf{C}, \mathbf{D}]] + \dots . \quad (\text{II.55})$$

- Wenn aber  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  jeweils mit ihrem Kommutator vertauschen, d. h.  $[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{A}] = 0$  und  $[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{B}] = 0$  (dieser Fall tritt in der Quantenmechanik oft auf, z.B. wenn der Kommutator  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$  eine komplexe Zahl ist), so gelten die einfacheren Formeln (s. Übungen)

$$\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) = \exp\left(\mathbf{A} + \mathbf{B} + \frac{1}{2} [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\right) \quad (\text{II.56})$$

und

$$\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) = \exp(\mathbf{B})\exp(\mathbf{A})\exp([\mathbf{A}, \mathbf{B}]) . \quad (\text{II.57})$$

- **Tensorprodukt** oder **direktes Produkt** von Operatoren:

Ist  $\mathbf{A}_1$  ein linearer Operator auf  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathbf{A}_2$  ein linearer Operator auf  $\mathcal{H}_2$ , so definiert man

$$(\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{A}_2)(|f^1\rangle \otimes |f^2\rangle) = |\mathbf{A}_1 f^1\rangle \otimes |\mathbf{A}_2 f^2\rangle . \quad (\text{II.58})$$

Für einen beliebigen Vektor  $|f\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ ,

$$|f\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\phi_n\rangle \otimes |\psi_m\rangle , \quad (\text{II.59})$$

gilt dann

$$(\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{A}_2)|f\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\mathbf{A}_1 \phi_n\rangle \otimes |\mathbf{A}_2 \psi_m\rangle . \quad (\text{II.60})$$

Jedes  $\mathbf{A}_1$  läßt sich in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  **einbetten** als  $\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{1}_{\mathcal{H}_2}$ .

Für  $\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{1}_{\mathcal{H}_2} + \mathbf{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \mathbf{A}_2$  schreiben Physiker oft  $\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$ .

## II.3 Postulate der Quantenmechanik

Wir geben die Postulate zunächst für den Fall des **reinen Zustands** an – nicht weil dieser wichtiger ist, sondern weil er einfacher ist. Der **gemischte Zustand** ist der allgemeinere und wichtigere. Dieser wird beschrieben durch den statistischer Operator, siehe Kapitel II.5.

## Postulate

### 1. Zustände

Zustände werden beschrieben durch Vektoren<sup>7</sup>  $|\psi\rangle$  in einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$ .

*Bemerkung:*

Dies impliziert das Superpositionsprinzip, das wichtigste Prinzip der Quantenmechanik.

### 2. Observablen

Observablen, d. h. meßbare physikalische Größen, werden beschrieben durch selbstadjungierte Operatoren  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$  auf  $\mathcal{H}$ .

*Bemerkung:*

Dies impliziert die Quantisierung von Meßwerten, da selbstadjungierte Operatoren diskrete Spektren haben können. Es sind aber auch kontinuierliche Spektren möglich.

### 3. Mögliche Meßwerte

Die möglichen Meßwerte einer Observablen  $\mathbf{A}$  sind die Eigenwerte von  $\mathbf{A}$ .

*Bemerkung:*

Dies impliziert, daß Meßwerte immer reell sind.

### 4. Ausgang der Messung

Sei  $\{|\phi_j\rangle\}_j$  ein vollständiges System von normierten Eigenvektoren der Observable  $\mathbf{A}$  mit Eigenwerten  $a_j$ , d. h.  $\mathbf{A}|\phi_j\rangle = a_j|\phi_j\rangle$ . Ist das System im Zustand  $\psi$  mit  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ , so ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Einzelmessung an *einem* von vielen gleich präparierten Systemen (dem **quantenmechanischen Ensemble**) den nichtentarteten Meßwert  $a_j$  zu erhalten,

$$w_j = |\langle\phi_j|\psi\rangle|^2. \quad (\text{II.61})$$

Ist  $a_j$   $g_j$ -fach entartet, so

$$w_j = \sum_{i=1}^{g_j} |\langle\phi_j^i|\psi\rangle|^2, \quad (\text{II.62})$$

worin  $\{|\phi_j^i\rangle\}_{i\in\{1,\dots,g_j\}}$  eine O. N. Basis des Eigenraums zu  $a_j$  ist. (Dies ist unabhängig von der Wahl dieser Basis.)

*Bemerkungen:*

- Als Observable ist der Operator  $\mathbf{A}$  ein selbstadjungierter Operator und besitzt daher immer ein solches vollständiges System von orthonormierten Eigenvektoren. (Im Fall von entarteten Eigenwerten kann man eine Basis der entsprechenden entarteten Unterräumen orthonormieren.)

<sup>7</sup>genauer: durch Äquivalenzklassen solcher Vektoren, siehe Bemerkung zu Postulat 4 unten

Man kann den Zustand  $|\psi\rangle$  in dieses vollständige Orthonormalsystem entwickeln, z. B. im nicht-entarteten Fall

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle . \quad (\text{II.63})$$

Damit ist dann<sup>8</sup> zufolge (II.61)

$$w_j = |\langle\phi_j | \psi\rangle|^2 = |c_j|^2 . \quad (\text{II.65})$$

Man erkennt, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit, bei der Messung irgendeinen der Werte  $\{a_j\}$  zu erhalten, gleich eins ist, denn

$$\sum_j w_j = \sum_j |c_j|^2 = \langle\psi | \psi\rangle = 1 . \quad (\text{II.66})$$

Analoges gilt für den entarteten Fall.

Bei  $N$  Messungen erhält man  $N_j$  mal den Wert  $a_j$ , und es gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_j}{N} = w_j . \quad (\text{II.67})$$

- Der Mittelwert der Meßwerte bei einer großen Anzahl  $N$  von Einzelmessungen ist

$$\frac{1}{N} \sum_n a_n N_n \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sum_n a_n w_n = \sum_n a_n |c_n|^2 . \quad (\text{II.68})$$

Betrachtet man den Erwartungswert von  $\mathbf{A}$ , den man häufig auch auf folgende Weisen schreibt

$$\langle\psi | \mathbf{A}\psi\rangle = \langle\psi | \mathbf{A} | \psi\rangle = \langle\mathbf{A}\rangle_\psi = \langle\mathbf{A}\rangle \quad (\text{II.69})$$

(letzteres insbesondere, wenn aus dem Zusammenhang klar ist, in welchem Zustand  $|\psi\rangle$  der Erwartungswert genommen werden soll), so findet man

$$\langle\psi | \mathbf{A}\psi\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\phi_i | \mathbf{A}\phi_j\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j a_j \langle\phi_i | \phi_j\rangle = \sum_j a_j |c_j|^2 . \quad (\text{II.70})$$

Der Mittelwert der Messungen ist also gleich dem Erwartungswert.

Man beachte, daß der Mittelwert oder Erwartungswert aber nicht notwendig der wahrscheinlichste Wert ist. Er kann sogar ein Wert  $\notin \{a_j\}$  sein, der also gar nicht als Meßwert auftreten kann. Ein einfaches Beispiel ist eine Spin-Messung (s. folgendes Kapitel), bei der immer  $a_j \in \{-\frac{\hbar}{2}, \frac{\hbar}{2}\}$  aber je nach Zustand  $|\psi\rangle$  der Mittelwert 0 sein kann.

<sup>8</sup>Falls  $|\psi\rangle$  nicht normiert war, muß man die richtigen Wahrscheinlichkeiten bestimmen als

$$w_j = \frac{|c_j|^2}{\langle\psi | \psi\rangle} . \quad (\text{II.64})$$

- Im allgemeinen schwanken die Werte der Einzelmessungen um den Mittelwert. Eine nützliche Größe, um dies zu charakterisieren, ist<sup>9</sup> das **Schwankungsquadrat** des Operators  $\mathbf{A}$  im Zustand  $|\psi\rangle$

$$(\Delta\mathbf{A})^2 = \langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi. \quad (\text{II.72})$$

Man bezeichnet

$$(\Delta\mathbf{A}) = \sqrt{\langle (\Delta\mathbf{A})^2 \rangle} \quad (\text{II.73})$$

als **Standardabweichung**. Es gilt (siehe Übungen)

$$(\Delta\mathbf{A})^2 = \langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2 \quad (\text{II.74})$$

und

$$(\Delta\mathbf{A})^2 \geq 0, \quad (\text{II.75})$$

wobei die Gleichheit nur eintritt, falls  $|\psi\rangle$  Eigenzustand von  $\mathbf{A}$  ist.

- Zwei normierte Zustände mit

$$|\psi'\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle \quad (\theta \in \mathbb{R}) \quad (\text{II.76})$$

ergeben offenbar dieselben Wahrscheinlichkeiten bei einer Messung. Die Eigenwerte der Observablen sind auch von der Normierung der Zustände unabhängig, und die Normierung der Zustände dient nur der Normierung der Wahrscheinlichkeiten. Daher ergeben bei einer Messung alle Zustände  $c|\psi\rangle$  mit  $c \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$  dasselbe Resultat (d. h. denselben Eigenwert der Observable). Wir haben es also genau genommen in der Quantenmechanik nicht mit Zuständen im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  zu tun, sondern mit **Äquivalenzklassen** von Zuständen, sog. **Strahlen** im Hilbertraum.

Aber: betrachten wir

$$|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle. \quad (\text{II.77})$$

Dies ist *nicht* äquivalent zu

$$|\tilde{\psi}\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle \quad (\text{II.78})$$

wenn nicht  $\theta_1 = \theta_2 + 2n\pi$ . *Relative* Phasen sind wichtig!

## 5. Reduktion des Wellenpakets ("Kollaps der Wellenfunktion")

Unmittelbar nach einer Messung der Observable  $\mathbf{A}$  mit dem Ergebnis  $a_n$  befindet sich das System in einem Eigenzustand zu  $\mathbf{A}$  mit Eigenwert  $a_n$ .

*Bemerkungen:*

- Eine Messung ist eine **Projektion!** Vor der Messung hat man den Zustand  $|\psi\rangle$ , nach der Messung mit Ergebnis  $a_n$  dagegen

$$\frac{\mathbf{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \mathbf{P}_n \psi \rangle}}, \quad (\text{II.79})$$

wobei  $\mathbf{P}_n$  der Projektionsoperator auf den Eigenzustand zu  $a_n$  ist.

<sup>9</sup>Offenbar ist stattdessen nicht dafür geeignet die Größe

$$\langle \mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi \rangle_\psi = \langle \mathbf{A} \rangle_\psi - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi = 0. \quad (\text{II.71})$$

- Unmittelbar nach der Messung (d. h. bevor sich das System entwickeln konnte) ergibt eine erneute Messung von **A** *dasselbe* Resultat.
- Wichtig ist, daß vor der Messung einer Observablen i. a. kein bestimmter Meßwert zugeschrieben werden kann. Die Vorstellung, bei einer Messung würde man bloß einen schon existierenden Wert "nachsehen", ist falsch und widerspricht dem Experiment.<sup>10</sup>
- Offenbar ist dieses fünfte Postulat sehr problematisch. Es ergeben sich viele Fragen, die mit dem Geschehen beim Meßprozeß verbunden sind. Wir werden darauf in Abschnitt II.7 ein wenig genauer eingehen.

## 6. Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung des Systems, d. h. der Zustandsvektor  $|\psi(t)\rangle$  zur Zeit  $t$  ist gegeben durch die **Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.80})$$

mit dem **Hamiltonoperator** **H**, der der Observablen "Energie" entspricht.

## 7. Korrespondenzregeln, kanonische Quantisierung

Die den klassischen Größen **Ort** und **Impuls** entsprechenden Observablen  $\mathbf{Q}_i = (\vec{\mathbf{Q}})_i$  und  $\mathbf{P}_i = (\vec{\mathbf{P}})_i$  erfüllen in kartesischen Koordinaten die **kanonischen Vertauschungsrelationen**

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] &= -i\hbar \delta_{jk} \\ [\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] &= 0 \\ [\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.81})$$

Betrachtet man eine beliebige klassische physikalische Größe  $\mathcal{A}(\vec{x}, \vec{p}, t)$ , so erhält man die entsprechende quantenmechanische Observable als  $\mathcal{A}(\vec{\mathbf{Q}}, \vec{\mathbf{P}}, t)$ , d. h. durch Ersetzen der klassischen Orts- und Impulsvektoren durch die quantenmechanischen Observablen.<sup>11</sup>

## II.4 Zeitentwicklung

Wir beobachten zunächst, daß die Schrödinger-Gleichung eine homogene, lineare Differentialgleichung ist. Damit ist die Zeitentwicklung komplett deterministisch! Ist der Zustand zur Zeit  $t = 0$  bekannt, so legt die Schrödinger-Gleichung ihn zu jeder späteren Zeit  $t$  fest. Der oft diskutierte "Indeterminismus" der Quantenmechanik ist nicht Folge der Dynamik bzw. der Zeitentwicklung von Zuständen. Er resultiert alleine aus dem Meßprozeß und der statistischen Interpretation der Wellenfunktion in Bezug auf die zu erwartenden Meßwerte.

<sup>10</sup>John Bell hat daher vorgeschlagen, den Begriff "Messung" zu vermeiden und stattdessen "Experiment" zu verwenden.

<sup>11</sup>Bei Produkten der Art  $\vec{x} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{x}$  ist diese Vorschrift nicht eindeutig. Dann sollte man die Symmetrisierungsregel

$$\vec{x} \cdot \vec{p} \longrightarrow \frac{1}{2} (\vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}} + \vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{Q}}) \quad (\text{II.82})$$

etc. anwenden.

Wir wollen uns in diesem Abschnitt II.4 nun mit dem Fall befassen, daß der Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  nicht von der Zeit  $t$  abhängt. Mit anderen Worten: wir betrachten ein **konser-**  
**vatives** System. Die sog. **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.83})$$

hat dann die formale Lösung

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (\text{II.84})$$

- Der **Zeitentwicklungsoperator** ist

$$\mathbf{U}_t = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} . \quad (\text{II.85})$$

Offenbar ist  $\mathbf{U}_t$  wieder ein *linearer* Operator. Allgemeiner kann man als Zeitentwicklungsoperator definieren  $\mathbf{U}(t, t_0)$  mit

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (\text{II.86})$$

(was auch für nicht-konservative Systeme möglich ist). Für konservative Systeme gilt dann

$$\mathbf{U}(t, t_0) = e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} , \quad (\text{II.87})$$

und für  $t_0 = 0$  erhalten wir obiges  $\mathbf{U}_t = \mathbf{U}(t, t_0 = 0)$ .

- $\mathbf{H}$  ist ein selbstadjungierter Operator (der Observable Energie zugeordnet), und daher ist  $\mathbf{U}_t$  unitär. Daher ist bei der Zeitentwicklung die Norm erhalten,

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{U}_t \psi(0) | \mathbf{U}_t \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle . \quad (\text{II.88})$$

Damit ist auch die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten.

Wir wollen uns nun darauf konzentrieren, wie man die formale Lösung (II.84) benutzen kann, um die Zeitentwicklung des Systems explizit zu berechnen. Da  $\mathbf{H}$  hermitesch ist, existiert ein vollständiges System von Eigenzuständen  $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ ,

$$\mathbf{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle . \quad (\text{II.89})$$

Sind aber die Eigenwerte und zugehörigen Eigenzustände des Hamilton-Operators bekannt, ist auch die Zeitentwicklung des Systems bekannt! Denn wir können den Zustand  $|\psi(t_0)\rangle$  in die Eigenzustände entwickeln,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |\phi_n\rangle \quad (\text{II.90})$$

mit

$$c_n(t_0) = \langle \phi_n | \psi(t_0) \rangle . \quad (\text{II.91})$$

Dann ist

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle &= \sum_n c_n(t_0) e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle , \end{aligned} \quad (\text{II.92})$$

wobei wir in der zweiten Zeile (II.89) benutzt haben, um die Wirkung von  $\mathbf{H}$  auf die Eigenzustände  $|\phi_n\rangle$  durch die Energieeigenwerte  $E_n$  auszudrücken. (Dies ist nur für die Eigenzustände so einfach möglich!)

Falls  $|\psi(t_0)\rangle$  selbst schon Eigenvektor ist von  $\mathbf{H}$  ist, d. h. falls  $|\psi(t_0)\rangle = |\phi_n\rangle$ , so gilt

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle . \quad (\text{II.93})$$

Eigenzustände entwickeln sich also nur mit einem Phasenfaktor, der nicht meßbar ist, wenn man nur diesen Zustand betrachtet. Die Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  werden daher als **stationäre Zustände** bezeichnet. Man beachte aber: ein allgemeiner Zustand  $\psi$  ist i. a. die Überlagerung von verschiedenen stationären Zuständen, und die entsprechenden Koeffizienten (die  $c_n(t)$  in (II.92)) entwickeln sich mit *verschiedenen* Phasen, was zu meßbaren Effekten führt.

Wir haben damit das Problem der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.94})$$

für ein konservatives System komplett auf das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (\text{II.95})$$

abgebildet, aus dem wir die stationären Zustände bestimmen können. Diese Eigenwertgleichung heißt daher **stationäre Schrödinger-Gleichung**.

Die hier betrachteten konservativen Systeme sind in der Physik sehr wichtig. Die Energieerhaltung ist Folge der Invarianz unter Zeittranslationen, die ein Teil der fundamentalen Symmetriegruppe der nicht-relativistischen Quantenmechanik sind, der Galilei-Gruppe. In vielen Anwendungen treten aber auch Probleme auf, in denen der Hamiltonoperator zeitabhängig ist, z. B. wenn wir die Wechselwirkung eines Atoms (beschrieben durch  $\mathbf{H}$ ) mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld betrachten.

- Für den Erwartungswert eines Operators  $\mathbf{A}(t)$  findet man (Beweis: siehe Übungen)

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\rangle . \quad (\text{II.96})$$

Hieraus folgt u. a. das sog. Ehrenfest-Theorem, eine Bewegungsgleichung für die Erwartungswerte von Ort und Impuls.

- Als Folge von (II.96) finden wir:  
Ist  $[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0$  und  $\mathbf{A}$  nicht explizit zeitabhängig, so ist  $\mathbf{A}$  bezüglich jedes Zustands zeitunabhängig, d. h. ist erhalten. (Wir werden sehen, daß dies eng mit den Symmetrien des Systems zusammen zusammenhängt.)

Wir haben die Zeitabhängigkeit bisher so betrachtet, daß die Zustände  $|\psi(t)\rangle$  zeitabhängig waren, die Operatoren dagegen zeitunabhängig (abgesehen von eventueller expliziter Zeitabhängigkeit), z. B. sind  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  usw. zeitunabhängig. Dies nennt man **Schrödingerbild** oder **Schrödinger-Darstellung**, also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.97})$$

und

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (\text{II.98})$$

Wir können die Zeitabhängigkeit aber auch zum Operator schlagen, so daß die Zustände zeitunabhängig und die Observablen zeitabhängig sind. Dies nennt man dann das **Heisenbergbild** oder die **Heisenberg-Darstellung**. (Diese ist zur Diskussion von Symmetrien oder für viele Zwecke in der Quantenfeldtheorie besonders günstig.) Wir definieren im Heisenbergbild den Operator  $\mathbf{A}_H$  durch

$$\mathbf{A}_H = e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} . \quad (\text{II.99})$$

Man findet durch Ableiten (der Term  $\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H$  tritt nur für explizit zeitabhängiges  $\mathbf{A}$  auf)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{A}_H &= \frac{i\mathbf{H}}{\hbar} e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} + e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \dot{\mathbf{A}} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \left( \frac{-i\mathbf{H}}{\hbar} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \mathbf{A}_H] + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_H, \mathbf{A}_H] + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H . \end{aligned} \quad (\text{II.100})$$

Die letzte Gleichung ergibt sich, da offenbar  $\mathbf{H}_H = \mathbf{H}$  nach (II.99). Die Zustandsvektoren im Heisenbergbild sind

$$|\psi\rangle_H = e^{i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t)\rangle = |\psi(t=0)\rangle , \quad (\text{II.101})$$

denn

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle_H = \frac{d}{dt} \left( e^{i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t)\rangle \right) = \frac{d}{dt} \left( e^{i\mathbf{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t=0)\rangle \right) = 0 . \quad (\text{II.102})$$

Schrödingerbild und Heisenbergbild führen zu identischen Resultaten, z. B.

$$\langle \psi(t) | \mathbf{A} \psi(t) \rangle = \langle \psi |_H \mathbf{A}_H | \psi \rangle_H \quad (\text{II.103})$$

etc.

## II.5 Statistischer Operator

Wir haben bisher *reine* Zustände betrachtet, bei denen das System in genau einem Zustand im Hilbertraum ist. Die reinen Zustände nehmen in Lehrbüchern einen breiten Raum ein, weil sie instruktiv und einfach sind. In der Realität liegt die dabei behandelte Situation aber nicht immer vor. Häufig ist der Zustand eines Systems nicht vollständig bekannt. Beispiele sind

- Polarisation von Photonen, die von einer natürlichen Quelle ausgesandt werden,
- Impulsverteilung von Teilchen aus einem Ofen,
- allgemein Systeme im thermischen Gleichgewicht mit Temperatur  $T$ , bei denen ein Zustand der Energie  $E_n$  mit einer Wahrscheinlichkeit  $\sim e^{-E_n/(k_B T)}$  vorliegt.

In solchen Fällen hat man eine unvollständige Information über den tatsächlichen Zustand. Oft ist aber immerhin bekannt, daß bei einem solchen System etwa mit der Wahrscheinlichkeit  $p_1$  der Zustand  $|\psi_1\rangle$  vorliegt, mit Wahrscheinlichkeit  $p_2$  der Zustand  $|\psi_2\rangle$  usw. Man spricht dann von einem **statistischen Gemisch** von Zuständen. Offenbar ist dann  $\sum_i p_i = 1$ , denn irgendein Zustand liegt sicher vor. Wir werden im folgenden annehmen, daß die  $|\psi_i\rangle$  normiert

sind; sie müssen aber nicht orthogonal sein. Ein Beispiel für ein statistisches Gemisch ist, daß bei einer natürlichen Strahlungsquelle alle Polarisationen des Photons gleich wahrscheinlich sind.

Ist der genaue Zustand bekannt, sagen die Postulate der Quantenmechanik, welche Ergebnisse bei (vielen) Messungen zu erwarten sind. Um eine Vorhersage für ein Gemisch zu erhalten, kann man daher für jeden Zustand die zu erwartenden Meßwerte berechnen und diese mit den Wahrscheinlichkeiten für das Vorliegen des jeweiligen Zustands gewichten. Im Gemisch ist der Mittelwert einer Observablen dann

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \mathbf{A} \psi_i \rangle . \quad (\text{II.104})$$

- *Warnung:* Ein statistisches Gemisch ist keine quantenmechanische Superposition! Eine quantenmechanische Superposition,  $\sum_k c_k |\psi_k\rangle$  ist *nicht* äquivalent zu einem Gemisch, in dem mit Wahrscheinlichkeit  $|c_1|^2$  der Zustand  $|\psi_1\rangle$  vorliegt etc. Dabei würde man Interferenz verwerfen. Wir können dies leicht sehen, indem wir den Erwartungswert eines Operators  $\mathbf{A}$  im Zustand  $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$  betrachten:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_j \rangle \\ &= \sum_i |c_i|^2 \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_j \rangle . \end{aligned} \quad (\text{II.105})$$

Nur der erste Term in der letzten Gleichung entspräche einem statistischen Gemisch, in dem die Zustände  $|\psi_i\rangle$  mit Wahrscheinlichkeiten  $|c_i|^2$  vorliegen. Der letzte Term enthält aber Interferenzterme. Der Zustand  $|\psi\rangle$  stellt also kein statistisches Gemisch dar.

Beim statistischen Gemisch sind zwei verschiedene Wahrscheinlichkeiten im Spiel:

1. Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines Zustands entsprechend der unvollständigen Information über das System (wie in der klassischen statistischen Mechanik),
2. Wahrscheinlichkeit beim Meßprozeß.

Zur Beschreibung des Gemisches (auch gemischter Zustand genannt) benutzt man den **statistischen Operator** oder **Dichteoperator**, oft auch als **Dichtematrix** bezeichnet.<sup>12</sup> Um diese Beschreibung zu verwenden, müssen wir einige der in Abschnitt II.3 diskutierten Postulate allgemeiner formulieren, d. h. für den statistischen Operator anstatt für den reinen Zustand. Die oben diskutierten Postulate für den reinen Zustand werden wir dann als Spezialfälle der allgemeineren Postulate wiederfinden. Die zu ändernden Postulate betreffen die Zustände (Postulat 1), den Ausgang der Messung (Postulat 4), sowie die Zeitentwicklung (Postulat 6).

### Postulat 1: Zustände

Zustände werden beschrieben durch den statistischen Operator  $\rho$ , einen selbstadjungierten Operator mit nicht-negativen Eigenwerten und  $\text{tr } \rho = 1$ .

<sup>12</sup>Genaugenommen bezeichnet Dichtematrix die Matrixelemente des Dichteoperators.

*Bemerkung:*

Da  $\rho$  selbstadjungiert ist, existiert ein vollständiges System von orthonormalen Eigenvektoren  $|r_n\rangle$ , so daß  $\rho$  die Darstellung hat

$$\rho = \sum_n p_n |r_n\rangle \langle r_n| \quad (\text{II.106})$$

mit  $p_n \geq 0$  und  $\sum_n p_n = 1$ . Letzteres folgt aus  $\text{tr } \rho = 1$ . Als Folge davon gilt  $0 \leq p_n \leq 1$ , was auch der erwarteten Interpretation der  $p_n$  als Wahrscheinlichkeiten entspricht.

#### Postulat 4: Ausgang der Messung

Die Mittelwerte von Messungen einer Funktion  $F$  einer Observable  $\mathbf{A}$  sind

$$\langle F(\mathbf{A}) \rangle = \text{tr} (\rho F(\mathbf{A})) . \quad (\text{II.107})$$

#### Postulat 6: Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung des Systems ist gegeben durch die **von Neumann-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\mathbf{H}(t), \rho(t)] . \quad (\text{II.108})$$

*Bemerkung:*

Aus der Spektralzerlegung (II.106) erhält man durch Ableiten bzw. durch Anwenden der von Neumann-Gleichung (die linear in  $\rho$  ist)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= \sum_n p_n \left( |\dot{r}_n\rangle \langle r_n| + |r_n\rangle \langle \dot{r}_n| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n p_n (\mathbf{H} |r_n\rangle \langle r_n| - |r_n\rangle \langle r_n| \mathbf{H}) , \end{aligned} \quad (\text{II.109})$$

woraus man durch Vergleich die zeitabhängige Schrödingergleichung findet,

$$\frac{\partial}{\partial t} |r_n\rangle = \frac{1}{i\hbar} \mathbf{H} |r_n\rangle . \quad (\text{II.110})$$

Damit gilt für  $\rho$  (falls  $\mathbf{H}$  zeitunabhängig ist)

$$\rho(t) = \mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger \quad (\text{II.111})$$

mit  $\mathbf{U}_t = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar}$ , denn

$$\rho(t) = \sum_n p_n |r_n(t)\rangle \langle r_n(t)| = \sum_n p_n \mathbf{U}_t |r_n(0)\rangle \langle r_n(0)| \mathbf{U}_t^\dagger = \mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger . \quad (\text{II.112})$$

Für Erwartungswerte findet man

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle (t) &= \text{tr} (\rho \mathbf{A}) \\ &= \text{tr} \left( \underbrace{\mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger}_{\rho(t)} \mathbf{A} \right) \\ &= \text{tr} \left( \rho(0) \underbrace{\mathbf{U}_t^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}_t}_{\mathbf{A}(t)} \right) , \end{aligned} \quad (\text{II.113})$$

worin man das Schrödingerbild bzw. das Heisenbergbild wiedererkennt.

- Ein **reiner Zustand** ist einer, in dem  $\rho$  ein Projektionsoperator auf einen 1-dimensionalen Unterraum von  $\mathcal{H}$  ist, d. h. alle  $p_n$  bis auf eines sind gleich Null. Dann ist also

$$\rho = |f\rangle\langle f|. \quad (\text{II.114})$$

In der Tat ist damit

$$\text{tr } \rho = \sum_i \langle e_i | f \rangle \langle f | e_i \rangle = \sum_i \langle f | e_i \rangle \langle e_i | f \rangle = \langle f | f \rangle = 1 \quad (\text{II.115})$$

sowie

$$\rho |f\rangle = |f\rangle \langle f | f \rangle = |f\rangle, \quad (\text{II.116})$$

$|f\rangle$  ist also Eigenzustand mit Eigenwert 1, und alle anderen Eigenwerte verschwinden. Im reinen Fall (und nur dann!) ist

$$\rho^2 = \rho, \quad (\text{II.117})$$

d. h.  $\rho$  ist Projektionsoperator, und

$$\text{tr } \rho^2 = 1. \quad (\text{II.118})$$

Ist eine dieser beiden Beziehungen erfüllt, trifft auch die andere zu und es liegt ein reiner Zustand vor. Für Mittelwerte erhält man im reinen Fall

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{tr}(|f\rangle\langle f| \mathbf{A}) = \sum_i \langle e_i | f \rangle \langle f | \mathbf{A} e_i \rangle = \sum_i \langle f | \mathbf{A} e_i \rangle \langle e_i | f \rangle = \langle f | \mathbf{A} f \rangle. \quad (\text{II.119})$$

Der Mittelwert ist im reinen Fall gleich dem Erwartungswert.

- Für ein *statistisches Gemisch* gilt dagegen im allgemeinen

$$\rho^2 \neq \rho \quad \text{und} \quad \text{tr } \rho^2 \leq 1. \quad (\text{II.120})$$

Dies erkennt man folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \text{tr } \rho^2 &= \text{tr} \left[ \left( \sum_i p_i |r_i\rangle \langle r_i| \right) \left( \sum_j p_j |r_j\rangle \langle r_j| \right) \right] \\ &= \text{tr} \sum_{i,j} p_i p_j |r_i\rangle \langle r_i | r_j \rangle \langle r_j| \\ &= \text{tr} \sum_i p_i^2 |r_i\rangle \langle r_i| \\ &= \sum_{n,i} \langle r_n | p_i^2 |r_i\rangle \langle r_i | r_n \rangle \\ &= \sum_n p_n^2 \langle r_n | r_n \rangle \\ &= \sum_n p_n^2 \\ &\leq 1, \end{aligned} \quad (\text{II.121})$$

wobei im letzten Schritt  $0 \leq p_n \leq 1$  ausgenutzt wurde. Die Gleichheit liegt offenbar nur im reinen Fall vor, also wenn genau ein  $p_n = 1$  und alle anderen  $p_n$  verschwinden.

Man bezeichnet die Diagonalelemente  $\rho_{nn}$  des statistischen Operators als **Besetzungen** und die Nicht-Diagonalelemente  $\rho_{nm}$  ( $n \neq m$ ) als **Kohärenzen**. Dies ist offenbar stark von der Wahl der Basis abhängig.<sup>13</sup>

## II.6 Kommutatoren und Poisson-Klammern

In der klassischen Physik ist ein System durch eine Dichteverteilung  $\rho(p, q)$  im Phasenraum beschrieben. Für dieses gilt die **Liouville-Gleichung**

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q) = \{H, \rho\} \quad (\text{II.125})$$

mit der **Poisson-Klammer**  $\{.,.\}$

$$\{f, g\} = \sum_k \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} \right). \quad (\text{II.126})$$

Die Liouville-Gleichung erhält man aus der Erhaltung der Phasenraumdichte

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (\text{II.127})$$

unter Verwendung der Hamilton-Gleichungen.

<sup>13</sup>Die Motivation für diese Bezeichnungen kann man folgendermaßen verstehen. Betrachten wir normierte (nicht notwendig orthogonale) Zustände  $|\psi_k\rangle$ , die im Gemisch mit Wahrscheinlichkeiten  $p_k$  vorliegen. Dann ist

$$\rho = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|. \quad (\text{II.122})$$

Wählen wir eine (beliebige) Orthonormalbasis  $\{|u_n\rangle\}$ , so kann man die Zustände  $|\psi_k\rangle$  entwickeln als

$$|\psi_k\rangle = \sum_i c_i^{(k)} |u_i\rangle, \quad (\text{II.123})$$

und die Elemente von  $\rho$  in der Basis  $\{|u_n\rangle\}$  sind dann

$$\begin{aligned} \rho_{nn} &= \langle u_n | \rho | u_n \rangle = \sum_k p_k \langle u_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | u_n \rangle = \sum_k p_k c_n^{(k)} c_n^{(k)*} \\ &= \sum_k p_k \left| c_n^{(k)} \right|^2, \\ \rho_{nm} &= \langle u_n | \rho | u_m \rangle = \sum_k p_k \langle u_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | u_m \rangle \\ &= \sum_k p_k c_n^{(k)} c_m^{(k)*}. \end{aligned} \quad (\text{II.124})$$

Daher kann  $\rho_{nn}$  als mittlere Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, das System im Zustand  $|u_k\rangle$  zu finden, hängt also mit der sogenannten Besetzung dieses Zustands zusammen. Die Nicht-Diagonalelemente  $\rho_{nm}$  ( $n \neq m$ ) enthalten dagegen Interferenzterme zwischen den Zuständen  $|u_n\rangle$  und  $|u_m\rangle$ . Ist ein  $\rho_{nm} = 0$ , so verschwinden im Mittel alle Interferenzeffekte zwischen den Zuständen  $|u_n\rangle$  und  $|u_m\rangle$ . Die Abhängigkeit dieser Aussagen von der Wahl der Basis  $\{|u_n\rangle\}$ , in der  $\rho$  angegeben wird, ist offensichtlich. Es gibt immer auch eine Basis, in der  $\rho$  Diagonalgestalt hat. Es kann aber in vielen Situationen sinnvoll sein, den statistischen Operator in einer Basis zu betrachten, in der er nicht diagonal ist, z. B. wenn man die Zustände einer anderen Basis experimentell gut präparieren oder kontrollieren kann.

Heisenbergs Forderung für den Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik besagt, daß man Poisson-Klammern durch den Kommutator ersetzen soll,

$$\{.,.\} \longrightarrow \frac{1}{i\hbar} [.,.]. \quad (\text{II.128})$$

Aus der Liouville-Gleichung für  $\rho$  erhält man so die von Neumann-Gleichung für  $\rho$  (und damit die Schrödingergleichung).

## II.7 Zum Meßprozeß

... sagen wir später noch etwas.

# Kapitel III

## Zwei-Zustand-Systeme

### III.1 NH<sub>3</sub>-Molekül (Ammoniak-Maser)

Als einfachstes Beispiel für ein quantenmechanisches System betrachten wir das Ammoniak (NH<sub>3</sub>) Molekül. Eine wichtige Anwendung der quantenmechanischen Eigenschaften dieses Systems ist der Ammoniak-Maser.<sup>1</sup>

Das NH<sub>3</sub>-Molekül hat zwei Zustände, die zueinander orthogonal sind: in einem befindet sich das N-Atom oberhalb der durch die drei H-Atome aufgespannten Ebene, im anderen darunter.<sup>2</sup> Wir bezeichnen die beiden orthonormierten Zustände mit  $|u\rangle$  und  $|d\rangle$  und schreiben sie als

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |d\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.1})$$

Die Dynamik (bzw. die Energie) ist für beide Zustände gleich, so daß der Hamiltonoperator symmetrisch unter der Vertauschung der beiden Zustände sein muß. Das System wird beschrieben durch den (demzufolge symmetrischen) Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E & W \\ W & E \end{pmatrix}, \quad (\text{III.2})$$

wobei  $E, W \in \mathbb{R}$ . Die Eigenwerte erhält man als Lösungen von

$$\det(\mathbf{H} - x\mathbf{1}) = 0. \quad (\text{III.3})$$

Man findet leicht

$$E_1 = E + W \quad E_2 = E - W. \quad (\text{III.4})$$

Die zugehörigen Eigenvektoren  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  mit

$$\mathbf{H} |i\rangle = E_i |i\rangle \quad (i = 1, 2) \quad (\text{III.5})$$

---

<sup>1</sup>Maser: Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, der Maser ist das Analogon zum Laser, emittiert aber im Mikrowellenbereich.

<sup>2</sup>Natürlich gibt es auch noch andere Zustände, die elektronischen Anregungen oder Schwingungen dieses Moleküls entsprechen. Deren typische Energieskalen sind aber andere als die für die beiden genannten Zustände relevanten. Wir betrachten daher hier nur die beiden beschriebenen Zustände. Deren Existenz setzen wir hier als experimentelle Tatsache voraus, eine Herleitung der Molekülstruktur ist weit komplizierter.

bestimmt man zu

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.6})$$

so daß

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), \quad |d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle). \quad (\text{III.7})$$

Wir wollen annehmen, daß das System zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Zustand  $|f(t = 0)\rangle = |u\rangle$  ist und wollen seinen Zustand zu einem beliebigen Zeitpunkt bestimmen. Die Zeitabhängigkeit der Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  ist sofort bekannt, da es sich dabei um stationäre Zustände handelt, die sich mit Phasenfaktoren entsprechend ihren Energieeigenwerten entwickeln. Um die Zeitabhängigkeit des gesamten Systems zu bestimmen, drücken wir daher die Zustände durch die Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  aus, siehe (III.7). Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} |f(t)\rangle &= \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) |f(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ e^{-i(E+W)t/\hbar} |1\rangle + e^{-i(E-W)t/\hbar} |2\rangle \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iEt/\hbar} \left[ e^{-iWt/\hbar} |1\rangle + e^{iWt/\hbar} |2\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Der Erwartungswert von  $\mathbf{H}$ , d. h. der Erwartungswert der Energie, ist also (beachte, daß  $\langle 1 | 2 \rangle = 0$ )

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H} \rangle &= \langle f(t) | \mathbf{H} f(t) \rangle \\ &= \langle f(0) | e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{H} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} f(0) \rangle \\ &= \langle f(0) | \mathbf{H} f(0) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 1 | + \langle 2 |) \mathbf{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle 1 | + \langle 2 |) [(E + W) |1\rangle + (E - W) |2\rangle] \\ &= \frac{1}{2} [(E + W) \langle 1 | 1 \rangle + (E - W) \langle 2 | 2 \rangle] \\ &= \frac{1}{2} (E + W + E - W) \\ &= E. \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß wir bei einer Messung zur Zeit  $t$  den Zustand  $|u\rangle$  messen, ist

$$\begin{aligned} |\langle u | f(t) \rangle|^2 &= \left| \langle u | \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iEt/\hbar} \left[ e^{-iWt/\hbar} |1\rangle + e^{iWt/\hbar} |2\rangle \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left| e^{-iWt/\hbar} \langle u | 1 \rangle + e^{iWt/\hbar} \langle u | 2 \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{e^{-iWt/\hbar} + e^{iWt/\hbar}}{2} \right|^2 \\ &= \cos^2 \left( \frac{Wt}{\hbar} \right), \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

da  $\langle u | 1 \rangle = \langle u | 2 \rangle = 1/\sqrt{2}$ .

Analog findet man

$$|\langle d | f(t) \rangle|^2 = \sin^2 \left( \frac{Wt}{\hbar} \right). \quad (\text{III.11})$$

Eine Messung zur Zeit  $t$  ergibt also mit einer Wahrscheinlichkeit  $\cos^2(Wt/\hbar)$  den Meßwert 'N-Atom oben', und mit einer Wahrscheinlichkeit  $\sin^2(Wt/\hbar)$  den Meßwert 'N-Atom unten'. In einer Messung findet man das N-Atom aber entweder oben oder unten. Die Wahrscheinlichkeit für die beiden Fälle ändert sich kontinuierlich. Es wäre daher *falsch*, das Resultat so zu interpretieren, daß das N-Atom mit einer Frequenz  $W/(2\pi\hbar)$  durch die  $H_3$ -Ebene schwingt.

Wenn  $W > 0$ , so ist energetisch  $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u\rangle - |d\rangle)$  der Grundzustand. Ist  $W$  sehr klein, so ist auch  $E_2 - E_1$  sehr klein. (Dies wird im Ammoniak-Maser ausgenutzt.)

Wenn  $W$  sehr klein ist, reicht schon eine geringe Wechselwirkung dieses quantenmechanischen Systems mit der Umgebung (durch Stöße, thermische Strahlung etc) aus, um das System vom Zustand  $|2\rangle$  in den Zustand  $|1\rangle$  zu heben, oder umgekehrt den Übergang  $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$  zu induzieren. Dabei geht typischerweise der Phasenzusammenhang sehr schnell verloren und es tritt Dekohärenz ein. Dann haben wir es nicht mehr mit einem reinen Zustand zu tun, sondern müssen das System durch einen statistischen Operator beschreiben. Dabei kann dann die Umgebung korrekt berücksichtigt werden.

### III.2 Allgemeines Zwei-Zustand-System, Pauli-Matrizen

Der allgemeinste Hamiltonoperator für ein Zwei-Zustand-System ist eine hermitesche  $2 \times 2$ -Matrix, d. h.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{21}^* \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

mit  $h_{11}, h_{22} \in \mathbb{R}$ . Eine Basis des Raums solcher hermiteschen  $2 \times 2$ -Matrizen ist gegeben durch

$$\{\mathbf{1}, \boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2, \boldsymbol{\sigma}_3\} \quad (\text{III.13})$$

mit den **Pauli-Matrizen**

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},} \quad (\text{III.14})$$

die oft auch mit  $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$  bezeichnet werden. Dabei ist  $\boldsymbol{\sigma}_3$  so gewählt, daß es diagonal ist. Der allgemeine Hamiltonoperator (III.12) kann dann geschrieben werden als

$$\mathbf{H} = \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \mathbf{1} + \text{Re}(h_{21}) \boldsymbol{\sigma}_1 + \text{Im}(h_{21}) \boldsymbol{\sigma}_2 + \frac{h_{11} - h_{22}}{2} \boldsymbol{\sigma}_3. \quad (\text{III.15})$$

Wichtige Eigenschaften der Pauli-Matrizen sind folgende (siehe auch Übungen):

- Die Eigenwerte der Pauli-Matrizen sind jeweils  $\pm 1$ .
- 

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Mit der Bezeichnung  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle$  und  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle$  also

$$\sigma_3 |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle . \quad (\text{III.17})$$

•

$$\det \sigma_j = -1 \quad (\text{III.18})$$

•

$$\text{tr } \sigma_j = 0 \quad (\text{III.19})$$

•

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \mathbf{1} \quad (\text{III.20})$$

•

$$\sigma_1 \sigma_2 = -\sigma_2 \sigma_1 = i \sigma_3 , \quad (\text{III.21})$$

und allgemein für den Kommutator zweier Pauli-Matrizen

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{III.22})$$

• Für den Antikommutator zweier Pauli-Matrizen gilt

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad (\text{III.23})$$

• Aus Kombination von Kommutator und Antikommutator erhält man

$$\sigma_k \sigma_l = \delta_{kl} + i \varepsilon_{klm} \sigma_m \quad (\text{III.24})$$

und daraus

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) . \quad (\text{III.25})$$

### III.3 Spin $\frac{1}{2}$

Elektronen treten in zwei Zuständen auf. Diese entsprechen dem Freiheitsgrad **Spin**. (Dabei vernachlässigen wir für den Moment alle anderen Freiheitsgrade, wie Ort, Impuls etc.) Das Elektron ist daher ein Zustand im 2-dimensionalen Hilbertraum. Damit ist der allgemeine Hamiltonoperator für das Elektron von der Form (III.12).

Experimenteller Befund ist, daß der Spin mit einem Magnetfeld wechselwirkt. Wir setzen für diese Wechselwirkung – motiviert durch das Experiment, eine wirkliche Herleitung ist erst im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik bzw. der Quantenfeldtheorie (QFT) möglich – an:

$$\mathbf{H} = -\mu \sum_{k=1}^3 B_k \sigma_k = -\mu \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{III.26})$$

mit reellem  $\mu$ . Hierbei haben wir definiert

$$\vec{B} \cdot \vec{\sigma} = \sum_{k=1}^3 B_k \sigma_k , \quad (\text{III.27})$$

was offenbar als Summe von  $2 \times 2$ -Matrizen mit Koeffizienten  $B_k$  wieder eine  $2 \times 2$ -Matrix ist.

Wählen wir das Magnetfeld  $\vec{B}$  in  $z$ -Richtung,  $\vec{B} = B\vec{e}_3$ , so ist

$$\mathbf{H} = -\mu B \boldsymbol{\sigma}_3 = -\mu \begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{pmatrix}. \quad (\text{III.28})$$

Man liest leicht die zugehörigen Energieeigenwerte  $\pm\mu B$  ab. Die zugehörigen Eigenvektoren sind

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} && \text{mit Eigenwert } -\mu B \\ |-\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} && \text{mit Eigenwert } +\mu B. \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Wir werden sehen, daß

$$\mu = \frac{e_0 \hbar}{2m_e c} = \mu_B \quad (\text{III.30})$$

Für das Elektron (d. h. für  $m_e$ ) nennt man  $\mu$  das **Bohrsche Magneton**, für das Proton spricht man bei der analogen Größe ( $m_e \rightarrow m_p$ ) vom **Kernmagneton**. Häufig schreibt man auch

$$\mu = \frac{q\hbar}{2mc}, \quad (\text{III.31})$$

wobei  $q$  die Ladung des Teilchens ist. (Oben ist mit  $e_0$  die Protonladung bezeichnet.)

Wir wollen nun das zeitliche Verhalten studieren, das aus dem obigen Hamiltonoperator resultiert. Wir wollen annehmen, daß  $|\chi(0)\rangle$  folgende Überlagerung ist:

$$|\chi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle. \quad (\text{III.32})$$

Damit ist für alle  $\theta$  die Norm  $\| |\chi(0)\rangle \| = 1$ . Wir erhalten

$$\begin{aligned} |\chi(t)\rangle &= \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) \left[ \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \right] \\ &= \exp[-i(-\mu B \boldsymbol{\sigma}_3)t/\hbar] \left[ \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \right] \\ &= \cos \frac{\theta}{2} e^{i\mu B t/\hbar} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\mu B t/\hbar} |-\rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Der Erwartungswert eines Operators  $\mathbf{A}$  im Zustand  $|\chi(t)\rangle$  ist

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle (t) &= \langle \chi(t) | \mathbf{A} \chi(t) \rangle \\ &= \cos^2 \frac{\theta}{2} \langle + | \mathbf{A} + \rangle + \sin^2 \frac{\theta}{2} \langle - | \mathbf{A} - \rangle \\ &\quad + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-2i\mu B t/\hbar} \langle + | \mathbf{A} - \rangle + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{2i\mu B t/\hbar} \langle - | \mathbf{A} + \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Wollen wir z. B.  $\langle \boldsymbol{\sigma}_3 \rangle (t)$  bestimmen, so beobachten wir erst, daß  $\boldsymbol{\sigma}_3 |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$  und deshalb

$$\langle + | \boldsymbol{\sigma}_3 | + \rangle = 1, \quad \langle - | \boldsymbol{\sigma}_3 | - \rangle = -1, \quad \langle + | \boldsymbol{\sigma}_3 | - \rangle = \langle - | \boldsymbol{\sigma}_3 | + \rangle = 0, \quad (\text{III.35})$$

woraus wir erhalten

$$\langle \sigma_3 \rangle (t) = \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} = \cos \theta. \quad (\text{III.36})$$

Dies ist unabhängig von der Zeit  $t$ , denn  $[\sigma_3, \mathbf{H}] = 0$ .

Die letzte Beobachtung ist allgemeinerer Natur: Ist  $[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0$ , so auch  $[\mathbf{A}, e^{-i\mathbf{H}t/\hbar}] = 0$ , und damit

$$\langle e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} f | \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | \mathbf{A} e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | \mathbf{A} g \rangle. \quad (\text{III.37})$$

Für  $\langle \sigma_1 \rangle (t)$  finden wir dagegen mit  $\sigma_1 |\pm\rangle = |\mp\rangle$  und

$$\langle + | \sigma_1 | + \rangle = 0, \quad \langle + | \sigma_1 | - \rangle = 1, \quad \langle - | \sigma_1 | + \rangle = 1, \quad \langle - | \sigma_1 | - \rangle = 0 \quad (\text{III.38})$$

daß

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \rangle (t) &= \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-2i\mu B t/\hbar} + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{2i\mu B t/\hbar} \\ &= \sin \theta \cos(2\mu B t/\hbar). \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

Der Erwartungswert von  $\sigma_1$  oszilliert also mit der Kreisfrequenz

$$\omega_{\text{QM}} = \frac{2\mu B}{\hbar}. \quad (\text{III.40})$$

Diese Größe ist experimentell meßbar, und man findet

$$\omega_{\text{QM}} = \frac{e_0 B}{mc}, \quad (\text{III.41})$$

so daß in der Tat

$$\mu = \frac{e_0 \hbar}{2mc}. \quad (\text{III.42})$$

Um die Begriffe zu fixieren, ist es nützlich, sich den **klassischen Kreisel** und die **Larmor-Präzession** in Erinnerung zu rufen (siehe z. B. Jackson, Kapitel 5.8). Ein Kreisel mit Drehimpuls  $\vec{S}$  habe das magnetische Moment  $\vec{M} = \gamma \vec{S}$ . Er habe einen Winkel  $\theta$  zur 3-Achse und bewege sich im Magnetfeld  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Dann erfährt er das Drehmoment  $\vec{N} = \vec{M} \times \vec{B}$ . Daraus resultiert eine Präzession um die 3-Achse, beschrieben durch

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{S} = \gamma \vec{S} \times \vec{B}, \quad (\text{III.43})$$

mit der Larmorfrequenz  $\omega_L = \gamma |B|$ . Die 3-Komponente bleibt zeitlich konstant,  $S_3 = |\vec{S}| \cos \theta$ . Die 1-Komponente dagegen oszilliert mit  $\omega_L$ :

$$S_1 = |\vec{S}| \sin \theta \cos(\omega_L t). \quad (\text{III.44})$$

Daraus ergibt sich folgende Korrespondenz zur Quantenmechanik:

Klassische Physik	Quantenphysik
Energie $H = -\vec{M} \cdot \vec{B}$	Hamiltonoperator $\mathbf{H} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\mu \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$
$\omega_L = \gamma  B $	d. h. $\vec{M} = \mu \vec{\sigma} = \frac{e_0 \hbar}{2mc} \vec{\sigma}$
$\vec{S} = \frac{1}{\gamma} \vec{M}$	$\omega_{\text{QM}} = \frac{2\mu}{\hbar}  B $
	d. h. $\gamma = \frac{2\mu}{\hbar}$
	$\vec{S} = \frac{\hbar}{2\mu} \vec{M} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$

Insbesondere ist es also sinnvoll, den **Spinoperator**  $\vec{\mathbf{S}}$  zu definieren als

$$\vec{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}. \quad (\text{III.45})$$

Tatsächlich findet man für das Elektron, daß

$$\vec{\mathbf{M}} = g \frac{e_0}{2mc} \frac{\hbar \vec{\sigma}}{2} = g \frac{e_0}{2mc} \vec{\mathbf{S}}, \quad (\text{III.46})$$

worin  $g_e \simeq 2$  der **Landé-Faktor** ist.

Ein wichtiger Effekt ist, daß der *klassische* Kreisel nach der Zeit  $T = \frac{2\pi}{\omega_L} = \frac{\pi\hbar}{\mu B}$  wieder in der Ausgangslage ist, der quantenmechanische Zustand dagegen ist nach der Zeit  $T = \frac{2\pi}{\omega_{\text{QM}}} = \frac{2\pi\hbar}{2\mu B}$

$$\begin{aligned} |\chi(T)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} \underbrace{e^{i\mu BT/\hbar}}_{=e^{i\pi}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\mu BT/\hbar} |-\rangle \\ &= -|\chi(t=0)\rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

und damit ist erst nach  $2T$  wieder  $|\chi(2T)\rangle = |\chi(0)\rangle$ . Dies ist irrelevant für Einteilchenexperimente, aber wichtig für Interferenzeffekte!

Die wirkliche Grundlage des Spins in der Quantenmechanik erschließt sich erst beim Studium der Darstellungstheorie der Drehgruppe bzw. der Rotationen im dreidimensionalen Raum.

### III.4 Messungen an Spin- $\frac{1}{2}$ Systemen

Wir haben für ein Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  im Magnetfeld  $\vec{B}$  den Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -\frac{2\mu}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{B} = -\frac{2\mu}{\hbar} \sum_{i=1}^3 \mathbf{S}_i B_i. \quad (\text{III.48})$$

Die Zustände von  $\vec{\mathbf{M}}$  bzw.  $\vec{\mathbf{S}}$  können im inhomogenen Magnetfeld getrennt werden, wie z. B. im Stern-Gerlach-Experiment.

#### Reine Zustände

Es liege der reine Zustand  $|\chi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  vor, so daß

$$\mathbf{S}_3 |\chi\rangle = \frac{\hbar}{2} |\chi\rangle. \quad (\text{III.49})$$

Dann wird bei einer Einzelmessung von  $\mathbf{S}_3$  mit der Wahrscheinlichkeit 1 der Wert  $\frac{\hbar}{2}$  gefunden. Der Erwartungswert von  $\mathbf{S}_3$  in diesem Zustand ist  $\langle \mathbf{S}_3 \rangle = \frac{\hbar}{2}$ , der Erwartungswert von  $\mathbf{S}_1$  in diesem Zustand ist dagegen  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle = 0$ . (Dies entspricht gerade  $\theta = 0$  in obiger Rechnung, siehe (III.39).) Um die Wahrscheinlichkeit der Ergebnisse einer Einzelmessung von  $\mathbf{S}_1$  zu bestimmen, entwickeln wir nach Eigenzuständen von  $\mathbf{S}_1$ ,

$$|\xi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\xi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.50})$$

mit Eigenwerten

$$\mathbf{S}_1 |\xi_+\rangle = \frac{\hbar}{2} |\xi_+\rangle \quad \mathbf{S}_1 |\xi_-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\xi_-\rangle. \quad (\text{III.51})$$

Eine Einzelmessung von  $\mathbf{S}_1$  am Zustand  $|\chi\rangle$  ergibt dann die Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} |\langle \xi_+ | \chi \rangle|^2 &= \frac{1}{2} & \text{für } +\frac{\hbar}{2} \\ |\langle \xi_- | \chi \rangle|^2 &= \frac{1}{2} & \text{für } -\frac{\hbar}{2}. \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

Hat die Messung  $+\frac{\hbar}{2}$  ergeben, ist der Zustand  $|\xi_+\rangle$ , und eine erneute Einzelmessung von  $\mathbf{S}_1$  ergibt mit Wahrscheinlichkeit 1 wieder  $+\frac{\hbar}{2}$ . Eine Einzelmessung von  $\mathbf{S}_3$  unmittelbar nach der Messung von  $\mathbf{S}_1$  ergibt aber mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  den Wert  $+\frac{\hbar}{2}$  und mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  den Wert  $-\frac{\hbar}{2}$ .

### Allgemeiner Spin- $\frac{1}{2}$ Zustand

Ein allgemeiner Spin- $\frac{1}{2}$  Zustand wird durch einen statistischen Operator beschrieben. Dieser ist selbstadjungiert und kann daher entwickelt werden in den  $\mathbf{1}$ -Operator und die Pauli-Matrizen  $\sigma_i$ :

$$\rho = \alpha \mathbf{1} + \sum_{i=1}^3 P_i \sigma_i = \begin{pmatrix} \alpha + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & \alpha - P_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.53})$$

wobei  $\alpha, P_i \in \mathbb{R}$ . Aus der Bedingung  $\text{tr } \rho = 1$  folgt

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad (\text{III.54})$$

und aus der Nicht-Negativität der Eigenwerte von  $\rho$  folgt

$$\sum_{i=1}^3 P_i^2 \leq \frac{1}{4}. \quad (\text{III.55})$$

Man erhält für den Erwartungswert der Komponenten des Spinoperators in diesem allgemeinen Zustand

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \text{tr}(\rho \mathbf{S}_i) = \hbar P_i. \quad (\text{III.56})$$

Den Vektor  $\vec{P}$  bezeichnet man daher als **Polarisation**.

Ist speziell der Ausgangszustand  $|\xi_+\rangle$  (s. o.), so ist  $\langle \mathbf{S}_1 \rangle = \frac{\hbar}{2}$ , und der zugehörige statistische Operator

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \frac{1}{2} \sigma_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.57})$$

Ist das System nicht perfekt isoliert, tritt durch Wechselwirkung mit der Umgebung Dekohärenz ein, wodurch die nicht-diagonalen Elemente von  $\rho$  verschwinden,  $\rho^{(1)} \rightarrow \frac{1}{2} \mathbf{1}$ . Wenn dann  $\mathbf{S}_3$  mit dem Ergebnis  $+\frac{\hbar}{2}$  gemessen wird, so reduziert sich

$$\rho \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.58})$$

Es bleibt die philosophisch interessante Frage, was beim Meßprozeß mit dem Rest passiert.

# Kapitel IV

## Orts- und Impulsraum

Bisher haben wir Zustände im abstrakten Hilbertraum betrachtet. Jetzt wollen wir Darstellungen wählen, die für bestimmte Probleme günstig sind. Die Darstellung im Ortsraum ist z. B. für Vorgänge im Raum sehr günstig. Danach werden wir die Impulsdarstellung kennenlernen, die für andere Probleme wie z. B. Streuprozesse besonders günstig ist.

Die Hamiltonsche Formulierung der Mechanik und die Darstellung von klassischen mechanischen Vorgängen als Trajektorien im Phasenraum zeigen uns, daß zwischen Koordinaten und Impulsen eine Symmetrie besteht. Für die Quantenmechanik können analog zur Darstellung im Ortsraum auch eine Darstellung im Impulsraum formulieren. Keine der beiden Darstellungen ist besser oder schlechter als die andere. Wie wir aus den Postulaten der Quantenmechanik sehen, ist die komplette Information in abstrakten Zuständen im Hilbertraum enthalten. Sowohl Orts- als auch Impulsraum sind nur mögliche Darstellungen dieser abstrakten Zustände. Wir können jederzeit diejenige Darstellung benutzen, die für ein gegebenes Problem günstiger ist. (Es gibt sogar Probleme, für eine gemischte Darstellung günstig ist, wobei man z. B. eine Koordinate im Impulsraum und zwei Koordinaten im Ortsraum behandelt.)

### IV.1 Ortsraum

Wir wählen als Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$ , d. h. den Raum der komplexwertigen, quadratintegrierbaren Funktionen auf dem  $d$ -dimensionalen Raum  $\mathbb{R}^d$ , wobei wir schreiben  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_d)$ . Die Elemente von  $\mathcal{H}$  sind also Abbildungen, die wir **Wellenfunktionen** oder genauer **Ortswellenfunktionen** (oder auch Ortsraumwellenfunktionen) nennen,

$$\begin{aligned}\psi : \mathbb{R}^d &\longrightarrow \mathbb{C} \\ \vec{x} &\longmapsto \psi(\vec{x})\end{aligned}\tag{IV.1}$$

mit

$$\langle \psi | \psi \rangle < \infty,\tag{IV.2}$$

wobei das Skalarprodukt auf  $\mathcal{H}$  definiert ist als

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \phi(\vec{x}).\tag{IV.3}$$

Anwendungen sind z. B. für  $d = 1$  lineare Modelle, für  $d = 3$  ein Teilchen im Raum, für  $d = 6$  zwei Teilchen im Raum etc.

Die verschiedenen Größen (Zustände, Operatoren etc.) im abstrakten Hilbertraum haben dann folgende Darstellung im Ortsraum:

abstrakter Hilbertraum	Ortsraum
$\mathcal{H}$	$\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
$ \psi\rangle \in \mathcal{H}$	$\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
Ortsoperator $\vec{\mathbf{Q}}$	$\vec{x}$
Komponente $\mathbf{Q}_k$ des Ortsoperators	$x_k$
$\vec{\mathbf{Q}} \psi\rangle$	$\vec{x}\psi(\vec{x})$
$\mathbf{Q}_k \psi\rangle$	$x_k\psi(\vec{x})$
$\langle \mathbf{Q}_k \rangle = \langle \psi   \mathbf{Q}_k \psi \rangle$	$\int d^d x \psi^*(\vec{x}) x_k \psi(\vec{x})$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum** ist

$$|\psi(\vec{x})|^2 = \psi^*(\vec{x})\psi(\vec{x}), \quad (\text{IV.4})$$

wie man an obiger Ortsraumdarstellung des Erwartungswerts des Ortsoperators erkennen kann.

Als nächstes suchen wir eine Ortsraumdarstellung der Vertauschungsrelation

$$[\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] = -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1}, \quad (\text{IV.5})$$

bzw. eine dafür geeignete Form für den Impulsoperator  $\mathbf{P}$ . Hierzu beobachten wir, daß

$$\begin{aligned} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}\right) (x_k \psi(\vec{x})) &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} x_k\right) \psi(\vec{x}) - i\hbar x_k \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}) \\ &= -i\hbar \delta_{jk} \psi(\vec{x}) + x_k \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

d. h.

$$\left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}, x_k\right] \psi(\vec{x}) = -i\hbar \delta_{jk} \psi(\vec{x}). \quad (\text{IV.7})$$

Damit können wir auch die Darstellung folgender Größen im Ortsraum angeben:

abstrakter Hilbertraum	Ortsraum
$[\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] = -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1}$	$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}, x_k\right] \psi(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi(\vec{x})$
$\mathbf{P}_k  \psi\rangle$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{x})$
$\vec{\mathbf{P}}  \psi\rangle$	$-i\hbar \nabla \psi(\vec{x})$
$[\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] = 0$	$(x_j x_k - x_k x_j) \psi(\vec{x}) = 0$
$[\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] = 0$	$-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \psi(\vec{x}) = 0$

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse  $m$  im Potential  $V$ , der im abstrakten Hilbertraum die Form

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 \mathbf{P}_j^2 + V(\mathbf{Q}_k) \quad (\text{IV.8})$$

hat, ist im Ortsraum demzufolge gegeben durch

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + V(x_k). \quad (\text{IV.9})$$

Es ist zu beachten, daß die Operatoren im Ortsraum immer auf eine Wellenfunktion anzuwenden sind. Oft werden Operatorrelationen angegeben, die nur in diesem Sinne gelten.

Die Selbstadjungiertheit der Operatoren  $\mathbf{Q}_k$  bzw.  $\mathbf{P}_k$ , also

$$\langle \psi | \mathbf{Q}_k \phi \rangle = \langle \mathbf{Q}_k \psi | \phi \rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle \psi | \mathbf{P}_k \phi \rangle = \langle \mathbf{P}_k \psi | \phi \rangle, \quad (\text{IV.10})$$

kann man im Ortsraum folgendermaßen überprüfen. Es ist

$$\int d^d x \psi^*(\vec{x}) x_k \phi(\vec{x}) = \int d^d x (x_k \psi(\vec{x}))^* \phi(\vec{x}), \quad (\text{IV.11})$$

da  $x_k$  reell ist. Analog ist

$$\begin{aligned} \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \phi(\vec{x}) &= -\frac{\hbar}{i} \int d^d x \left( \frac{\partial}{\partial x_k} \psi^*(\vec{x}) \right) \phi(\vec{x}) \\ &= \int d^d x \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{x}) \right)^* \phi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

wobei wir im ersten Schritt eine partielle Integration durchgeführt haben und ausnutzen, daß der zugehörige Oberflächenterm verschwindet, weil  $\psi(\vec{x}), \psi^*(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$  als quadratintegrale Funktionen im Unendlichen gegen Null gehen.

## IV.2 Impulsraum

Für die Darstellung im Impulsraum können wir analog vorgehen, wobei wir jetzt Wellenfunktionen betrachten wollen, die vom Impuls abhängen, sog. **Impulsraumwellenfunktionen**. Wir finden dann für die abstrakten Objekte im Hilbertraum folgende Darstellung im Impulsraum:

abstrakter Hilbertraum	Impulsraum
$\mathcal{H}$	$\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
$ \tilde{\psi}\rangle \in \mathcal{H}$	$\tilde{\psi}(\vec{p}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
Impulsoperator $\vec{\mathbf{P}}$	$\vec{p}$
Komponente $\mathbf{P}_k$ des Impulsoperators	$p_k$
$\vec{\mathbf{P}} \tilde{\psi}\rangle$	$\vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p})$
$\mathbf{P}_k \tilde{\psi}\rangle$	$p_k\tilde{\psi}(\vec{p})$
$\langle \mathbf{P}_k \rangle = \langle \tilde{\psi}   \mathbf{P}_k \psi \rangle$	$\int d^d p \tilde{\psi}^*(\vec{p}) p_k \tilde{\psi}(\vec{p})$

Hier erkennt man ab, daß

$$|\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 = \tilde{\psi}^*(\vec{p}) \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (\text{IV.13})$$

als **Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum** interpretiert werden kann.

Ganz analog zu den Überlegungen im Falle des Ortsraums finden wir im Impulsraum weiter (man beachte aber die Vorzeichen!):

**abstrakter Hilbertraum**

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] &= -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1} \\ \mathbf{Q}_k |\tilde{\psi}\rangle & \\ \vec{\mathbf{Q}} |\tilde{\psi}\rangle & \\ [\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] &= 0 \\ [\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] &= 0 \end{aligned}$$

**Impulsraum**

$$\begin{aligned} \left[ p_j, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} \right] \tilde{\psi}(\vec{p}) &= -i\hbar \delta_{jk} \tilde{\psi}(\vec{p}) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} \tilde{\psi}(\vec{p}) & \\ i\hbar \nabla \tilde{\psi}(\vec{p}) & \\ (p_j p_k - p_k p_j) \tilde{\psi}(\vec{p}) &= 0 \\ -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \tilde{\psi}(\vec{p}) &= 0 \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse  $m$  im Potential  $V$  ist dann in der Impulsraumdarstellung

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(i\hbar \nabla). \quad (\text{IV.14})$$

Auch im Impulsraum ist zu beachten, daß Operatoren bzw. Identitäten zwischen Operatoren immer in Wirkung auf Wellenfunktionen zu verstehen sind.

### IV.3 Übergang zwischen Orts- und Impulsraum

Der Zusammenhang zwischen dem Ortsraum und dem Impulsraum ist durch die Fourier-Transformation gegeben, wie wir im folgenden sehen werden.

Die Fourier-Transformation kann allgemein in  $d$  Dimensionen genutzt werden, die dann auftretenden Exponentialfaktoren sind

$$\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) = \prod_{j=1}^d \exp(-ik_j x_j). \quad (\text{IV.15})$$

Damit ist die Fourier-Transformation definiert als<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{k}) &= \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

und ihre Inverse ist

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{+i\vec{k} \cdot \vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{k}). \quad (\text{IV.17})$$

Dann gilt (siehe Übungen)

$$\mathcal{F} \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}); \vec{k} \right] = ik_j \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}], \quad (\text{IV.18})$$

$$\mathcal{F}[x_j \psi(\vec{x}); \vec{k}] = i \frac{\partial}{\partial k_j} \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}]. \quad (\text{IV.19})$$

Wir suchen nun eine Abbildung vom Orts- in den Impulsraum

$$\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d) \longrightarrow \tilde{\psi}(\vec{p}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d) \quad (\text{IV.20})$$

<sup>1</sup>Oft verteilt man die Faktoren  $(2\pi)$  in der Fourier-Transformation und ihrer Inversen anders. Wir wählen hier das symmetrische Auftreten dieser Faktoren.

mit

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}) \longrightarrow p_j \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (\text{IV.21})$$

$$x_j \psi(\vec{x}) \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j} \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (\text{IV.22})$$

Gemäß (IV.18) und (IV.19) wird dies gerade durch die Fourier-Transformation erfüllt, nämlich

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}] \quad (\text{IV.23})$$

mit der **de Broglie-Relation**

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}, \quad (\text{IV.24})$$

d. h. wir haben die Abbildung

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x \exp\left(-\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right) \psi(\vec{x}) \quad (\text{IV.25})$$

mit der Inversen

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \tilde{\psi}(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d p}{\hbar^d} \exp\left(\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right) \tilde{\psi}\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right), \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

und die gewünschten Relationen (IV.21) und (IV.22) sind hiermit leicht zu überprüfen.

Oft schreibt man statt  $\tilde{\psi}(\vec{p}/\hbar)$  auch  $\tilde{\psi}(\vec{p})$ . Weiter schreibt man oft einfach  $\psi(\vec{p})$  statt  $\tilde{\psi}(\vec{p})$  für die zu  $\psi(\vec{x})$  gehörende Impulsraumwellenfunktion. Dann kennzeichnet nur das Argument, ob der Orts- oder Impulsraum gemeint ist. In der Literatur (insbesondere zur Quantenfeldtheorie) werden oft sogenannte **natürliche Einheiten** benutzt, bei denen man neben  $\hbar = 1$  auch die Lichtgeschwindigkeit  $c = 1$  setzt.

Nützliche Informationen im Zusammenhang mit der Fourier-Transformation sind die folgenden.

- Ist  $\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$ , so auch  $\tilde{\psi}(\vec{k}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$ .
- Das **Theorem von Plancherel** besagt, daß die Fourier-Transformation unitär ist, also

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\phi} \rangle. \quad (\text{IV.27})$$

- Für die Gaußsche Glockenkurve in  $d$  Dimensionen gilt mit  $\vec{a} \in \mathbb{R}^d$  und  $\lambda \in \mathbb{R}$

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-\lambda(\vec{x}-\vec{a})^2} = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{\frac{d}{2}}, \quad (\text{IV.28})$$

und diese Relation kann für  $\text{Re } \lambda > 0$  komplex fortgesetzt werden.

- Es gelten die sehr nützlichen Distributionsidentitäten ( $\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^d$ )

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-i(\vec{k}-\vec{a})\cdot\vec{x}} = (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{a}) \quad (\text{IV.29})$$

und

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{b})} = (2\pi)^d \delta(\vec{x} - \vec{b}). \quad (\text{IV.30})$$

Zum Beispiel ist für  $d = 1$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}. \quad (\text{IV.31})$$

# Kapitel V

## Harmonischer Oszillator

In der klassischen Physik ist der harmonische Oszillator in einer Raumdimension durch das Potential

$$V(x) = \frac{1}{2}Dx^2 \quad (\text{V.1})$$

beschrieben. Für ein Teilchen der Masse  $m$  in diesem Potential ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dV}{dx} = -Dx. \quad (\text{V.2})$$

Die allgemeine Lösung ist eine harmonische Schwingung der Form

$$x = x_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{V.3})$$

mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad (\text{V.4})$$

durch die man das Potential für ein Teilchen der Masse  $m$  also ausdrücken kann als

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (\text{V.5})$$

Mit der kinetischen Energie

$$T = \frac{1}{2}m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{V.6})$$

ist daher die Energie

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (\text{V.7})$$

Eine wichtige Anwendung des harmonischen Oszillators liegt in der Beschreibung kleiner Schwingungen um ein lokales Minimum eines beliebigen (differenzierbaren) Potentials, d. h. kleiner Schwingungen um eine stabile Ruhelage. Mit dieser Methode kann man für viele Probleme eine gute Näherung finden.

Eine weitere Anwendung des harmonischen Oszillators liegt in der Beschreibung des elektromagnetischen Feldes, das als Überlagerung unendlich vieler harmonischer Oszillatoren (Moden) aufgefaßt werden kann. In der Quantenfeldtheorie findet man, daß man das elektromagnetische Feld quantisiert, indem man diese einzelnen Moden als quantenmechanische harmonische Oszillatoren beschreibt.

Aufgrund seiner vielen Anwendungen ist der quantenmechanische harmonische Oszillator enorm wichtig. Zudem stellt er eines der wenigen exakt lösbaaren Problem der Quantenmechanik dar. An ihm kann man viele wichtige Effekte der Quantenmechanik exemplarisch studieren. Außerdem kann er für viele nicht exakt lösbaare Probleme als Ausgangspunkt für eine systematische Näherungsmethode benutzt werden, siehe das spätere Kapitel zur Störungstheorie.

## V.1 1-dimensionaler harmonischer Oszillator

### V.1.a Leiteroperatoren und Spektrum

Den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators in einer Dimension erhalten wir aus der Hamiltonfunktion (d. h. der Energie  $E$ ):

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{Q}^2. \quad (\text{V.8})$$

Wir werden sehen, daß man die Energieeigenwerte dieses Problems rein algebraisch bestimmen kann. Ein solches Verfahren ist in ähnlicher Form häufig in der Quantenmechanik sehr nützlich.

Zur Vereinfachung der Notation definieren wir

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Q}} &= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \mathbf{Q} \\ \hat{\mathbf{P}} &= \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \mathbf{P}, \end{aligned} \quad (\text{V.9})$$

so daß

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \left( \hat{\mathbf{P}}^2 + \hat{\mathbf{Q}}^2 \right) \hbar\omega. \quad (\text{V.10})$$

Aus den kanonischen Vertauschungsrelationen  $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = -i\hbar$ ,  $[\mathbf{P}, \mathbf{P}] = [\mathbf{Q}, \mathbf{Q}] = 0$  folgt

$$[\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}}] = -i, \quad [\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{P}}] = [\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{Q}}] = 0. \quad (\text{V.11})$$

Weiter definieren wir die sog. **Leiteroperatoren**

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}} \right) \\ \mathbf{A}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.12})$$

$\mathbf{A}$  heißt **Absteigeoperator**,  $\mathbf{A}^\dagger$  heißt **Aufsteigeoperator**.  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}^\dagger$  sind nicht hermitesch. Sie sind aber zueinander adjungiert,

$$(\mathbf{A}^\dagger)^\dagger = \mathbf{A}, \quad (\mathbf{A})^\dagger = \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{V.13})$$

Mit diesen Leiteroperatoren ist

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Q}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \mathbf{A}^\dagger + \mathbf{A} \right) \\ \hat{\mathbf{P}} &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left( \mathbf{A}^\dagger - \mathbf{A} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.14})$$

Wir definieren noch den Operator

$$\mathbf{N} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A}. \quad (\text{V.15})$$

Offenbar ist  $\mathbf{N}$  hermitesch,  $\mathbf{N}^\dagger = \mathbf{N}$ .

Es ist dann

$$\mathbf{H} = \left( \mathbf{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (\text{V.16})$$

denn

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}}) (\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}}^2 + i\hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{P}} - i\hat{\mathbf{P}}\hat{\mathbf{Q}} + \hat{\mathbf{P}}^2) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}}^2 + \hat{\mathbf{P}}^2 - \mathbf{1}) \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

Weiter ist

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}^\dagger] = \mathbf{1}, \quad (\text{V.18})$$

denn

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}^\dagger] = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}}] = \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}}] - \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}] = \mathbf{1}. \quad (\text{V.19})$$

Nun ist

$$\langle \psi | \mathbf{N} \psi \rangle = \langle \mathbf{A} \psi | \mathbf{A} \psi \rangle \geq 0. \quad (\text{V.20})$$

Sei  $|\psi_\nu\rangle$  normierter Eigenvektor zu  $\mathbf{N}$  mit Eigenwert  $\nu$ ,

$$\mathbf{N} |\psi_\nu\rangle = \nu |\psi_\nu\rangle, \quad \langle \psi_\nu | \psi_\nu \rangle = 1. \quad (\text{V.21})$$

Wegen (V.20) sind alle Eigenwerte von  $\mathbf{N}$  nicht-negativ,

$$\nu \geq 0. \quad (\text{V.22})$$

Es gilt

$$\mathbf{A} |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu} |\psi_{\nu-1}\rangle, \quad (\text{V.23})$$

wir wir nun sehen wollen. Zunächst zur die Normierung:

$$\langle \mathbf{A} \psi_\nu | \mathbf{A} \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{N} \psi_\nu \rangle = \nu. \quad (\text{V.24})$$

Außerdem

$$\begin{aligned} \mathbf{N} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle &= \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle \\ &= \underbrace{([\mathbf{A}^\dagger, \mathbf{A}] + \mathbf{A} \mathbf{A}^\dagger)}_{=-\mathbf{1}} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle \\ &= (-\mathbf{A} + \mathbf{A} \mathbf{N}) |\psi_\nu\rangle \\ &= (-1 + \nu) \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.25})$$

d. h.  $\mathbf{A} |\psi_\nu\rangle$  ist Eigenvektor zu  $\mathbf{N}$  mit Eigenwert  $(\nu - 1)$  und damit proportional zu  $|\psi_{\nu-1}\rangle$ , womit wir (V.23) gezeigt haben.

Durch Iteration erhalten wir

$$\mathbf{A}^n |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu(\nu-1)\cdots(\nu-n+1)} |\psi_{\nu-n}\rangle \quad (\text{V.26})$$

für jede beliebige positive ganze Zahl  $n$ , woraus sich der Name *Absteigeoperator* für  $\mathbf{A}$  erklärt. Wir hatten gesehen, daß alle Eigenwerte zu  $\mathbf{N}$  nicht-negativ sein müssen (siehe (V.22)). Daher muß die Prozedur (V.26) abbrechen, denn sonst würde  $\nu-n$  für hinreichend große  $n$  negative Werte annehmen. Das Abbrechen der Prozedur (V.26) erfordert aber, daß alle Eigenwerte  $\nu$  von  $\mathbf{N}$  ganzzahlig sind. Denn dann wird

$$\mathbf{A}^{n+1} |\psi_n\rangle = \sqrt{n(n-1)\cdots(n-n)} |\psi_{n-n-1}\rangle = 0, \quad (\text{V.27})$$

und man kann tatsächlich nicht zu tieferen (negativen) Eigenwerten von  $\mathbf{N}$  absteigen. Es gibt also mindestens ein  $|\psi_0\rangle$  mit Eigenwert 0 zu  $\mathbf{A}$  (und damit zu  $\mathbf{N}$ ):

$$\mathbf{A} |\psi_0\rangle = 0. \quad (\text{V.28})$$

Wir werden weiter unten sehen, daß der Zustand  $|\psi_0\rangle$  eindeutig bestimmt ist.

Aus  $|\psi_0\rangle$  können alle Eigenzustände zu  $\mathbf{N}$  (und damit zu  $\mathbf{H}$ ) konstruiert werden durch Anwenden des Aufsteigeoperators (siehe Übungen):

$$\mathbf{A}^\dagger |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu+1} |\psi_{\nu+1}\rangle \quad (\text{V.29})$$

und durch Iteration

$$(\mathbf{A}^\dagger)^n |\psi_0\rangle = \sqrt{n(n-1)\cdots 1} |\psi_n\rangle = \sqrt{n!} |\psi_n\rangle. \quad (\text{V.30})$$

Dies erklärt den Namen *Aufsteigeoperator*. (Auch die Zustände  $|\psi_n\rangle$  sind eindeutig bestimmt, siehe unten und Übungen).

Wir sehen also, daß die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (\text{V.31})$$

sind, und die zugehörigen Eigenzustände  $|\psi_n\rangle$  können aus dem Zustand  $|\psi_0\rangle$  durch Anwenden von  $(\mathbf{A}^\dagger)^n$  erzeugt werden.

Das Energiespektrum des harmonischen Oszillators ist also in der Quantenmechanik *quantisiert*, während in der klassische harmonische Oszillator kontinuierliche Energiewerte annehmen kann. Man bezeichnet  $n$  als **Quantenzahl** des harmonischen Oszillators, da durch sie die Zustände charakterisiert. Den niedrigsten Zustand,  $n=0$ , bezeichnet man als **Grundzustand**. Die zugehörige Energie

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (\text{V.32})$$

bezeichnet man als **Grundzustandsenergie**. Sie wird auch die **Nullpunktsenergie** des harmonischen Oszillators genannt.

Da die Zustände  $|\psi_n\rangle$  durch die Quantenzahl  $n$  eindeutig bestimmt werden, schreibt man oft auch einfach

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle. \quad (\text{V.33})$$

Ähnliche Notationen werden in der Quantenmechanik oft verwendet, wenn Zustände durch eine oder mehrere Quantenzahlen, d. h. Eigenwerte bestimmter Observablen, gekennzeichnet werden können.

Die obige algebraische Herleitung des Energiespektrums und der Nullpunktsenergie beruhte auf den kanonischen Vertauschungsrelationen von Orts- und Impulsoperator, aus denen auch die Unschärferelation resultierte. Man kann die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators auch direkt als Folge der Unschärferelation verstehen. Dazu beobachten wir zunächst, daß im Eigenzustand  $|\psi_n\rangle$  die Erwartungswerte von Ort und Impuls verschwinden (siehe Übungen),

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{P} \rangle = 0. \quad (\text{V.34})$$

Damit werden die Schwankungsquadrate für die Zustände  $|\psi_n\rangle$

$$\begin{aligned} (\Delta \mathbf{Q})^2 &= \langle \mathbf{Q}^2 \rangle - \langle \mathbf{Q} \rangle^2 = \langle \mathbf{Q}^2 \rangle, \\ (\Delta \mathbf{P})^2 &= \langle \mathbf{P}^2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.35})$$

Allgemein folgt aus der Vertauschungsrelation  $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = -i\hbar$  die Unschärferelation

$$(\Delta \mathbf{P})^2 (\Delta \mathbf{Q})^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (\text{V.36})$$

und für den Fall der Zustände  $|\psi_n\rangle$  also

$$\langle \mathbf{P}^2 \rangle \langle \mathbf{Q}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (\text{V.37})$$

Damit finden wir für den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E = \langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \mathbf{P}^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \mathbf{Q}^2 \rangle \geq \frac{\langle \mathbf{P}^2 \rangle}{2m} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{2 \cdot 4} \frac{1}{\langle \mathbf{P}^2 \rangle}. \quad (\text{V.38})$$

Dieser Ausdruck hat als Funktion von  $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$  ein Minimum bei

$$\langle \mathbf{P}^2 \rangle_{\min} = \frac{m \hbar \omega}{2}, \quad (\text{V.39})$$

woraus wir folgern können

$$E \geq \frac{m \hbar \omega}{2m \cdot 2} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{8} \frac{2}{m \hbar \omega} = \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (\text{V.40})$$

Die Nullpunktsenergie ist also der kleinste mögliche Wert von  $E$ , der mit der Unschärferelation verträglich ist.

Allgemein findet man (siehe Übungen) für die Eigenzustände  $|\psi_n\rangle$  des harmonischen Oszillators

$$(\Delta \mathbf{P})(\Delta \mathbf{Q}) = (2n + 1)\hbar. \quad (\text{V.41})$$

Wir bemerken noch, daß für die Eigenzustände des harmonischen Oszillators häufig die einfache Notation

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle \quad (\text{V.42})$$

benutzt wird. Das ist hier möglich, da diese Zustände durch die Quantenzahl  $n$  eindeutig bestimmt sind, siehe unten. Eine solche Notation verwendet man oft in der Quantenmechanik für simultane Eigenzustände von kommutierenden Observablen, wenn sie durch die entsprechenden Quantenzahlen vollständig charakterisiert werden können. Man versucht typischerweise, einen solchen maximalen Satz von kommutierenden Observablen zur Charakterisierung des Systems zu finden, wie wir später noch oft sehen werden.

### V.1.b Ortsraumdarstellung, Eindeutigkeit des Grundzustands

Der Grundzustand der 1-dimensionalen harmonischen Oszillators ist charakterisiert durch

$$\begin{aligned}
0 &= \mathbf{A} |\psi_0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}) |\psi_0\rangle \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \frac{m\omega}{\hbar} \mathbf{Q} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \right) |\psi_0\rangle .
\end{aligned} \tag{V.43}$$

Im Ortsraum erhalten wir also die Differentialgleichung

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) = 0 . \tag{V.44}$$

Diese ist durch Separation der Variablen lösbar:

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx , \tag{V.45}$$

und damit

$$\psi_0(x) = C \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) . \tag{V.46}$$

Aus der Normierungsbedingung  $\int dx |\psi_0(x)|^2 = 1$  erhalten wir (bis auf einen Phasenfaktor)

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} . \tag{V.47}$$

Wir erkennen damit, daß der Grundzustand als Lösung einer Differentialgleichung eindeutig bestimmt ist.<sup>1</sup>

Die angeregten Zustände  $|\psi_n\rangle$  können aus dem Grundzustand durch Anwendung des Aufsteigeoperators erzeugt werden. Zum Beispiel erhält man für  $n = 1$  den Zustand  $|\psi_1\rangle = \mathbf{A}^\dagger |\psi_0\rangle$ , d. h. in Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned}
\psi_1(x) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left( \frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) \\
&= \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} x \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) .
\end{aligned} \tag{V.48}$$

Man kann zeigen, daß allgemein für die angeregten Zustände  $|\psi_n\rangle$  in der Ortsraumdarstellung gilt

$$\psi_n(x) = N_n H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \tag{V.49}$$

mit

$$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{V.50}$$

<sup>1</sup>Wir erinnern daran, daß Zustände als Äquivalenzklassen von Vektoren im Hilbertraum definiert sind, die sich nur um Phasenfaktoren unterscheiden.

und den **Hermite-Polynomen**  $H_n$ . Die Hermite-Polynome kann man definieren z. B. durch

$$\exp(-s^2 + 2s\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) s^n, \quad (\text{V.51})$$

d. h.

$$H_n(\xi) = \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} \exp(-s^2 + 2s\xi) \right|_{s=0}. \quad (\text{V.52})$$

Die niedrigsten Hermite-Polynome sind

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi. \end{aligned} \quad (\text{V.53})$$

Das Polynom  $H_n$  ist vom Grade  $n$  und hat  $n$  einfache Nullstellen. Damit hat auch die Wellenfunktion  $\psi_n(x)$  des  $n$ -ten angeregten Zustands  $n$  einfache Nullstellen.

Die Hermite-Polynome bilden ein System von orthogonalen Polynomen bzgl. eines geeignet gewählten Skalarprodukts:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}. \quad (\text{V.54})$$

Die Eindeutigkeit der angeregten Zustände des harmonischen Oszillators kann man durch vollständige Induktion (ausgehend vom Grundzustand) beweisen, siehe Übungen. Im Induktionsschritt  $n \rightarrow n+1$  nimmt man dazu die Existenz mehrerer ( $i > 1$ ) Zustände  $|\psi_{n+1}^i\rangle$  im Energieniveau mit der Quantenzahl  $n+1$  an. Durch sukzessive Anwendung des Absteige- und des Aufsteigeoperators kann man unter Verwendung der Eindeutigkeit des Zustands  $|\psi_n\rangle$  zeigen, daß die  $|\psi_{n+1}^i\rangle$  proportional zueinander sind und damit denselben quantenmechanischen Zustand beschreiben.

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators bilden ein vollständiges System in  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$ . Jedes  $f(x) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^2)$  kann man daher schreiben als

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \psi_n(x) \quad (\text{V.55})$$

mit

$$f_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) f(x). \quad (\text{V.56})$$

Ist zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Anfangszustand im harmonischen Oszillator durch  $\phi(x, t = 0)$  gegeben, kann man demzufolge die Zeitentwicklung erhalten als

$$\phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} c_n \psi_n(x) \quad (\text{V.57})$$

mit

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \phi(x, 0). \quad (\text{V.58})$$

### V.1.c Zeitentwicklung der Erwartungswerte, quasiklassische Zustände

Nach den Ehrenfest'schen Gleichungen gilt für die Erwartungswerte von Ort und Impuls im Falle des harmonischen Oszillators

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{Q}, \mathbf{H}] \rangle = \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{m} \quad (\text{V.59})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{P}, \mathbf{H}] \rangle = -m\omega^2 \langle \mathbf{Q} \rangle . \quad (\text{V.60})$$

Diese Gleichungen kann man integrieren und erhält

$$\langle \mathbf{Q} \rangle(t) = \langle \mathbf{Q} \rangle(0) \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \langle \mathbf{P} \rangle(0) \sin \omega t \quad (\text{V.61})$$

$$\langle \mathbf{P} \rangle(t) = \langle \mathbf{P} \rangle(0) \cos \omega t - m\omega \langle \mathbf{Q} \rangle(0) \sin \omega t , \quad (\text{V.62})$$

wie man leicht überprüfen kann.

Wir finden hier also eine gewisse Analogie zum klassischen Oszillator. Allerdings gibt es Fälle, in denen das Verhalten des quantenmechanischen Oszillators sich sehr deutlich vom klassischen Oszillator unterscheidet, und zwar selbst für große Quantenzahl  $n$ . (Der Grenzfall großer Quantenzahl entspricht oft dem klassischen Grenzwert.) Ist nämlich z. B. zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Oszillator in einem stationären Zustand, also in einem der Energieeigenzustände  $|\psi_n\rangle$ , so sind die Erwartungswerte *aller* Observablen Konstanten der Bewegung. Ein Wellenpaket, das zeitlich oszilliert, erfordert also die Überlagerung mehrerer der Zustände  $|\psi_n\rangle$ .

Ein besonders interessanter Zustand des harmonischen Oszillators ist der **kohärente** oder **quasiklassische** Zustand, der in den Übungen im Detail behandelt wird. Man kann ihn durch

$$|\phi_c\rangle = e^{-\frac{|c|^2}{2}} \exp(c\mathbf{A}^\dagger) |\psi_0\rangle \quad (c \in \mathbb{R}) \quad (\text{V.63})$$

definieren. Dieser Zustand kommt dem klassischen Oszillator sehr nahe. Er beschreibt ein mit der klassischen Frequenz oszillierendes Gaußsches Wellenpaket, das nicht mit der Zeit dispergiert. Wählt man zum Beispiel zur Zeit  $t$  den um  $a$  verschobenen Grundzustand,

$$\phi(x, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2\right), \quad (\text{V.64})$$

so kann man zeigen, daß es sich hierbei um einen kohärenten Zustand handelt, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte zur Zeit  $t$  beschrieben wird durch

$$|\phi(x, t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}(x-a\cos\omega t)^2\right), \quad (\text{V.65})$$

woran man leicht sieht, daß das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte mit der klassischen Frequenz  $\omega$  oszilliert.

## V.2 Matrixdarstellung von Operatoren

Es ist oft nützlich, Operatoren bezüglich einer bestimmten Basis bzw. eines vollständigen Systems von Zuständen im Hilbertraum anzugeben, so wie man z. B. auch Matrizen im 3-dimensionalen Raum bezüglich einer bestimmten Basis angibt. Ein Operator kann so – auch in unendlich-dimensionalen Hilberträumen – in Matrixform dargestellt werden.

### V.2.a Allgemeine Matrixdarstellung

Wir betrachten zunächst einen allgemeinen Hilbertraum  $\mathcal{H}$ , ein vollständiges System von Zuständen  $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  darin, sowie einen selbstadjungierten Operator  $\mathbf{B}$ .

Zunächst können wir jeden Zustand  $|f\rangle$  in die das vollständige System  $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  entwickeln,

$$|f\rangle = \sum_k \langle \phi_k | f \rangle |\phi_k\rangle \quad (\text{V.66})$$

und erhalten dann die Wirkung von  $\mathbf{B}$  auf  $|f\rangle$  als

$$|g\rangle = \mathbf{B}|f\rangle = \sum_k \langle \phi_k | f \rangle \mathbf{B} |\phi_k\rangle. \quad (\text{V.67})$$

Die Projektion auf ein  $|\phi_l\rangle$  ist demzufolge

$$\langle \phi_l | g \rangle = \sum_k \langle \phi_l | \mathbf{B} \phi_k \rangle \langle \phi_k | f \rangle. \quad (\text{V.68})$$

Schreiben wir nun  $|f\rangle$  und  $|g\rangle$  als unendlich-dimensionale Vektoren im sog. **Hilbertschen Folgenraum**,

$$|f\rangle = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | f \rangle \\ \langle \phi_1 | f \rangle \\ \langle \phi_2 | f \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \quad |g\rangle = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | g \rangle \\ \langle \phi_1 | g \rangle \\ \langle \phi_2 | g \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{V.69})$$

so wird die Gleichung (V.68) mit der Matrixdarstellung von  $\mathbf{B}$

$$(\mathbf{B}_{lk}) = (\langle \phi_l | \mathbf{B} \phi_k \rangle) = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \dots \\ \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \\ \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{V.70})$$

zu

$$|g\rangle = (\mathbf{B}_{lk}) |f\rangle. \quad (\text{V.71})$$

Die Rechenregeln sind ganz analog denen für endliche Matrizen, z. B. erhalten wir die Spur als Summe der Diagonalelemente,

$$\text{tr } \mathbf{B} = \sum_k \langle \phi_k | \mathbf{B} \phi_k \rangle. \quad (\text{V.72})$$

### V.2.b Matrixdarstellung durch Eigenzustände des harmonischen Oszillators

Im Falle des harmonischen Oszillators ist insbesondere die Matrixdarstellung von Operatoren bezüglich des vollständigen Systems von Eigenzuständen  $\{|\psi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$  nützlich.

Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators bezüglich dieses Systems ist

$$\langle \psi_k | \mathbf{H} | \psi_l \rangle = \left( k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \delta_{kl}. \quad (\text{V.73})$$

Für den Absteigeoperator  $\mathbf{A}$  erhalten wir

$$\langle \psi_k | \mathbf{A} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \sqrt{l} \psi_{l-1} \rangle = \sqrt{l} \delta_{k,l-1} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ \vdots & & 0 & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{V.74})$$

und für den Aufsteigeoperator  $\mathbf{A}^\dagger$

$$\langle \psi_k | \mathbf{A}^\dagger | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \sqrt{l+1} \psi_{l+1} \rangle = \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ \vdots & \sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{V.75})$$

Für Impuls- und Ortsoperator erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathbf{P} | \psi_l \rangle &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \langle \psi_k | (\mathbf{A} - \mathbf{A}^\dagger) | \psi_l \rangle \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{l} \delta_{k,l-1} - \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1}) \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & \dots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} \\ \vdots & & -\sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{V.76})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathbf{Q} | \psi_l \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \psi_k | (\mathbf{A} + \mathbf{A}^\dagger) | \psi_l \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{l} \delta_{k,l-1} + \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1}) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} \\ \vdots & \sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{V.77})$$

Sind diese Matrixdarstellungen einmal bekannt, kann man sie sowohl im Orts- als auch im Impulsraum nutzen. So ist z. B. im Ortsraum

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(x) = \sum_{k,l} \psi_k(x) \langle \psi_k | \mathbf{P} \psi_l \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_l^*(x') f(x'), \quad (\text{V.78})$$

denn im abstrakten Hilbertraum ist

$$\begin{aligned} \mathbf{P} | f \rangle &= \sum_l \mathbf{P} | \psi_l \rangle \langle \psi_l | f \rangle \\ &= \sum_{k,l} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mathbf{P} \psi_l \rangle \langle \psi_l | f \rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.79})$$

und der mittlere Faktor in der letzten Zeile ist unabhängig von der Darstellung durch obige Matrix (V.76) gegeben.

### V.3 3-dimensionaler harmonischer Oszillator

Der Hamiltonoperator des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators ist

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{\mathbf{Q}}^2, \quad (\text{V.80})$$

bzw. in der Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{x}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^3\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\sum_{k=1}^3x_k^2 \\ &= \sum_{k=1}^3\mathbf{H}^{(k)}, \end{aligned} \quad (\text{V.81})$$

wobei wir die natürliche Zerlegung gemäß den kartesischen Koordinaten gewählt haben, so daß  $\mathbf{H}$  als die Summe von Hamiltonoperatoren  $\mathbf{H}^{(k)}$  des eindimensionalen harmonischen Oszillators (jeweils in Richtung  $k$ ) geschrieben ist. Die Eigenfunktionen von  $\mathbf{H}$  kann man am leichtesten mit einem **Separationsansatz** für  $\psi(\vec{x})$  finden,

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)\psi_{n_3}(x_3), \quad (\text{V.82})$$

worin die Faktoren die bekannten Eigenfunktionen des 1-dimensionalen harmonischen Oszillators sind. Man findet damit leicht die Energieeigenwerte

$$\mathbf{H}\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) \quad (\text{V.83})$$

mit den Quantenzahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$ , die den einzelnen Faktoren entsprechen, d. h. den eindimensionalen harmonischen Oszillatoren im Separationsansatz. Offenbar hat der Grundzustand des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators die Energie

$$E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega. \quad (\text{V.84})$$

Der Grundzustand ist nicht entartet, da nur die Kombination  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$  diese Energie ergibt. Der erste angeregte Zustand hat

$$E_1 = \left(1 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \quad (\text{V.85})$$

und ist dreifach entartet, d. h. es gibt drei linear unabhängige Zustände. (Welche? Und wie groß ist die Entartung der höheren angeregten Zustände?)

Im abstrakten Hilbertraum kann obige Zerlegung des Hamiltonoperators und die Faktorisierung der Wellenfunktion folgendermaßen mit Tensorprodukten beschrieben werden. Wir

drücken den Hamiltonoperator  $\mathbf{H}^{3d} = \mathbf{H}$  des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators aus durch den des 1-dimensionalen harmonischen Oszillators  $\mathbf{H}^{1d}$  als

$$\mathbf{H}^{3d} = \mathbf{H}^{1d} \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}^{1d} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}^{1d}. \quad (\text{V.86})$$

Die Eigenzustände sind dann die direkten Produkte

$$|\psi_{n_1, n_2, n_3}\rangle = |\psi_{n_1}\rangle \otimes |\psi_{n_2}\rangle \otimes |\psi_{n_3}\rangle. \quad (\text{V.87})$$

## V.4 Anwendung: Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen

In vielen Fällen (aber nicht immer) ist ein Elektron in einem Atom oder Molekül elastisch gebunden, d. h. in guter Näherung durch das Potential eines harmonischen Oszillators beschrieben. Wir wollen das Verhalten dieses Systems in einem homogenen elektrischen Feld  $E$  betrachten, wobei nur die elastische Bindung in einer Raumdimension (in Richtung des Feldes) relevant ist.

Der Hamiltonoperator ist entsprechend der klassischen Energie des Systems gegeben durch

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{D}{2} \mathbf{Q}^2 - eE\mathbf{Q}, \quad (\text{V.88})$$

worin  $e$  die Elektronladung ist (also  $e < 0$ ). In der Ortsdarstellung erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{D}{2} x^2 - eEx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{D}{2} \left(x - \frac{eE}{D}\right)^2 - \frac{e^2 E^2}{2D}. \end{aligned} \quad (\text{V.89})$$

Durch den Variablenwechsel  $x' = x - \frac{eE}{D}$  können wir leicht die Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators als verschobene Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators erkennen,

$$\psi_n(x') = \psi_n\left(x - \frac{eE}{D}\right) \quad (\text{V.90})$$

mit den Eigenwerten

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{e^2 E^2}{2D} \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}. \quad (\text{V.91})$$

Das **Dipolmoment** (genauer: der Anteil des betrachteten Elektrons zum Dipolmoment des Atoms oder Moleküls) entspricht dem Operator  $e\mathbf{Q}$ . Für den stationären Zustand  $|\psi_n\rangle$  findet man ohne elektrisches Feld den Erwartungswert  $\langle e\mathbf{Q} \rangle = e\langle \mathbf{Q} \rangle = 0$  (siehe (V.34)). Mit elektrischem Feld  $E$  ist dagegen

$$\begin{aligned} \langle e\mathbf{Q} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') e x \psi_n(x') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') e \left(x' + \frac{eE}{D}\right) \psi_n(x') \\ &= \frac{e^2 E}{D}. \end{aligned} \quad (\text{V.92})$$

Das mittlere Dipolmoment ist also proportional zu  $E$ . Das elektrische Feld führt zu einer Verschiebung der Wellenfunktion des Elektrons und induziert damit ein Dipolmoment.

Die elektrische Suszeptibilität ist

$$\chi = \frac{\langle e\mathbf{Q} \rangle}{E} = \frac{e^2}{D} = \frac{e^2}{m\omega^2}. \quad (\text{V.93})$$

Sie ist interessanterweise unabhängig vom Vorzeichen der betrachteten Ladung, die elastisch gebunden ist.  $\chi$  nimmt mit größerem  $\omega$  ab: bei größerem  $\omega$  wird das Potential 'steifer' und damit schwerer zu deformieren.

# Kapitel VI

## Verallgemeinerte Eigenzustände, 1-dim. stückweise konstante Potentiale

### VI.1 Freies Teilchen in einer Dimension

Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen in einer Raumdimension ist

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m}, \quad (\text{VI.1})$$

der auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  wirkt. In der Ortsraumdarstellung erhalten wir hierfür

$$\mathbf{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (\text{VI.2})$$

auf dem Hilbertraum  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$  der quadratintegrablen Funktionen.

Man sieht leicht, daß man **Eigenfunktionen** zu  $\mathbf{H}_x$  finden kann als

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad \text{mit } k \in \mathbb{R}, \quad (\text{VI.3})$$

und der zugehörige Eigenwert ist

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{VI.4})$$

$\phi(x)$  ist auch Eigenfunktion zum Impulsoperator mit Eigenwert  $p = \hbar k$ ,

$$\mathbf{P}_x \phi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \hbar k \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}, \quad (\text{VI.5})$$

weshalb wir für dieses  $\phi(x)$  die Bezeichnung  $\psi_p(x)$  einführen.

Problem ist aber, daß  $\psi_p(x)$  nicht im Raum der quadratintegrablen Funktionen liegt,

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \notin \mathcal{L}_2(\mathbb{R}), \quad (\text{VI.6})$$

denn

$$|\psi_p(x)|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (\text{VI.7})$$

und damit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_p(x)|^2 = \infty. \tag{VI.8}$$

Wir können aber durch Überlagerung von solchen Funktionen **Wellenpakete** bilden:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{\psi}(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \overline{\mathcal{F}}[\hat{\psi}(k); x], \tag{VI.9}$$

was gerade der (inversen) Fouriertransformation entspricht. Wenn  $\hat{\psi}(k)$  normierbar ist, so ist auch  $\psi(x)$  normierbar mit derselben Norm. Wir erkennen damit, daß die Fouriertransformation gerade die Entwicklung nach Eigenfunktionen des Impulses und damit auch nach Eigenfunktionen des freien Hamiltonoperators ist.

Für die zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets der obigen Form erhält man

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{H}_x t/\hbar} \psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-i\mathbf{H}_x t/\hbar} \hat{\psi}(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{\psi}(k) \exp\left(-i \frac{\hbar^2 k^2 t}{2m \hbar}\right) e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left(-i \frac{\hbar k^2}{2m} t + ikx\right) \hat{\psi}(k). \end{aligned} \tag{VI.10}$$

Wir beobachten hier eine Analogie zu ebenen Wellen in der Wellenoptik:

<b>Wellenoptik</b>	<b>Quantenmechanik</b>
ebene Welle $e^{ikx-i\omega t}$	Impulseigenfunktion $e^{ikx-i\omega t}$
$\omega = \frac{c k }{n(k)}$	$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$
$\lambda = \frac{2\pi}{ k }$	$\lambda_{\text{deBroglie}} = \frac{2\pi}{ k } = \frac{2\pi\hbar}{ p }$

Wir finden also ähnliche Phänomene, aber mit einer anderen Dispersionsrelation.

... wird fortgesetzt: mehr zum Gaußschen Wellenpaket (siehe Übungen)

## VI.2 Verallgemeinerte Eigenzustände

Man bezeichnet die oben diskutierten nicht normierbaren Eigenfunktionen (VI.6) als **verallgemeinerte Eigenzustände**. Diese zu verwenden, ist oft nützlich aber auch gefährlich. Oft ist nämlich die Normierbarkeit wichtig für die Bestimmung des Energiespektrums oder anderer Eigenschaften eines Systems. Falls wir z. B. beim harmonischen Oszillator auch exponentiell ansteigende Eigenfunktionen zulassen, finden wir für jede Energie  $E$  Eigenfunktionen, da die entsprechende Differentialgleichung immer Lösungen hat. Erst durch die Einschränkung auf normierbare Funktionen erhalten wir das bekannte diskrete Spektrum. Wir werden aber sehen, daß die verallgemeinerten Eigenzustände bei entsprechend umsichtiger Verwendung sehr

hilfreich sind, um Probleme einfach zu lösen. Der Formalismus zum korrekten Umgang mit den verallgemeinerten Eigenzuständen involviert das sogenannte Gelfandsche Raumtripel, das wir nun betrachten – der Einfachheit halber zunächst in einer Dimension.

Sei  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$  der Raum der unendlich oft stetig differenzierbaren (d. h.  $C^\infty$ ) und schneller als jede Potenz abfallenden Funktionen. Man bezeichnet diesen Raum  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$  als **Schwartz-Raum**. Es sind z. B.

$$e^{x^2} \in \mathcal{S}(\mathbb{R}), \quad \frac{1}{27+x^2} \notin \mathcal{S}(\mathbb{R}). \quad (\text{VI.11})$$

Man kann zeigen, daß der Schwartz-Raum eine dichte Teilmenge der quadratintegrablen Funktionen ist,

$$\mathcal{S}(\mathbb{R}) \subset \mathcal{L}_2(\mathbb{R}) \quad \text{dicht.} \quad (\text{VI.12})$$

Sei nun  $\mathcal{S}'(\mathbb{R})$  der Raum der auf  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$  stetigen Funktionale (der sog. topologische Dualraum zu  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ ). Seine Elemente bezeichnet man als **temperierte Distributionen** oder als **verallgemeinerte Funktionen**. Vereinfacht ausgedrückt, ist<sup>1</sup>

$$T(x) \in \mathcal{S}' \quad \text{wenn} \quad \int T^*(x)\phi(x) dx < \infty \quad \text{für alle } \phi(x) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}). \quad (\text{VI.13})$$

Jeder normierbare Zustand ist damit auch ein verallgemeinerter Zustand. Daher gilt<sup>2</sup>

$$\mathcal{S}(\mathbb{R}) \subset \mathcal{L}_2(\mathbb{R}) \subset \mathcal{S}'(\mathbb{R}), \quad (\text{VI.14})$$

und man bezeichnet diese drei Räume als **Gelfandsches Raumtripel**. Die Verallgemeinerung dieser Überlegungen auf den  $\mathbb{R}^d$  ist offensichtlich.

(Nicht-)Beispiele für Funktionen in  $\mathcal{S}'$  sind etwa

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \in \mathcal{S}', \quad \delta(x-a) \in \mathcal{S}', \quad e^{x^2} \notin \mathcal{S}'. \quad (\text{VI.15})$$

Es gelten folgende wichtige Tatsachen zu selbstadjungierten Operatoren auf  $\mathcal{S}'$ :

- Die Menge der Eigenwerte eines Operators heißt **Spektrum** des Operators. Dabei werden sowohl normierbare als auch verallgemeinerte Eigenzustände zugelassen.
- Es gilt der **Spektralsatz**:  
Jeder selbstadjungierte Operator **B** auf  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$  hat ein vollständiges System von Eigenzuständen aus  $\mathcal{S}'$ . Diese sind orthogonal zueinander, falls die Eigenwerte verschieden sind. Ist ein Eigenzustand normierbar, so ist der zugehörige Eigenwert ein isolierter Punkt (**diskretes Spektrum**). Ist der (dann verallgemeinerte) Eigenzustand nicht normierbar, so liegt der zugehörige Eigenwert in einem Kontinuum (**kontinuierliches Spektrum**).
- Gibt es zu einem Eigenwert mehrere Eigenzustände, so können diese orthogonalisiert werden.

<sup>1</sup>Man beachte, daß wir hier und im folgenden insbesondere vereinfachend die (verallgemeinerte) Funktion  $T$  mit dem Funktional  $\int T^*(x') \dots dx'$  identifizieren. Für quadratintegrablen Funktionen ist eine solche Identifikation gänzlich problemlos, da  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$  zu seinem Dualraum isometrisch isomorph ist.

<sup>2</sup>Hier ist die letzte Inklusion wieder im Sinne der Identifikation von Funktion mit dem zugehörigen Funktional zu verstehen.

- Man kann eine **Spektraldarstellung** oder **Spektralzerlegung** jedes selbstadjungierten Operators  $\mathbf{B}$  angeben:

$$\mathbf{B} = \sum_n \sum_{i=1}^{g(n)} |n^i\rangle \lambda_n \langle n^i| + \int d\nu \sum_{i=1}^{g(\nu)} |\nu^i\rangle \lambda(\nu) \langle \nu^i|, \quad (\text{VI.16})$$

worin  $\lambda_n$  und  $\lambda(\nu)$  die diskreten bzw. kontinuierlichen Eigenwerte sind. All diese Eigenwerte sind reell.

- Zwei selbstadjungiert Operatoren  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  haben genau dann ein **gemeinsames** vollständiges System von verallgemeinerten Eigenzuständen, wenn  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ , denn es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{B}\psi_\alpha &= \mathbf{A}b_\alpha = a_\alpha b_\alpha \psi_\alpha \\ \mathbf{B}\mathbf{A}\psi_\alpha &= \mathbf{B}a_\alpha = b_\alpha a_\alpha \psi_\alpha \end{aligned} \quad (\text{VI.17})$$

für alle Zustände aus dem vollständigen System von verallgemeinerten Eigenzuständen, und damit für den gesamten Hilbertraum.

Wir finden also, daß das Spektrum eines selbstadjungierten Operators einen diskreten Teil und einen kontinuierlichen Teil haben kann. Es können, müssen aber nicht beide Teile auftreten.

- Beispiel für ein rein diskretes Spektrum ist der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators. Hier waren die diskreten Eigenwerte  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ . Die zugehörigen Eigenzustände sind normierbar und bilden ein vollständiges System.
- Der Impulsoperator hat Eigenwerte  $p = \hbar k$  mit  $k \in \mathbb{R}$ . Das Spektrum ist kontinuierlich mit den nicht normierbaren Eigenzuständen  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$  mit

$$\int dx \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik'x} \right)^* \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \delta(k - k') = \delta(p/\hbar - p'/\hbar). \quad (\text{VI.18})$$

- Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen in einer Dimension,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (\text{VI.19})$$

hat für jedes  $E > 0$  zwei verallgemeinerte Eigenzustände ( $j = 1, 2$ )

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_j x} \quad \text{mit} \quad k_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (\text{VI.20})$$

### VI.3 Umgang mit temperierten Distributionen

Die Ableitung einer temperierten Distribution ist wieder eine Distribution. Es gelten die gewöhnlichen Differentiationsregeln in Verbindung mit partieller Integration. Bei der partiellen Integration verschwinden alle Rand- bzw. Oberflächenterme, da im Integranden immer eine weitere, schnell fallenden Funktion steht.

Einige nützliche Identitäten mit temperierten Distributionen sind die folgenden. Es gilt

$$\frac{d}{dx} \theta(x - a) = \delta(x - a), \quad (\text{VI.21})$$

$$\int dx \phi(x) \frac{d}{dx} \delta(x - a) = - \left. \frac{d}{dx} \phi(x) \right|_{x=a}. \quad (\text{VI.22})$$

Für die Delta-Distribution gilt

$$\int dx \phi(x) \delta(x - a) = \phi(a) \quad (\text{VI.23})$$

und daher die Distributionsidentität

$$\phi(x) \delta(x - a) = \phi(a) \delta(x - a). \quad (\text{VI.24})$$

Außerdem haben wir die bekannten Identitäten

$$\delta(x - a) = \delta(a - x) \quad (\text{VI.25})$$

$$\delta(bx - a) = \frac{1}{|b|} \delta\left(x - \frac{a}{b}\right). \quad (\text{VI.26})$$

Die Fourier-Transformation einer temperierten Distribution ist wieder eine temperierte Distribution. Eine häufig benutzte Formel ist z. B.

$$\overline{\mathcal{F}}[e^{-ika}; x] = \sqrt{2\pi} \delta(x - a). \quad (\text{VI.27})$$

## VI.4 Teilchen im 1-dim. Raum mit Stufenpotential

## VI.5 Reflexion und Transmission an Potentialstufe

## VI.6 Potentialwall, Tunneleffekt

## VI.7 Potentialtopf

## VI.8 Dirac-Notation für Eigenzustände zu Orts- und Impulsoperator

Wenn ein Zustand im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  Eigenzustand zu einer Observable ist, kann man ihn durch eine Quantenzahl  $\alpha$  charakterisieren. Man schreibt für einen solchen Eigenzustand  $|\psi_\alpha\rangle$  dann oft einfach  $|\alpha\rangle$ , was wir z. B. beim harmonischen Oszillator für die Zustände  $|n\rangle$  getan hatten. Dirac hat eine analoge Notation auch für Eigenzustände zum Orts- und Impulsoperator eingeführt, die sehr weit verbreitet ist.

Dazu definiert man einen Zustand  $|\vec{x}\rangle$  als Eigenzustand zum Ortsoperator, d. h.

$$\vec{Q} |\vec{x}\rangle = \vec{x} |\vec{x}\rangle. \quad (\text{VI.28})$$

Dies besagt, daß im Zustand  $|\vec{x}\rangle$  ein Teilchen am Ort  $\vec{x}$  lokalisiert ist. Man kann dann den Wert  $\psi(\vec{x})$  der Wellenfunktion im Ortsraum als den Anteil von  $|\psi\rangle$  entlang des Zustands  $|\vec{x}\rangle$  interpretieren,

$$\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle. \quad (\text{VI.29})$$

Damit ist dann

$$\begin{aligned}
 \langle \phi | \psi \rangle &= \int d^3x \phi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \\
 &= \int d^3x \langle \vec{x} | \phi \rangle^* \langle \vec{x} | \psi \rangle \\
 &= \int d^3x \langle \phi | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle \\
 &= \langle \phi | \left( \int d^3x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \right) \psi \rangle,
 \end{aligned} \tag{VI.30}$$

woraus folgt

$$\int d^3x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| = \mathbf{1}. \tag{VI.31}$$

Mit Hilfe dieser Darstellung der Identität können wir schreiben

$$|\psi\rangle = \int d^3x' |\vec{x}'\rangle \langle \vec{x}' | \psi \rangle = \int d^3x' |\vec{x}'\rangle \psi(\vec{x}'), \tag{VI.32}$$

und die Projektion auf  $|\vec{x}\rangle$  ergibt

$$\langle \vec{x} | \psi \rangle = \int d^3x' \langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle \psi(\vec{x}'). \tag{VI.33}$$

Also ist offenbar

$$\langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle = \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \tag{VI.34}$$

Analog kann man  $|\vec{p}\rangle$  als Eigenzustand zum Impulsoperator mit Eigenwert  $\vec{p}$  definieren,

$$\vec{\mathbf{P}} |\vec{p}\rangle = \vec{p} |\vec{p}\rangle, \tag{VI.35}$$

so daß die Wellenfunktion des Zustands  $|\psi\rangle$  in der Impulsraumdarstellung gegeben ist durch

$$\langle \vec{p} | \psi \rangle = \psi(\vec{p}). \tag{VI.36}$$

Es gelten dann analoge Relationen wie oben für  $|\vec{x}\rangle$  hergeleitet.

Wir können (VI.31) verwenden, um zu sehen, daß

$$\psi(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int d^3x \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle = \int d^3x \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle \psi(\vec{x}). \tag{VI.37}$$

Hierbei handelt es sich aber gerade um den Übergang zwischen Orts- und Impulsraum, den wir in IV.3 diskutiert hatten. Er ist durch die Fourier-Transformation gegeben, so daß wir auf folgende Form von  $|\vec{x}\rangle$  im Impulsraum bzw. von  $|\vec{p}\rangle$  im Ortsraum schließen können:

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{p} | \vec{x} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right) \\
 \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right).
 \end{aligned} \tag{VI.38}$$

## Kapitel VII

# Näherungsmethoden der Quantenmechanik

Nur wenige Probleme der Quantenmechanik lassen sich exakt lösen. Darunter sind z. B. der harmonische Oszillator, das Coulombproblem oder Kastenpotentiale. Offensichtlich sind die exakt lösbaren Probleme gut geeignet, um die Grundlagen zu studieren, weshalb sie auch in der Vorlesung und in Lehrbüchern einen breiten Raum einnehmen. In den meisten praktischen Anwendungen der Quantenmechanik hat man es aber mit Problemen zu tun, die nicht exakt lösbar sind. Wie in fast allen Gebieten der Physik ist es daher wichtig, gute Näherungsverfahren zu entwickeln, um auch solche Probleme behandeln zu können. Eines der wichtigsten Näherungsverfahren der Quantenmechanik ist die Störungstheorie.

### VII.1 Stationäre Störungstheorie

Die Störungstheorie eignet sich für Probleme, die einem exakt lösbaren Problem in gewisser Weise ähnlich sind. (Wir werden noch sehen, was „ähnlich“ in diesem Zusammenhang genau bedeutet.) Die exakt lösbaren Probleme sind also nicht etwa unwichtig, weil sie in der Praxis selten vorkommen. Im Gegenteil: die Anwendung der Störungstheorie setzt voraus, daß eine exakte Lösung für ein (mehr oder weniger) ähnliches Problem bekannt ist. Damit gewinnen die exakt lösbaren Probleme sogar an Bedeutung.

Wir wollen also Probleme betrachten, deren Hamiltonoperator geschrieben werden kann als

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}, \quad (\text{VII.1})$$

wobei  $\mathbf{H}_0$  der Hamiltonoperator eines exakt lösbaren Problems ist, d. h. sowohl die Energieeigenwerte als auch die zugehörigen Eigenfunktionen seien explizit bekannt. Der Hamiltonoperator  $\mathbf{W}$  beschreibt dann die **Störung**. Damit das Verfahren funktionieren kann, muß offenbar  $\mathbf{W}$  in einem gewissen Sinn klein gegenüber dem ungestörten Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_0$  sein. Wie wir sehen werden, bedeutet dies präzise gesprochen, daß die Matrixelemente der Störung  $\mathbf{W}$  (viel) kleiner sein müssen als die Differenzen der Eigenwerte des ungestörten Hamiltonoperators  $H_0$ .

Wir werden im Rahmen der **stationären** Störungstheorie nur solche Probleme betrachten, bei denen  $\mathbf{W}$  (und  $\mathbf{H}_0$ ) nicht explizit zeitabhängig ist. (Der gegenteilige Fall ist Gegenstand der sog. zeitabhängigen Störungstheorie, die wir später behandeln.) Wir wollen weiter annehmen, daß  $\mathbf{H}_0$  ein diskretes Energiespektrum hat, was bei gebundenen Zuständen sicher der Fall ist.

Es wird sich als nützlich erweisen, die Störung in unserer Rechnung „an- und abschalten“ zu können. Da die Störung klein sein soll, macht es Sinn, die Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $\mathbf{H}$  in eine Potenzreihe zu entwickeln. Die Störung  $\mathbf{W}$  selbst ist aber ein Operator, kann also nicht als kleiner Parameter verwendet werden. Um dieses Problem zu lösen, können wir einen Parameter einführen. Wir schreiben also statt (VII.1)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}, \quad (\text{VII.2})$$

worin wir dann  $\lambda$  zwischen 0 und 1 variieren können. Für  $\lambda = 0$  erhalten wir den ungestörten Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_0$ , für  $\lambda = 1$  den gestörten. Dies ermöglicht uns, die Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $\mathbf{H}$  in Potenzen von  $\lambda$  zu entwickeln. Am Ende setzen wir dann  $\lambda = 1$  und erhalten die Eigenwerte und Eigenfunktionen für  $\mathbf{H}$ .

Wie wir sehen werden, müssen wir unterscheiden, ob das Spektrum von  $\mathbf{H}_0$  Entartung aufweist oder nicht. Zunächst behandeln wir den Fall, daß *keine* Entartung vorliegt.

### VII.1.a Störungstheorie ohne Entartung

Wir nehmen also an, daß die Eigenwerte von  $\mathbf{H}_0$  nicht entartet sind. Genauer betrachtet, reicht es aus anzunehmen, daß dasjenige Energieniveau nicht entartet ist, dessen Verschiebung wir berechnen wollen.

Zunächst die Ausgangslage: Der ungestörte Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_0$  habe normierte Eigenzustände  $|\varphi_k\rangle$  mit diskreten, nicht entarteten<sup>1</sup> Eigenwerten  $\varepsilon_k$ ,

$$\mathbf{H}_0 |\varphi_k\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.3})$$

die uns alle bekannt sein sollen. Die Eigenzustände des vollen Hamiltonoperators seien mit  $|\psi_n\rangle$  bezeichnet, die zugehörigen Eigenwerte mit  $E_n$ ,

$$\mathbf{H} |\psi_n\rangle = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (\text{VII.4})$$

wobei  $\lambda \in [0, 1]$ . Der Operator  $\mathbf{W}$  soll selbstadjungiert sein. Offenbar hängt hier einiges von  $\lambda$  ab, so daß wir eigentlich schreiben sollten

$$\mathbf{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle. \quad (\text{VII.5})$$

Wir werden aber im folgenden wieder die einfachere Notation verwenden.

Für  $\lambda = 0$  wird aus  $\mathbf{H}$  der ungestörte Operator  $\mathbf{H}_0$ , deshalb ist

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle \quad \text{für} \quad \lambda = 0. \quad (\text{VII.6})$$

Die ungestörten Eigenzustände  $|\varphi_n\rangle$  bilden ein vollständiges System, in das wir die exakten Eigenzustände  $|\psi_n\rangle$  entwickeln:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k | \psi_n \rangle = \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.7})$$

worin wir  $\langle \varphi_k | \psi_n \rangle$  mit  $c_{kn}$  bezeichnen. Wir nehmen nun weiter an, daß die Energieeigenwerte  $E_n(\lambda)$  und die Entwicklungskoeffizienten  $c_{mn}(\lambda)$  *analytisch* von  $\lambda$  abhängen und also in

<sup>1</sup>Damit sind die Eigenzustände  $|\varphi_k\rangle$  automatisch orthogonal zueinander. (Warum?)

Potenzreihen in  $\lambda$  entwickelt werden können:

$$E_n = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{VII.8})$$

$$c_{mn} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} c_{mn}^{(\mu)} = c_{mn}^{(0)} + \lambda c_{mn}^{(1)} + \lambda^2 c_{mn}^{(2)} + \dots \quad (\text{VII.9})$$

Wie wir gesehen haben, ist für  $\lambda = 0$  gerade  $|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle$ , also

$$\boxed{E_n^{(0)} = \varepsilon_n} \quad (\text{VII.10})$$

Weiter ergibt sich für die Entwicklung von  $|\psi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle = \sum_k \sum_{\mu} \lambda^{\mu} c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle = \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle. \quad (\text{VII.11})$$

Der Plan ist jetzt, in die Eigenwertgleichung für  $\mathbf{H}$

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{VII.12})$$

die obigen Potenzreihen einzusetzen,

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) \left( \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle \right) = \left( \sum_{\mu} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} \right) \left( \sum_{\nu} \lambda^{\nu} \sum_k c_{kn}^{(\nu)} |\varphi_k\rangle \right), \quad (\text{VII.13})$$

und einen Koeffizientenvergleich durchzuführen. Für die linke Seite erhalten wir

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle &= \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} \mathbf{H}_0 |\varphi_k\rangle + \sum_{\mu} \lambda^{\mu+1} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \\ &= \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle \\ &\quad + \lambda \left( \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \lambda^2 \left( \sum_k c_{kn}^{(2)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.14})$$

und für die rechte Seite von (VII.13)

$$\begin{aligned} E_n |\psi_n\rangle &= \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \times \\ &\quad \times \left( \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle + \lambda \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + \lambda^2 \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + \dots \right) \\ &= E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \\ &\quad + \lambda \left( E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \lambda^2 \left( E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.15})$$

Für die Koeffizienten von  $\lambda^0$  haben wir also

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_n |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.16})$$

wobei wir (VII.10) verwendet haben. Hieraus folgt

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) |\varphi_k\rangle = 0 \quad (\text{VII.17})$$

Von links  $\langle \varphi_m |$  anwenden:

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \varphi_m | \varphi_k \rangle = 0, \quad (\text{VII.18})$$

so daß

$$c_{mn}^{(0)} (\varepsilon_m - \varepsilon_n) = 0. \quad (\text{VII.19})$$

Der Ausdruck in Klammern ist ungleich Null für  $m \neq n$ , also

$$c_{mn}^{(0)} = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n. \quad (\text{VII.20})$$

Aber für  $\lambda = 0$  ist offenbar  $c_{nn} = c_{nn}^{(0)}$ ,

$$c_{nn}^{(0)} = c_{nn}(\lambda = 0) = 1. \quad (\text{VII.21})$$

Also

$$\boxed{c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn}} \quad (\text{VII.22})$$

Weiter für den nächsten Koeffizientenvergleich (die Terme mit  $\lambda^1$ )

$$E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle. \quad (\text{VII.23})$$

Mit (VII.10) und (VII.22) folgt

$$\varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \mathbf{W} |\varphi_n\rangle. \quad (\text{VII.24})$$

Anwenden von  $\langle \varphi_n |$  ergibt

$$\varepsilon_n c_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} = c_{nn}^{(1)} \varepsilon_n + \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle. \quad (\text{VII.25})$$

Damit

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle} \quad (\text{VII.26})$$

Wendet man andererseits auf (VII.24)  $\langle \varphi_m |$  mit  $m \neq n$  an, so findet man

$$\varepsilon_n c_{mn}^{(1)} = c_{mn}^{(1)} \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \mathbf{W} \varphi_n \rangle, \quad (\text{VII.27})$$

also

$$\boxed{c_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_m | \mathbf{W} \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad \text{für} \quad m \neq n} \quad (\text{VII.28})$$

*Nebenbemerkung:* Die  $c_{mm}^{(s)}$  sind durch die Gleichung (VII.13) für  $s \geq 1$  nicht bestimmt. Die Normierung von  $|\psi_n\rangle$  in (VII.11) erfordert, sie gleich Null setzen. Diese Bedingung wird aber im weiteren nicht gebraucht.

Für die Terme mit  $\lambda^2$  erhalten wir schließlich

$$E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(2)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle . \quad (\text{VII.29})$$

Wir wenden  $\langle \varphi_n |$  an und benutzen (VII.10) und (VII.22):

$$\varepsilon_n c_{nn}^{(2)} + E_n^{(1)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(2)} = c_{nn}^{(2)} \varepsilon_n + \sum_k c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle \quad (\text{VII.30})$$

Mit (VII.26) also

$$c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle + E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle + c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle \quad (\text{VII.31})$$

so daß

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle , \quad (\text{VII.32})$$

wobei nach (VII.28)

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_k | \mathbf{W} \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} = \frac{\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle^*}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} . \quad (\text{VII.33})$$

Also

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (\text{VII.34})$$

Bis hierher haben wir die ersten drei Terme in der Potenzreihe für die exakten Energieeigenwerte und die beiden ersten Terme in der Potenzreihe für die exakten Eigenzustände (bzw. deren Entwicklung nach ungestörten Eigenzuständen) des Hamiltonoperators  $\mathbf{H}$  gefunden. Nach dem gleichen Prinzip lassen sich iterativ auch die höheren Terme bestimmen. Für praktische Anwendungen ist Störungstheorie aber gerade dann besonders nützlich, wenn schon wenige Terme eine gute Näherung darstellen. (Leider ist dies dem Problem nur selten anzusehen.)

Wir wollen nun sehen, was wir aus den hergeleiteten Formeln lernen können.

- Die Formel für die Energieverschiebung in erster Ordnung,

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle , \quad (\text{VII.35})$$

ist sehr wichtig. In Worten besagt sie: Die Energieverschiebung eines gegebenen Zustands in erster Näherung ist gerade der Erwartungswert der Störung in diesem Zustand.

- Wenn es sich bei der Störung um ein Potential handelt,  $\mathbf{W} = W(\vec{x})$ , so hat die Energieverschiebung in erster Ordnung dasselbe Vorzeichen wie die Störung. Es ist

$$E_n^{(1)} = \int d^3x \varphi^*(\vec{x}) W(\vec{x}) \varphi(\vec{x}) . \quad (\text{VII.36})$$

Demzufolge erhält man eine große Energieverschiebung nur dann, wenn die Störung und die Wahrscheinlichkeitsdichte gleichzeitig (d. h. am selben Ort) groß sind.

- An der Formel (VII.34) für die zweite Ordnung sieht man, daß für die Konvergenz der Störungsreihe auch die Nichtdiagonalelemente der Störung  $\mathbf{W}$  (viel) kleiner sein müssen als die Energiedifferenzen im Nenner.
- Ist  $|\varphi_n\rangle$  der Grundzustand, so ist der Nenner in  $E_n^{(2)}$  immer negativ (siehe (VII.34)), und damit  $E_n^{(2)}$  selber: Der Beitrag der zweiten Ordnung zur Energieverschiebung des Grundzustands ist immer negativ!
- Wenn die Matrixelemente von  $\mathbf{W}$  etwa die gleiche Größe haben (in der Praxis wird man das eher vermuten als wissen), so wirken sich die näherliegenden Niveaus stärker in der Energieverschiebung 2. Ordnung aus, wie man leicht an den Energienennern in (VII.34) erkennt. Um die Energieverschiebung in 2. Ordnung abzuschätzen, wird man daher zunächst die Beiträge der näherliegenden Niveaus in (VII.34) betrachten.
- Aus (VII.34) läßt sich weiter folgendes ablesen: Falls ein Niveau  $k$  stark zur Energieverschiebung in zweiter Ordnung und damit in (VII.34) beiträgt (d. h. es liegt nahe am Niveau  $n$  oder  $\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle$  ist groß), und liegt das Niveau  $k$  oberhalb des Niveaus  $n$ , d. h. es gilt  $\varepsilon_k > \varepsilon_n$ , so wird das Niveau  $n$  nach unten verschoben. Liegt hingegen das Niveau  $k$  unterhalb des Niveaus  $n$ , d. h.  $\varepsilon_k < \varepsilon_n$ , so wird das Niveau  $n$  nach oben verschoben. Dies bezeichnet man als die gegenseitige Abstoßung der Niveaus in 2. Ordnung Störungstheorie.
- Die in den Ausdrücken für  $c_{mn}^{(1)}$  und  $E_n^{(2)}$  auftretenden Energienenner sind von Null verschieden, da wir angenommen hatten, daß das Niveau  $n$  nicht entartet ist, für das wir die Korrektur berechnen wollen. Diese Energienenner verschwinden auch dann nicht, wenn eines der anderen Niveaus  $k$  in der Summe entartet ist. Auch in diesem Fall bleibt die Herleitung gültig.

Wichtig ist auch zu beachten, daß die in Störungstheorie erhaltenen Näherungen für die exakten Eigenzustände  $|\psi_n\rangle$  im allgemeinen nicht automatisch normiert sind.

### VII.1.b Störungstheorie mit Entartung

Wenn ein Energieeigenwert von  $\mathbf{H}_0$  entartet ist, können wir obige Methode nicht zur Berechnung der Energieverschiebung benutzen. Dies erkennt man leicht an obiger Herleitung, insbesondere an den Energienennern, die in diesem Fall Null werden können. Bei sehr vielen Problemen der Quantenmechanik tritt aber Entartung auf. Es ist daher sehr wichtig, auch diesen Fall behandeln zu können. Meist ist die Ursache der Entartung eine zusätzlichen Symmetrie, die durch die Störung  $\mathbf{W}$  ganz oder teilweise aufgehoben werden kann. Für den Fall der Entartung wollen wir uns darauf beschränken, die Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie zu berechnen. Prinzipiell kann dies aber zu beliebiger Ordnung durchgeführt werden.

Statt eines Eigenzustands  $|\varphi_n\rangle$  von  $\mathbf{H}_0$  mit dem Eigenwert  $\varepsilon_n$  haben wir jetzt mehrere solche Eigenzustände mit demselben Eigenwert  $\varepsilon_n$ . Wenn dieses Niveau  $g_n$ -fach entartet ist, haben wir also  $g_n$  linear unabhängige solche Zustände, die wir jetzt mit  $|\varphi_n^i\rangle$  bezeichnen wollen, wobei  $i \in \{1, \dots, g_n\}$ . Wie man leicht sieht, sind dann auch alle Linearkombinationen dieser  $|\varphi_n^i\rangle$  Eigenzustände von  $\mathbf{H}_0$ . Wir erinnern uns, daß es die zentrale Annahme der Störungstheorie war, daß die Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  analytisch aus denen von  $\mathbf{H}_0$  hervorgehen (Entwicklung in Potenzreihen in  $\lambda$ , siehe oben). Die Entartung kann aber durch die

Störung ganz oder teilweise aufgehoben werden. Damit ist aber unmittelbar klar, daß nicht alle der Linearkombinationen der  $|\varphi_n^i\rangle$  analytisch mit den exakten Eigenzuständen von  $\mathbf{H}$  zusammenhängen können. Wir müssen vielmehr gerade solche Linearkombinationen finden, aus denen die exakten Eigenzustände bei Einschalten der Störung hervorgehen. Umgekehrt betrachtet suchen wir also diejenigen Linearkombinationen der  $|\varphi_n^i\rangle$ , die sich aus den Eigenzuständen von  $\mathbf{H}$  im Grenzwert  $\lambda \rightarrow 0$  ergeben. Diese sind gerade solche Zustände, in denen die Störung diagonal ist. Wir werden deshalb gerade die Störung im Entartungsraum diagonalisieren müssen.

Wir wollen jetzt die Eigenzustände von  $\mathbf{H}_0$  so wählen, daß sie ein Orthonormalsystem bilden, insbesondere also die die Eigenzustände, die zu einem entarteten Eigenwert gehören. Dann ist

$$\langle \varphi_m^j | \varphi_n^i \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij}, \quad (\text{VII.37})$$

wobei  $i, j \in \{1, \dots, g_n\}$ . (Es können ein oder mehrere Niveaus entartet sein.) Wir erwarten natürlich auch mehrere Eigenzustände  $|\psi_n^i\rangle$  von  $\mathbf{H}$  (mit  $i \in \{1, \dots, g_n\}$ ). Das Vorgehen ist dann zunächst analog wie im nicht-entarteten Fall, wir ersetzen aber im Ansatz für die exakten Eigenzustände zu  $\mathbf{H}$  die Eigenzustände  $|\varphi_n\rangle$  durch eine Linearkombination der  $|\varphi_n^i\rangle$ ,

$$|\varphi_n\rangle \longrightarrow \sum_i \alpha_i |\varphi_n^i\rangle. \quad (\text{VII.38})$$

Wir werden dann geeignete Koeffizienten  $\alpha_i$  finden müssen. Zuerst können wir wie im nicht-entarteten Fall sehen:

$$\boxed{E_n^{(0)} = \varepsilon_n} \quad (\text{VII.39})$$

denn dies folgte gerade aus der Analytizität in  $\lambda$ . Auch für  $E_n^{(1)}$  können wir zunächst analog vorgehen. Im nicht-entarteten Fall hatten wir Gleichung (VII.24) gefunden. Die entsprechende Gleichung, die man mit der Ersetzung (VII.38) jetzt findet, ist

$$\varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + \mathbf{W} \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle. \quad (\text{VII.40})$$

Durch Projektion mittels  $\langle \varphi_n^j |$  findet man (man beachte, daß hier wie im nicht-entarteten Fall die Terme mit  $c_{kn}^{(1)}$  herausfallen)

$$\boxed{\sum_i \alpha_i \langle \varphi_n^j | \mathbf{W} \varphi_n^i \rangle = E_n^{(1)} \alpha_j} \quad (\text{VII.41})$$

Diese Projektion ist für jedes  $j \in \{1, \dots, g_n\}$  möglich, so daß (VII.41) ein System von  $g_n$  Gleichungen ist. Dieses Gleichungssystem stellt ein endlich-dimensionales (nämlich  $g_n$ -dimensionales) Eigenwertproblem für die Energieverschiebungen  $E_n^{(1)}$  in 1. Ordnung dar. Die linke Seite des Gleichungssystems ist durch die Koeffizientenmatrix

$$W_{ji} = \langle \varphi_n^j | \mathbf{W} \varphi_n^i \rangle \quad (\text{VII.42})$$

gegeben, deren Einträge die Matrixelemente der Störung  $\mathbf{W}$  im Entartungsraum sind. Die Lösungen (also die Eigenwerte  $E_n^{(1)}$  und Eigenvektoren  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_{g_n})$ ) findet man also durch diagonalisieren der Koeffizientenmatrix. Dies hatten wir oben bereits vorausgesehen:

Um die Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie mit Entartung zu finden, muß man *die Störung im Entartungsraum diagonalisieren*.

Die Sache ist einfacher zu durchschauen für ein einfaches Beispiel: Bei 2-facher Entartung erhalten wir aus (VII.41)

$$\begin{aligned} W_{11}\alpha_1 + W_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_1 \\ W_{21}\alpha_1 + W_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_2, \end{aligned} \quad (\text{VII.43})$$

woraus sich zwei (i. a. verschiedene) Eigenwerte  $E_n^{(1)}$  ergeben.

Die Parameter  $\alpha_i$  können allgemein so normiert werden, daß

$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1. \quad (\text{VII.44})$$

Wir können dann auch die Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  in 0. Ordnung bestimmen. Statt der  $c_{kn}$ , die wir ohne Entartung hatten, finden wir jetzt

$$c_{kn}^{i(0)} = \delta_{kn}\alpha_i, \quad (\text{VII.45})$$

für  $i \in \{1, \dots, g_n\}$ , wobei wir in der Entwicklung der exakten Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  nach denen von  $\mathbf{H}_0$  jetzt natürlich auch alle entarteten Zustände berücksichtigen müssen:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k \sum_{i_k}^{g_k} c_{kn}^{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle. \quad (\text{VII.46})$$

Man kann auch bei Entartung höhere Ordnungen in der Störung bestimmen, wir wollen es aber hier mit der 1. Ordnung bewenden lassen.

### VII.1.c Beispiele

Verschiedene Beispiele für Störungstheorie mit und ohne Entartung werden in den Übungen behandelt. Darunter sind:

- ohne Entartung:  
endliche Kernaussdehnung und atomare Energieniveaus, anharmonischer Oszillator, Potentialtopf mit Störung: Beimischung anderer Zustände in 1. Ordnung
- mit Entartung:  
Zeeman-Effekt für Teilchen ohne Spin: hier wird die Entartung durch die Störung vollständig aufgehoben, und die Störung ist bereits diagonal im Entartungsraum in der betrachteten Basis der  $\psi_{nlm}$ ; Alkali-Atome: die Störung ist wieder bereits diagonal im Entartungsraum; linearer Stark-Effekt: Entartung wird teilweise aufgehoben.

## VII.2 Ritzsches Variationsverfahren

Die stationäre Störungstheorie läßt sich nur anwenden bei Problemen, die einem exakt lösbaeren Problem ähnlich sind. In vielen praktischen Anwendungen ist dies aber nicht der Fall. Das **Ritzsche Variationsverfahren** ist ein quantenmechanisches Näherungsverfahren, das auch

in solchen Fällen hilft. In seiner einfachsten Form wird das Verfahren angewandt, um die *Grundzustandsenergie* eines gebundenen Zustands abzuschätzen. (Mit größerem technischen Aufwand kann es auch auf angeregte Zustände angewandt werden.)

Wir betrachten ein quantenmechanisches Problem mit dem Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$ . Wir nehmen (der Einfachheit halber) an, daß  $\mathbf{H}$  ein diskretes Spektrum hat,

$$\mathbf{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (n \in \mathbb{N}), \quad (\text{VII.47})$$

wobei die  $|\phi_n\rangle$  orthonormierten Eigenzustände sind.  $E_0$  ist die Energie des Grundzustands, die wir abschätzen wollen.

Sei weiter  $|\psi\rangle$  ein beliebiger (nicht notwendig normierter) Zustand im Hilbertraum  $\mathcal{H}$ . Dann gilt (siehe Übungen)

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \mathbf{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (\text{VII.48})$$

Die Gleichheit ist genau dann erfüllt, wenn  $|\psi\rangle$  der Grundzustand ist. Man beachte, daß die exakten Eigenwerte und Eigenzustände von  $\mathbf{H}$  hier nicht auftreten. Es ist für die Abschätzung nicht notwendig, diese zu kennen.

Obige Ungleichung liefert für jeden beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  eine *obere Schranke für die Grundzustandsenergie*. Oft arbeitet man im Ortsraum und bezeichnet dann  $\psi(\vec{x})$  als **Testfunktion**. Die Abschätzung hängt von der jeweiligen Testfunktion ab und wird umso besser, je ähnlicher die Testfunktion der exakten Wellenfunktion des Grundzustands ist. Für eine optimale Abschätzung wählt man in der Praxis eine *Schar* von Testfunktionen mit einem oder mehreren Parametern. Man variiert dann diese Parameter, um die linke Seite von (VII.48) zu minimieren. (Daher stammt auch der Name "Variationsverfahren".)

### VII.3 WKB-Näherung

Die **WKB-Näherung** (benannt nach G. Wentzel, H. A. Kramers, L. N. Brillouin) oder auch **semiklassische Näherung** ist ein Verfahren, dessen Idee in der Optik als Eikonal-Näherung bekannt ist. Mit dem WKB-Verfahren kann man näherungsweise Lösungen für die Bewegung eines Teilchens in einem Potential finden. Das Verfahren beruht auf der Entwicklung der Schrödinger-Gleichung nach Potenzen von  $\hbar$ . Dabei erhält man in nullter Ordnung die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik. Die erste Ordnung stellt die WKB-Näherung dar. Wir werden das Verfahren nur in einer Dimension betrachten, weil es hier einfach ist. Dieser Fall ist auch nützlich, falls z. B. ein dreidimensionales Problem (etwa bei erhaltenem Drehimpuls, siehe folgende Kapitel) auf ein eindimensionales zurückgeführt werden kann. Allgemein ist das Verfahren aber in höheren Dimensionen technisch recht aufwendig.

Wie wir in Kapitel VI gesehen haben, entsprechen große Impulse  $p$  eines Teilchens kleinen Wellenlängen  $\lambda$ . Falls  $\lambda$  klein ist verglichen mit der typischen Länge, auf der das Potential variiert, kann das Potential als annähernd konstant behandelt werden. Für diesen Fall ist die WKB-Näherung gültig.

Wir betrachten die eindimensionale Bewegung eines Teilchens im Potential  $V(x)$ . (Für die Herleitung der folgenden Überlegungen siehe die Übungen.) Die Schrödingergleichung ist

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(x, t) = 0. \quad (\text{VII.49})$$

Man kann für  $\psi(x, t)$  mit komplexem  $S(x, t)$  immer den Ansatz

$$\psi(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}S(x, t)\right) \quad (\text{VII.50})$$

machen. Setzt man dies in die Schrödinger-Gleichung ein, erhält man

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 - i \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + V(x) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (\text{VII.51})$$

Der zweite Term ist klein gegenüber dem ersten, falls

$$\left| \frac{\hbar}{p(x)} \frac{dV}{dx} \right| \ll \left| \frac{p^2(x)}{m} \right|, \quad (\text{VII.52})$$

wobei wir

$$p(x) = \frac{\partial S}{\partial x} = \sqrt{2m(E - V)} \quad (\text{VII.53})$$

als ortsabhängigen Impuls definieren, den ein Teilchen der Energie  $E$  nach den Regeln der klassischen Mechanik am Ort  $x$  hätte.

Schreibt man nun, wie in der klassischen Mechanik bei nicht explizit zeitabhängiger Hamiltonfunktion üblich,

$$S(x, t) = W(x) - Et, \quad (\text{VII.54})$$

so resultiert aus (VII.51) eine Differentialgleichung für  $W(x)$ . Entwickelt man dann  $W(x)$  in eine Potenzreihe in  $\hbar$ ,

$$W(x) = W_0(x) + \hbar W_1(x) + \hbar^2 W_2(x) + \dots, \quad (\text{VII.55})$$

so kann man  $W(x)$  zur gewünschten Ordnung in  $\hbar$  aus dieser Differentialgleichung bestimmen. In nullter Ordnung in  $\hbar$  findet man die Hamilton-Jacobi-Gleichung für  $W_0(x)$

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{dW_0}{dx}\right)^2 + V(x) - E = 0, \quad (\text{VII.56})$$

die gelöst wird durch

$$W_0(x) = \pm \int_{x_0}^x p(x') dx'. \quad (\text{VII.57})$$

Für den Term in erster Ordnung in  $\hbar$  erhält man

$$2W_0'W_1' - iW_0'' = 0. \quad (\text{VII.58})$$

Zusammen mit dem Term nullter Ordnung, also in der WKB-Näherung, findet man für  $\psi(x, t)$  daraus die allgemeine Lösung

$$\psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (\text{VII.59})$$

mit

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \left[ A_1 \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'\right) + A_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'\right) \right], \quad (\text{VII.60})$$

worin  $A_1, A_2 \in \mathbb{C}$  Konstanten sind.

Man unterscheidet nun klassisch erlaubte und klassisch verbotene Bereiche des Potentials. In den klassisch erlaubten Bereichen ist  $E \geq V(x)$ , so daß eine klassische Bewegung hier möglich wäre. In den klassisch verbotenen Bereichen,  $E < V(x)$ , könnte sich das Teilchen klassisch nicht aufhalten. Falls sich klassisch verbotene Bereiche nach links oder rechts ins Unendliche erstrecken, falls also  $E < V(x)$  für  $x \rightarrow \pm\infty$ , so sind dort nur exponentiell abfallende Lösungen möglich. Daher ist in diesen Bereichen einer der Koeffizienten  $A_1$  oder  $A_2$  in (VII.60) gleich Null. Welcher dies jeweils ist, hängt davon ab, ob  $x \rightarrow +\infty$  oder  $x \rightarrow -\infty$  betrachtet wird.

An den Umkehrpunkten der klassischen Bewegung des Teilchens im Potential  $V(x)$ , also an den Stellen wo  $E = V(x)$ , ist die Näherung (VII.52) nicht gut, da dort

$$p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))} = \frac{\hbar}{\lambda(x)} \rightarrow 0, \quad (\text{VII.61})$$

so daß die Wellenlänge dort divergiert. Deshalb muß die Wellenfunktion in der Umgebung der klassischen Umkehrpunkte besonders behandelt werden. Man findet, daß statt einer einfachen Anschlußbedingung der Lösungen im klassisch erlaubten ( $E \geq V$ ) und im klassisch verbotenen ( $E < V$ ) Bereich eine Ersetzungsregel angegeben werden kann<sup>2</sup>, siehe hierzu die Übungen.

Hat man den einfachen Fall einer Bewegung mit zwei klassischen Umkehrpunkten  $a$  und  $b$ , wo also  $E = V(a) = V(b)$ , so kann man an beiden Umkehrpunkten die Lösung mit Hilfe der Ersetzungsregel vom klassisch verbotenen in den klassisch erlaubten Bereich fortsetzen. Im klassisch erlaubten Bereich  $a \leq x \leq b$  müssen die beiden so erhaltenen Lösungen übereinstimmen. Hieraus kann man die folgende Bedingung an das Integral über  $p(x)$  über eine ganze klassische Schwingungsperiode herleiten:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p(x) dx = n + \frac{1}{2} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{VII.62})$$

Dies ist gerade die **Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung** der 'alten Quantenmechanik', die nur Lösungen mit bestimmter Quantisierung des Impulses zuläßt.  $n$  ist dabei die Zahl der Knoten der Wellenfunktion.

Die WKB-Näherung ist gültig für große Impulse (bzw. kleine Wellenlängen). Das erfordert gemäß (VII.62) offenbar große  $n$  für die Gültigkeit. Es stellt sich aber heraus, daß bei manchen Problemen die WKB-Näherung bzw. die resultierende Bohr-Sommerfeld-Bedingung auch für kleine  $n$  gute Ergebnisse liefert. Beim harmonischen Oszillator erhält man daraus sogar für alle  $n$  das exakte Resultat.

<sup>2</sup>Man muß dabei sogar die Richtung der Ersetzung beachten, d. h. ob man mit einer Lösung im klassisch verbotenen Bereich startet und diese in den klassisch erlaubten Bereich fortsetzt, oder umgekehrt. Für gebundene Zustände ist meist eine Fortsetzung vom klassisch verbotenen in den klassisch erlaubten Bereich günstiger, weil man im verbotenen Bereich durch den notwendigen exponentiellen Abfall die Lösung einschränken kann.

# Kapitel VIII

## Drehimpuls

In der klassischen Physik ist es bei vielen dreidimensionalen Problemen möglich, sie auf eindimensionale Probleme zurückzuführen, falls der Drehimpuls erhalten ist. Letzteres ist der Fall, wenn das Problem eine Rotationssymmetrie aufweist. Das prominenteste Beispiel sind die Keplerschen Gesetze der Planetenbewegung. In der Quantenmechanik ist ein ähnliches Vorgehen möglich, das wir in diesem Kapitel behandeln wollen.

Der Zusammenhang zwischen Rotationssymmetrie und der Theorie des Drehimpulses in der Quantenmechanik resultiert letztlich aus der Tatsache, daß die nicht-relativistische Quantenmechanik eine sogenannte Darstellung der Galilei-Gruppe auf dem Hilbertraum ist, als der zugrundeliegenden Symmetriegruppe bestehend aus Translationen, Rotationen, Boosts und Zeittranslationen.

### VIII.1 Drehimpulsoperatoren, Vertauschungsrelationen

Der klassische Drehimpuls ist

$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} \quad (\text{VIII.1})$$

bzw. in Komponenten

$$L_k = \sum_{l,m=1}^3 \epsilon_{klm} x_l p_m. \quad (\text{VIII.2})$$

Nach dem Korrespondenzprinzip ist also in der Quantenmechanik der **Bahndrehimpuls** (so bezeichnet zur Unterscheidung vom Spin, für den ähnliche Relationen gelten, siehe unten) der Operator

$$\vec{L} = \vec{Q} \times \vec{P} \quad (\text{VIII.3})$$

bzw.

$$\mathbf{L}_k = \sum_{l,m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m. \quad (\text{VIII.4})$$

Wir erkennen, daß  $\vec{\mathbf{L}}$  selbstadjungiert ist, denn z. B. für die erste Komponente (und analog für die anderen Komponenten)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L}_1^\dagger &= (\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2)^\dagger \\
 &= \mathbf{P}_3^\dagger\mathbf{Q}_2^\dagger - \mathbf{P}_2^\dagger\mathbf{Q}_3^\dagger \\
 &= \mathbf{P}_3\mathbf{Q}_2 - \mathbf{P}_2\mathbf{Q}_3 \\
 &= \mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2 \\
 &= \mathbf{L}_1.
 \end{aligned} \tag{VIII.5}$$

Aus den kanonischen Vertauschungsrelationen für Orts- und Impulsoperator folgt

$$[\mathbf{L}_k, \mathbf{L}_l] = i\hbar \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{L}_m \tag{VIII.6}$$

d. h.

$$[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] = i\hbar \mathbf{L}_3 \tag{VIII.7}$$

und analoge Relationen mit zyklischen Vertauschungen der Indizes. Der Beweis dieser Relation ist elementar unter Verwendung des Kommutators von Ort und Impuls,

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] &= [(\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2), (\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1 - \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3)] \\
 &= [\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1] - \underbrace{[\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3]}_{=0} - \underbrace{[\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1]}_{=0} + [\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3] \\
 &= \mathbf{Q}_2 [\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_3] \mathbf{P}_1 + \mathbf{Q}_1 [\mathbf{Q}_3, \mathbf{P}_3] \mathbf{P}_2 \\
 &= -i\hbar \mathbf{Q}_2 \mathbf{P}_1 + i\hbar \mathbf{Q}_1 \mathbf{P}_2 \\
 &= i\hbar (\mathbf{Q}_1 \mathbf{P}_2 - \mathbf{Q}_2 \mathbf{P}_1) \\
 &= i\hbar \mathbf{L}_3.
 \end{aligned} \tag{VIII.8}$$

Damit folgt (siehe Übungen), daß

$$[\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{L}_k] = 0. \tag{VIII.9}$$

worin

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + \mathbf{L}_3^2. \tag{VIII.10}$$

Eine alternative Herleitung der Vertauschungsrelationen beruht auf der Darstellung der Drehgruppe in drei Dimensionen,  $SO(3)$ , auf quantenmechanischen Zuständen. Als **Darstellung** einer Symmetriegruppe auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  bezeichnet man eine Abbildung von der Symmetriegruppe in die Automorphismen von  $\mathcal{H}$  (also der bijektiven linearen Abbildung von  $\mathcal{H}$  auf sich selbst). Im Falle der Drehgruppe also

$$R \in SO(3) \longrightarrow D(R) \in \text{Aut } \mathcal{H} \tag{VIII.11}$$

mit

$$\begin{aligned}
 D(R) : \mathcal{H} &\longrightarrow \mathcal{H} \\
 \psi(\vec{x}) &\longrightarrow \psi'(\vec{x}).
 \end{aligned} \tag{VIII.12}$$

Dabei ist wichtig, daß die Gruppeneigenschaft der Symmetriegruppe  $SO(3)$  auf die Darstellung im Hilbertraum übergeht. Die Hintereinanderausführung zweier Drehungen  $R_2, R_1 \in SO(3)$  ist wieder eine Drehung,  $R_1 \cdot R_2$ . Entsprechend soll dann die Hintereinanderausführung der zugehörigen Automorphismen des Hilbertraums der Darstellung der Hintereinanderausführung der Drehungen entsprechen. Dies manifestiert sich in der **Darstellungseigenschaft**

$$D(R_2)D(R_1) = D(R_2 \cdot R_1). \quad (\text{VIII.13})$$

Diese wird realisiert durch

$$\psi'(x) = \psi(R^{-1}x) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{\omega} \cdot \vec{L}\right) \psi(x), \quad (\text{VIII.14})$$

woring die Drehung  $R$  beschrieben wird durch Drehachse  $\vec{\omega}/|\vec{\omega}|$  und Drehwinkel  $|\vec{\omega}|$  (siehe auch Übungen). Aufgrund dieses Zusammenhangs bestimmt die Algebra der Drehgruppe die Algebra des Drehimpulses.

## VIII.2 Spektrum des Drehimpulses

Das quantenmechanische Spektrum des Drehimpulses kann vollständig aus Vertauschungsrelationen hergeleitet werden. Die oben hergeleiteten Vertauschungsrelationen der Komponenten des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  sind dieselben, die wir auch schon für die Komponenten des Spinoperators  $\vec{S}$  gefunden hatten. Um Resultate für beide Fälle zu erhalten, betrachten im folgenden allgemein einen selbstadjungierten Operator  $\vec{J}$ , dessen Komponenten die Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{J}_k, \mathbf{J}_l] = i\hbar \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{J}_m \quad (\text{VIII.15})$$

erfüllen, die man als **Drehimpulsalgebra** bezeichnet. (Bei  $\vec{J}$  kann es sich also um  $\vec{L}$  oder  $\vec{S}$  handeln.) Man bezeichnet oft auch den **Gesamtdrehimpuls** eines Systems mit  $\vec{J}$ .

Wegen  $[\vec{J}^2, \mathbf{J}_k] = 0$  können *gemeinsame* Eigenzustände zu  $\vec{J}^2$  und einer Komponente von  $\vec{J}$  gefunden werden, wir wählen für letztere  $\mathbf{J}_3$ . (Man beachte aber, daß es keine gemeinsamen Eigenzustände zu zwei verschiedenen Komponenten von  $\vec{J}$  gibt, da diese nicht miteinander kommutieren.)

Aufgrund der Vertauschungsrelation (VIII.15) erhalten wir eine Unschärferelation für die Komponenten des Drehimpulses:

$$(\Delta \mathbf{J}_1)(\Delta \mathbf{J}_2) \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \mathbf{J}_3 \rangle|, \quad (\text{VIII.16})$$

und analog für andere Kombinationen der Komponenten.

Wir wollen jetzt das Spektrum von  $\vec{J}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  ähnlich wie beim harmonischen Oszillator algebraisch bestimmen. Dazu definieren wir zunächst die Operatoren

$$\mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2. \quad (\text{VIII.17})$$

Offenbar sind  $\mathbf{J}_{\pm}$  nicht hermitesch, sie sind aber zueinander adjungiert,

$$\mathbf{J}_+^\dagger = \mathbf{J}_-, \quad \mathbf{J}_-^\dagger = \mathbf{J}_+. \quad (\text{VIII.18})$$

Durch elementare Anwendung von  $[\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\mathbf{J}_k$  (siehe (VIII.15)) kann man herleiten (siehe Übungen)

$$[\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{J}_\pm] = 0 \quad (\text{VIII.19})$$

$$[\mathbf{J}_3, \mathbf{J}_\pm] = \pm\hbar\mathbf{J}_\pm \quad (\text{VIII.20})$$

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-] = 2\hbar\mathbf{J}_3. \quad (\text{VIII.21})$$

Weiter findet man

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_+\mathbf{J}_- &= (\mathbf{J}_1 + i\mathbf{J}_2)(\mathbf{J}_1 - i\mathbf{J}_2) \\ &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 - i[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] \\ &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3^2 + \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3(\mathbf{J}_3 - \hbar\mathbf{1}) \end{aligned} \quad (\text{VIII.22})$$

und analog

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_-\mathbf{J}_+ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3^2 - \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3(\mathbf{J}_3 + \hbar\mathbf{1}). \end{aligned} \quad (\text{VIII.23})$$

Aus den beiden letzten Relationen erhält man

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{J}_+\mathbf{J}_- + \mathbf{J}_-\mathbf{J}_+) + \mathbf{J}_3^2. \quad (\text{VIII.24})$$

Im folgenden wollen wir Bedingungen an die Quantenzahlen der gemeinsamen Eigenzustände von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  herleiten. Zunächst gilt für jeden beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$

$$\begin{aligned} \langle\psi|\vec{\mathbf{J}}^2\psi\rangle &= \langle\psi|\mathbf{J}_1^2\psi\rangle + \langle\psi|\mathbf{J}_2^2\psi\rangle + \langle\psi|\mathbf{J}_3^2\psi\rangle \\ &= \langle\mathbf{J}_1\psi|\mathbf{J}_1\psi\rangle + \langle\mathbf{J}_2\psi|\mathbf{J}_2\psi\rangle + \langle\mathbf{J}_3\psi|\mathbf{J}_3\psi\rangle \\ &= \|\mathbf{J}_1\psi\|^2 + \|\mathbf{J}_2\psi\|^2 + \|\mathbf{J}_3\psi\|^2 \\ &\geq 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII.25})$$

Daher sind alle Eigenwerte von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  nicht-negativ. Wir schreiben die Eigenwerte von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  als  $j(j+1)\hbar^2$ . (Der Grund dafür wird im folgenden klar werden.) Der Faktor  $\hbar^2$  ergibt sich dabei einfach aus der Dimension des Drehimpulses. Außerdem verwenden wir die *Konvention*  $j \geq 0$ . Wenn wir einen Eigenwert von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  zuerst mit  $\lambda\hbar^2$  bezeichnen mit  $\lambda \geq 0$  (siehe (VIII.25)), so hat  $j(j+1) = \lambda$  immer genau eine positive Wurzel  $j$ . Mit der Konvention  $j \geq 0$  ist also für jedes mögliche  $\lambda$  genau ein  $j$  bestimmt.

Die Eigenwerte von  $\mathbf{J}_3$  haben die Dimension von  $\hbar$ , und wir schreiben daher die Eigenwerte als  $m\hbar$ .

$j$  und  $m$  charakterisieren damit die gemeinsamen Eigenzustände von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$ . (Es kann natürlich weitere Quantenzahlen des jeweils betrachteten Systems geben, z. B. die Energie, die nicht notwendig diskret sein müssen. Diese anderen Quantenzahlen unterdrücken wir hier in der Notation.) Wir bezeichnen die Eigenzustände daher mit  $|\phi_{jm}\rangle$ , oft wird auch einfach  $|jm\rangle$  verwendet. (Beides vereinfacht die Notation gegenüber  $|\phi_{j(j+1),m}\rangle$ .)

Es gilt dann folgender wichtiger **Satz**:

Die gemeinsamen Eigenzustände von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  und die zugehörigen Eigenwerte erfüllen

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{J}}^2 |\phi_{jm}\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |\phi_{jm}\rangle \\ \mathbf{J}_3 |\phi_{jm}\rangle &= m\hbar |\phi_{jm}\rangle\end{aligned}\quad (\text{VIII.26})$$

mit

$$2j \text{ ganzzahlig} \quad \text{und} \quad m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\} . \quad (\text{VIII.27})$$

Für gegebenes  $j$  sind das  $2j+1$  Zustände, die man als **Drehimpulsmultipllett** zum Drehimpuls  $j$  bezeichnet.

Zum Beweis benutzen wir für die Eigenwerte von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  zunächst die Bezeichnungen

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{J}}^2 |\phi_{\lambda\mu}\rangle &= \lambda\hbar^2 |\phi_{\lambda\mu}\rangle \\ \mathbf{J}_3 |\phi_{\lambda\mu}\rangle &= \mu\hbar |\phi_{\lambda\mu}\rangle .\end{aligned}\quad (\text{VIII.28})$$

Dann ist

$$\begin{aligned}\|\mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle\|^2 &= \langle \mathbf{J}_{\pm} \phi_{\lambda\mu} | \mathbf{J}_{\pm} \phi_{\lambda\mu} \rangle \\ &= \langle \phi_{\lambda\mu} | \mathbf{J}_{\mp} \mathbf{J}_{\pm} \phi_{\lambda\mu} \rangle \\ &= \langle \phi_{\lambda\mu} | [\vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3(\mathbf{J}_3 \pm \hbar\mathbf{1})] \phi_{\lambda\mu} \rangle \\ &= \hbar^2 [\lambda - \mu(\mu \pm 1)] \\ &\geq 0 ,\end{aligned}\quad (\text{VIII.29})$$

wobei die Nicht-Negativität gilt, weil wir eine Betragsquadrat betrachten. Weiter ist

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_3 \mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle &= (\mathbf{J}_{\pm} \mathbf{J}_3 \pm \hbar \mathbf{J}_{\pm}) |\phi_{\lambda\mu}\rangle \\ &= (\mu \pm 1)\hbar \mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle ,\end{aligned}\quad (\text{VIII.30})$$

d. h.  $\mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle$  ist Eigenzustand zu  $\mathbf{J}_3$  mit Eigenwert  $(\mu \pm 1)\hbar$ . Also ist

$$\mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle \sim |\phi_{\lambda, \mu \pm 1}\rangle . \quad (\text{VIII.31})$$

Die Proportionalitätskonstante können wir dabei aus (VIII.29) ablesen als

$$\mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle = \sqrt{\lambda - \mu(\mu \pm 1)} \hbar |\phi_{\lambda, \mu \pm 1}\rangle , \quad (\text{VIII.32})$$

und es ist wegen  $[\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{J}_{\pm}] = 0$

$$\vec{\mathbf{J}}^2 \mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle = \lambda\hbar^2 \mathbf{J}_{\pm} |\phi_{\lambda\mu}\rangle . \quad (\text{VIII.33})$$

Die Anwendung der Auf- und Absteigeoperatoren  $\mathbf{J}_{\pm}$  führt zu immer größeren  $\mu$  (bei  $\mathbf{J}_+$ ) bzw. immer größeren  $-\mu$  (bei  $\mathbf{J}_-$ ). Damit aber  $\lambda - \mu(\mu \pm 1) \geq 0$  bleibt (siehe (VIII.29)) muß die Leiter der durch  $\mathbf{J}_{\pm}$  gewonnenen Zustände an beiden Enden abbrechen. Dazu muß in irgendeinem Schritt die Wurzel in (VIII.32) gleich Null werden. Daher gibt es also  $\bar{\mu}$  and  $\underline{\mu}$  mit

$$\lambda = \bar{\mu}(\bar{\mu} + 1) , \quad \lambda = \underline{\mu}(\underline{\mu} - 1) , \quad (\text{VIII.34})$$

Da bei Anwendung der  $\mathbf{J}_\pm$  der  $\mathbf{J}_3$ -Eigenwert in Schritten von 1 erhöht bzw. erniedrigt wird, muß  $\bar{\mu} - \underline{\mu}$  ganzzahlig sein, damit die Leiter oben und unten abbricht.

Wir wollten  $\lambda = j(j+1)$  schreiben, so daß

$$j(j+1) - \mu(\mu \pm 1) \geq 0. \quad (\text{VIII.35})$$

Für das obere Ende der Leiter ( $\mu \geq 0$ ) ist also

$$j(j+1) \geq \mu(\mu+1), \quad (\text{VIII.36})$$

und für das untere Ende der Leiter ( $\mu \leq 0$ )

$$j(j+1) \geq \mu(\mu-1) = -\mu(-\mu+1) = |\mu|(|\mu|+1). \quad (\text{VIII.37})$$

Damit haben wir für alle  $\mu$

$$j(j+1) \geq |\mu|(|\mu|+1), \quad (\text{VIII.38})$$

d. h.

$$|\mu| \leq j. \quad (\text{VIII.39})$$

Die Abbruchbedingungen der Leiter sind daher

$$\begin{aligned} \text{oberes Ende:} \quad & \bar{\mu} = j \\ \text{unteres Ende:} \quad & \underline{\mu} = -j. \end{aligned} \quad (\text{VIII.40})$$

Daher ist

$$\bar{\mu} - \underline{\mu} = 2j \quad \text{ganzzahlig} \quad (\text{VIII.41})$$

damit die Leiter oben und unten abbricht. Zusammenfassend können wir also folgern, daß

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = -\underline{\mu} &= j, \\ \lambda &= j(j+1), \\ 2j &\text{ ganzzahlig,} \end{aligned} \quad (\text{VIII.42})$$

wie es obiger Satz besagt.  $\square$

Da  $2j$  ganzzahlig sein muß, kann  $j$  nur ganz- oder halbzahlig sein. In der Quantenmechanik sind also nur ganz- oder halbzahlige Quantenzahlen  $j$  und  $m$  des Drehimpulses möglich!

Wenn wir den Zustand  $|\phi_{j,-j}\rangle$  kennen, können wir alle anderen  $|\phi_{jm}\rangle$  daraus durch wiederholte Anwendung von  $\mathbf{J}_+$  erhalten, oder auch aus  $|\phi_{jj}\rangle$  durch Anwendung von  $\mathbf{J}_-$ . Die Zustände  $|\phi_{jm}\rangle$  sind eindeutig, wie man ähnlich wie beim harmonischen Oszillator beweisen kann. Die so erhaltenen  $|\phi_{jm}\rangle$  mit

$$\mathbf{J}_\pm |\phi_{jm}\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar |\phi_{j,m \pm 1}\rangle \quad (\text{VIII.43})$$

bilden die **Standardbasis** für die Eigenzustände der Operatoren  $\mathbf{J}^2$  und  $\mathbf{J}_3$ . Es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_+ |\phi_{jj}\rangle &= 0, \\ \mathbf{J}_- |\phi_{j,-j}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII.44})$$

Die Eigenzustände zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal,

$$\langle \phi_{jm} | \phi_{j'm'} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (\text{VIII.45})$$

### VIII.3 Bahndrehimpuls in Ortsdarstellung

Wir konzentrieren uns jetzt wieder auf den Bahndrehimpuls,  $\mathbf{L} = \epsilon_{klm} \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m$ . In der Ortsdarstellung mit sphärischen Polarkoordinaten  $r, \varphi, \theta$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{VIII.46})$$

mit  $r \in [0, \infty]$ ,  $\varphi \in [0, 2\pi]$  und  $\theta \in [0, \pi]$  sind die Komponenten  $\mathbf{L}_i$  des Bahndrehimpulses dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 &= \frac{\hbar}{i} \left( -\cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \mathbf{L}_2 &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \mathbf{L}_3 &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.47})$$

Damit erhält man

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (\text{VIII.48})$$

Hierin treten nur Ableitungen nach  $\varphi$  und  $\theta$  auf, nicht aber nach  $r$ . Die Eigenfunktionen zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  sind daher auf der Einheitskugel in  $\mathbb{R}^3$  definiert.

Ist  $Y_{jm}(\theta, \varphi)$  Eigenfunktion zu  $\mathbf{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  mit Eigenwert  $m\hbar$ , so muß gelten

$$Y_{jm}(\theta, \varphi) = P(\theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{VIII.49})$$

Aufgrund der  $2\pi$ -Periodizität des Winkels  $\varphi$  muß gelten

$$Y_{jm}(\theta, \varphi) = Y_{jm}(\theta, \varphi + 2\pi), \quad (\text{VIII.50})$$

damit die Zustände eine eindeutige Wellenfunktion haben. Hieraus folgt, daß  $m$  ganzzahlig sein muß,  $m \in \mathbb{Z}$ . Damit ist nach den obigen Überlegungen auch  $j$  ganzzahlig und wir im folgenden als  $l$  bezeichnet. Die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  des Bahndrehimpulses sind also ganzzahlig.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  in der Ortsdarstellung heißen **Kugelflächenfunktionen** (englisch *spherical harmonics*)  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , manchmal auch als  $Y_{lm}(\Omega)$  bezeichnet. Sie sind auf der Einheitskugel in  $\mathbb{R}^3$  definiert, die durch die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  bzw.  $\Omega = (\theta, \varphi)$  parametrisiert wird. Wir bezeichnen die Eigenwerte der  $Y_{lm}$  zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  als

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.51})$$

$$\mathbf{L}_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{VIII.52})$$

Für  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = P(\theta) e^{im\varphi}$  gilt dann aufgrund von (VIII.51) und (VIII.48)

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P = 0. \quad (\text{VIII.53})$$

Daraus wird durch den Variablenwechsel  $x = \cos \theta$  die **verallgemeinerte Legendresche Differentialgleichung**

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0, \quad (\text{VIII.54})$$

deren Lösungen die **zugeordneten Legendre-Funktionen**  $P_l^m(x)$  sind. Man kann zeigen: für ihre Endlichkeit auf ganz  $[-1, 1]$  muß  $l \in \mathbb{N}$  und  $m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$  sein.

Wir betrachten zunächst den Fall  $m = 0$ , in dem sich die zugeordneten Legendre-Funktionen zu den Legendre-Polynomen<sup>1</sup> reduzieren,

$$P_l^0 = P_l. \quad (\text{VIII.56})$$

Für  $m = 0$  ergibt sich nämlich aus (VIII.54) die **Legendresche Differentialgleichung**

$$(1-x^2)P_l'' - 2xP_l' + l(l+1)P_l = 0 \quad (\text{VIII.57})$$

die man äquivalent auch schreiben kann als

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dP_l}{dx} \right] + l(l+1)P_l = 0. \quad (\text{VIII.58})$$

Die hierdurch definierten  $P_l(x)$  sind die **Legendre-Polynome**. Diese Polynome,  $\{P_l(x)\}_{l \in \mathbb{N}}$ , bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem auf dem Intervall  $[-1, 1]$ .

Es gilt die **Rodrigues-Formel**

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{VIII.59})$$

Damit findet man

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{VIII.60})$$

Insbesondere ist  $P_l$  ein Polynom vom Grad  $l$ . Es gilt

$$P_l(1) = 1, \quad P_l(-1) = (-1)^l. \quad (\text{VIII.61})$$

$P_l$  ist eine gerade (ungerade) Funktion für  $l$  gerade (ungerade).  $P_l$  hat  $l$  Nullstellen in  $[-1, 1]$ .

Es gilt die Rekursionsformel

$$(l+1)P_{l+1} - (2l+1)xP_l + lP_{l-1} = 0, \quad (\text{VIII.62})$$

<sup>1</sup>Die Legendre-Polynome sind aus der Multipolentwicklung bekannt, wo sie z. B. auftreten in der Formel

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \left( \frac{r'}{r} \right)^l \quad \text{für } r' < r. \quad (\text{VIII.55})$$

wofür  $P_{-1} = 0$  definiert wird. Weiter gilt die **Orthogonalitätsrelation**

$$\int_{-1}^1 P_l(x)P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (\text{VIII.63})$$

Da die  $P_l$  ein vollständiges System auf  $[-1, 1]$  bilden, kann man jedes  $f(x)$  auf  $[-1, 1]$  darstellen als

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(x) \quad (\text{VIII.64})$$

mit

$$a_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 P_l(x)f(x) dx. \quad (\text{VIII.65})$$

Die Vollständigkeitsrelation ist

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(x)P_l(x') = \delta(x-x'). \quad (\text{VIII.66})$$

Kehren wir nun zu den zugeordneten Legendre-Funktionen  $P_l^m(x)$  zurück. Für  $m > 0$  findet man

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (\text{VIII.67})$$

Mit der Rodrigues-Formel daher

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (\text{VIII.68})$$

was für positive und negative  $m$  gilt. Weiter gilt

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (\text{VIII.69})$$

Die  $P_l^m$  sind orthogonal,

$$\int_{-1}^1 P_{l'}^m(x)P_l^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}. \quad (\text{VIII.70})$$

Mit den zugeordneten Legendre-Funktionen findet man für die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) := \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VIII.71})$$

Es gilt

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.72})$$

und die Orthogonalitätsrelation

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (\text{VIII.73})$$

Die Vollständigkeitsrelation ist

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta') = \delta^{(2)}(\Omega - \Omega'). \quad (\text{VIII.74})$$

Die niedrigsten  $Y_{lm}$  sind (wobei negative  $m$  durch (VIII.72) erhalten werden können)

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{11}(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\ Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{22}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\ Y_{21}(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\ Y_{20}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (\text{VIII.75})$$

Offenbar ist

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \quad (\text{VIII.76})$$

Es gilt das Additionstheorem

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l(\cos \alpha), \quad (\text{VIII.77})$$

worin  $\alpha = \angle(\Omega, \Omega')$  mit  $\Omega = (\theta, \varphi)$ ,  $\Omega' = (\theta', \varphi')$ .

Man kann jede beliebige Funktion  $g(\theta, \varphi)$  in die  $Y_{lm}$  entwickeln,

$$g(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.78})$$

mit den Koeffizienten

$$A_{lm} = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) g(\theta, \varphi). \quad (\text{VIII.79})$$

Die Orthogonalitätsrelation (VIII.73) kann oft nützlich bei der Berechnung von Integralen sein, wenn man zum Beispiel eine Konstante im Integranden ausdrückt als

$$c = c \sqrt{4\pi} Y_{00}, \quad (\text{VIII.80})$$

oder im Integranden auftretende kartesische Koordinaten schreibt als

$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r \frac{1}{2} (Y_{1,-1} - Y_{11}) \quad (\text{VIII.81})$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r i \frac{1}{2} (Y_{1,-1} + Y_{11}) \quad (\text{VIII.82})$$

$$x_3 = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}. \quad (\text{VIII.83})$$

# Kapitel IX

## Teilchen im Zentralpotential

### IX.1 Rotationsinvarianz und Drehimpuls

Bei erhaltenem Drehimpuls läßt sich ein 3-dimensionales Problem auf ein 1-dimensionales Problem zurückführen. Erhalten ist der Drehimpuls bei Problemen mit Rotationssymmetrie. Dies ist beim Zentralpotential der Fall, wo

$$V(\vec{x}) = V(R) \quad \text{mit } r = |\vec{x}|. \quad (\text{IX.1})$$

Die Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  in diesem Potential wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{Q}}^2). \quad (\text{IX.2})$$

Wir betrachten nun zunächst den Kommutator des Drehimpulses (bzw. seiner Komponenten) mit dem Hamiltonoperator (IX.1),  $[\mathbf{L}_k, \mathbf{H}]$ . Darin tritt auf

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_k, \vec{\mathbf{P}}^2] &= \sum_{l,m,n} \epsilon_{klm} [\mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m, \mathbf{P}_n^2] \\ &= 2i\hbar \sum_{l,m,n} \epsilon_{klm} \delta_{ln} \mathbf{P}_n \mathbf{P}_m \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{IX.3})$$

Dabei haben wir im ersten Schritt benutzt, daß

$$\begin{aligned} [\mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m, \mathbf{P}_n^2] &= \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_n \mathbf{P}_m \mathbf{P}_n - \mathbf{P}_n \mathbf{P}_n \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m \\ &= \mathbf{P}_n \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m \mathbf{P}_n + i\hbar \delta_{lk} \mathbf{P}_m \mathbf{P}_n - \mathbf{P}_n \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_n \mathbf{P}_m + i\hbar \delta_{lk} \mathbf{P}_n \mathbf{P}_m \\ &= 2i\hbar \delta_{ln} \mathbf{P}_n \mathbf{P}_m, \end{aligned} \quad (\text{IX.4})$$

wobei die Impulskomponenten alle miteinander vertauschen, und im zweiten Schritt daß die Terme in der Summe antisymmetrisch in  $l$  und  $m$  sind. Analog zeigt man daß

$$[\mathbf{L}_k, \vec{\mathbf{Q}}^2] = 0, \quad (\text{IX.5})$$

und damit auch

$$[\mathbf{L}_k, V(\vec{\mathbf{Q}}^2)] = 0. \quad (\text{IX.6})$$

Für jeden rotationssymmetrischen Hamiltonoperator gilt aufgrund dieser Überlegungen daher

$$[\mathbf{L}_k, \mathbf{H}] = 0, \quad (\text{IX.7})$$

was auch als Definition eines rotationssymmetrischen Hamiltonoperators angesehen werden kann.

Aufgrund der paarweise verschwindenden Kommutatoren von  $\mathbf{H}$ ,  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  können wir ein vollständiges System von gemeinsamen Eigenzuständen zu diesen drei Operatoren finden.

Es wird folgende Relation nützlich sein:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{L}}^2 &= \epsilon_{ijk} \mathbf{Q}_j \mathbf{P}_k \epsilon_{irs} \mathbf{Q}_r \mathbf{P}_s \\ &= \mathbf{Q}_j \mathbf{P}_k \mathbf{Q}_j \mathbf{P}_k - \mathbf{Q}_j \mathbf{P}_k \mathbf{Q}_k \mathbf{P}_j \\ &= \dots \\ &= \vec{\mathbf{Q}}^2 \vec{\mathbf{P}}^2 - (\vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}})^2 + i\hbar \vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}}, \end{aligned} \quad (\text{IX.8})$$

wobei wir im ersten Schritt  $\epsilon_{ijk}\epsilon_{irs} = \delta_{jr}\delta_{ks} - \delta_{js}\delta_{kr}$  benutzt haben, und die hier ausgelassenen Schritte elementar sind. Wir können also  $\vec{\mathbf{P}}^2$ , das im kinetischen Term von  $\mathbf{H}$  auftritt, ausdrücken als

$$\vec{\mathbf{P}}^2 = \frac{1}{\vec{\mathbf{Q}}^2} \left( \vec{\mathbf{L}}^2 + (\vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}})^2 - i\hbar \vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}} \right). \quad (\text{IX.9})$$

Im Ortsraum erhalten wir in sphärischen Polarkoordinaten  $(r, \theta, \varphi)$  für die darin auftretenden Operatoren (da  $\vec{x} \cdot \nabla$  gerade die radiale Richtungsableitung ist)

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{Q}}^2 &\longrightarrow r^2 \\ \vec{\mathbf{P}}^2 &\longrightarrow -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \Delta \\ \vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}} &\longrightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{x} \cdot \nabla = -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}. \end{aligned} \quad (\text{IX.10})$$

Damit findet man nach kurzer Rechnung für den Hamiltonoperator im Ortsraum in Polarkoordinaten

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r). \quad (\text{IX.11})$$

Im ersten Term tritt nur die Ableitung nach  $r$  auf, im zweiten Term nur die Ableitungen nach den Winkeln  $\theta$  und  $\varphi$ .

## IX.2 Hamiltonoperator für das Zentralpotential, Separation der Variablen

Wir suchen nun Eigenzustände<sup>1</sup> zum Hamiltonoperator,

$$\mathbf{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (\text{IX.12})$$

<sup>1</sup>Es gibt je nach  $V(r)$  auch verallgemeinerte Eigenzustände im Zentralpotential, für die Teile der folgenden Überlegungen ebenfalls gelten.

wobei im Ortsraum für das Zentralpotential  $V(r)$

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r). \quad (\text{IX.13})$$

Wir hatten oben gesehen, daß mit sphärischen Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\psi(r, \theta, \varphi) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (\text{IX.14})$$

Da die Ableitungen nach  $r$  und die nach  $\theta$  und  $\varphi$  in verschiedenen Summanden auftreten, können wir folgenden **Separationsansatz** machen:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{IX.15})$$

Wir wissen bereits, daß die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  Eigenfunktionen zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  mit Eigenwerten  $l(l+1)\hbar^2$  bzw.  $m\hbar$  sind. Daher erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r) \right] \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= E \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (\text{IX.16})$$

Wir können jetzt die Faktoren  $Y_{lm}/r$  herausdividieren und erhalten die **Radialgleichung**

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r) \right) u(r) = Eu(r). \quad (\text{IX.17})$$

Wir haben also mit Hilfe der bekannten Eigenfunktionen und Eigenwerte des Drehimpulsoperators die 3-dimensionale Eigenwertgleichung für das Zentralpotential auf eine 1-dimensionale Eigenwertgleichung zurückgeführt. Allerdings betrachten wir diese nur für  $r \geq 0$ .

Der Term

$$\frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) \geq 0 \quad (\text{IX.18})$$

in der Radialgleichung ist ein Zentrifugalpotential und entspricht einer nach außen gerichteten Kraft. Die Summe dieses Terms und des Potentials  $V(r)$  bezeichnet man als **effektives Potential**,

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} l(l+1) + V(r). \quad (\text{IX.19})$$

Wir betrachten nun das Verhalten der Lösung der Radialgleichung für  $r \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$ .

- $r \rightarrow 0$

Wir nehmen im folgenden an, daß das Potential für  $r \rightarrow 0$  nicht schneller als  $\frac{1}{r}$  divergiert, d. h.

$$rV(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \text{const.} \quad (\text{IX.20})$$

Wir machen dann den Potenzansatz

$$u(r) = A r^\lambda, \quad (\text{IX.21})$$

woraus durch Einsetzen in die Radialgleichung für die führenden Terme folgt

$$-A \lambda(\lambda - 1) r^{\lambda-2} + A l(l + 1) r^{\lambda-2} = \mathcal{O}(r^\lambda) \simeq 0. \quad (\text{IX.22})$$

Daraus folgen<sup>2</sup> als mögliche Werte für  $\lambda$  also  $\lambda = l + 1$  oder  $\lambda = -l$ .

Im Fall  $\lambda = -l$  erhielten wir eine Wellenfunktion der Form

$$\psi \sim \frac{1}{r^{l+1}} Y_{lm}, \quad (\text{IX.23})$$

die aber für  $l \geq 1$  nicht normierbar ist. Im Falle  $l = 0$  ist eine solche Funktion keine Lösung der Eigenwertgleichung (IX.12) mit (IX.13), da zusätzliche Terme der Form  $\Delta_r \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{x})$  auftreten.

Es bleiben als mögliche Werte für  $\lambda$  nur  $\lambda = l + 1$ . Hieraus ergeben sich für kleine  $r$  also Wellenfunktionen der Form

$$\psi \sim r^l Y_{lm} \quad (\text{IX.24})$$

und damit

$$u(r) \sim r^{l+1}. \quad (\text{IX.25})$$

•  $r \rightarrow \infty$

Wir nehmen an, daß das Potential für große  $r$  mindestens so schnell wie  $1/r$  abfällt,

$$V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \quad \text{mindestens wie } \frac{1}{r}. \quad (\text{IX.26})$$

Die führenden Terme in der Radialgleichung ergeben dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = \left( E + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right) \right) u(r) \quad (\text{IX.27})$$

mit der Lösung

$$u(r) = a e^{ikr} + b e^{-ikr} \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (\text{IX.28})$$

Für  $E \geq 0$  findet man hier verallgemeinerte Eigenzustände  $\psi \in \mathcal{S}'$ .

Für  $E < 0$  dagegen ist  $\psi \in \mathcal{S}'$  nur falls  $b = 0$ . Das ist im allgemeinen nur für diskrete Werte  $E$  möglich. Die Normierbarkeit der Lösung führt also auch hier zu einer Bedingung, die das diskrete Spektrum bei  $E < 0$  bestimmt.

Nur wenige Potentiale  $V(r)$  können analytisch behandelt werden, darunter Kastenpotentiale, der harmonische Oszillator und das Coulomb-Problem. Letzteres werden wir im folgenden Abschnitt IX.3 untersuchen.

Eine sehr wichtige Folgerung der obigen Überlegungen betrifft die Quantenzahlen der stationären Zustände im Zentralpotential. Die stationären Zustände sind Eigenzustände zu

<sup>2</sup>Strenggenommen sollte hier der Fall  $l = 0$  separat behandelt werden, was aber zum selben Verhalten für  $r \rightarrow 0$  führt, das wir hier finden.

den Operatoren  $\mathbf{H}$ ,  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$ . Wir hatten die Zustände durch den Produktansatz  $\psi(\vec{x}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$  erhalten, und haben damit die beiden Quantenzahlen  $l$  und  $m$  zu den Operatoren  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$ . Wir hatten weiter gesehen, daß die Radialgleichung zu einer weiteren **radialen Quantenzahl**  $k$  führt. Damit sind die stationären Zustände durch mindestens drei Quantenzahlen  $k$ ,  $l$  und  $m$  charakterisiert, und man benutzt entsprechend die Bezeichnungen

$$|\psi_{klm}\rangle \quad \text{oder} \quad |klm\rangle. \quad (\text{IX.29})$$

Man bezeichnet  $l$  oft als **azimuthale Quantenzahl** und  $m$  oft als<sup>3</sup> **magnetische Quantenzahl**. Die Energie  $E$  der stationären Zustände wird, wie wir gesehen haben, durch die Radialgleichung bestimmt. In dieser Gleichung tritt explizit die Quantenzahl  $l$  auf, so daß die Energie von der radialen Quantenzahl  $k$  und von  $l$  abhängt. Wir schreiben daher  $E_{k,l}$  für die Energie des Zustands  $|\psi_{klm}\rangle$ . In der Radialgleichung tritt aber die magnetische Quantenzahl  $m$  nicht auf, so daß die Energie  $E_{k,l}$  nicht von  $m$  abhängt. Das bedeutet, daß bei gegebenem  $k$  und  $l$  die Zustände mit verschiedenen  $m$  (also  $-l \leq m \leq l$ ) dieselbe Energie  $E_{k,l}$  haben. Es liegt also eine  $(2l + 1)$ -fache Entartung der Zustände zu gegebenem  $l$  vor. Diese nennt man die **wesentliche Entartung** im Zentralpotential. Sie tritt bei jedem Zentralpotential  $V(\vec{x}) = V(r)$  auf. Es kann, abhängig von  $V(r)$ , zusätzliche Entartung auftreten, die man dann als **zufällige Entartung** bezeichnet.

### IX.3 Coulomb-Potential, Wasserstoffatom

Das wichtigste analytisch lösbare Beispiel für ein Zentralpotential in der Quantenmechanik ist das Coulomb-Potential, durch das das Wasserstoffatom beschrieben wird. Auch andere wasserstoffartige Atome, d. h. Atome mit einem Elektron und einem Kern mit Kernladung  $Z$ , können analytisch gelöst werden. Die hier gewonnenen Erkenntnisse sind auch die Grundlage für viele andere Aspekte im Studium der Atomphysik.

Das Coulomb-Potential ist in Ortsdarstellung

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r}. \quad (\text{IX.30})$$

Für  $l > 0$  ergibt sich dabei am Ursprung ( $r \rightarrow 0$ ) ein abstoßendes effektives Potential in der Radialgleichung, siehe (IX.19).

Wir wollen nun gebundene Zustände mit Energie  $E < 0$  suchen. Um die Rechnung zu vereinfachen, ist es günstig zu definieren

$$\kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \quad (\text{IX.31})$$

sowie

$$\rho = \kappa r \quad (\text{IX.32})$$

und

$$\rho_0 = \frac{Ze_0^2\kappa}{-E} = \sqrt{\frac{2m}{-E}} \frac{Ze_0^2}{\hbar}, \quad (\text{IX.33})$$

so daß

$$\frac{E}{V} = \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (\text{IX.34})$$

<sup>3</sup>Der Grund für diese Bezeichnung wird im folgenden Kapitel klar werden.

Damit kann man für das Coulomb-Potential die Radialgleichung (IX.17) umformen zu

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) u(\rho) = 0. \quad (\text{IX.35})$$

Wir machen nun den Ansatz

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k, \quad (\text{IX.36})$$

der das richtige asymptotische Verhalten für  $\rho \rightarrow 0$  und  $\rho \rightarrow \infty$  hat, was durch die Potenzreihe zu einer vollständigen Lösung modifiziert wird. Nach Einsetzen dieses Ansatzes in (IX.35) erhält man durch Koeffizientenvergleich die Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k. \quad (\text{IX.37})$$

Daraus lesen wir ab, daß aufeinanderfolgende Koeffizienten der Potenzreihe im Ansatz sich für große  $k$  verhalten wie

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{2}{k} \quad \text{für große } k. \quad (\text{IX.38})$$

Das ist genau das Verhalten, das die Koeffizienten der Reihe  $e^{2\rho} = \sum_n a_n = \sum_n \frac{1}{n!} 2^n \rho^n$  haben:  $a_n/a_{n-1} \simeq 2/n$ . Die Potenzreihe in unserem Ansatz hat also dasselbe Verhalten wie  $e^{2\rho}$ , und damit würde  $u(\rho) \sim e^\rho$  bei großen  $\rho$ . Dieses Verhalten hatten wir oben bei der Analyse großer  $\rho$  ( $\rho \rightarrow \infty$ ) ausgeschlossen. Damit der Ansatz (IX.36) also zum asymptotisch richtigen Verhalten führt, muß die Potenzreihe darin abbrechen. Dann reduziert sie sich auf ein Polynom und das exponentielle Verhalten  $e^{-\rho}$  bleibt bei großen  $\rho$  dominierend. Der Abbruch der Reihe kann nur dadurch eintreten, daß oberhalb eines bestimmten  $k$  alle Koeffizienten verschwinden. Dazu muß in der Rekursionsformel (IX.37) der Zähler im Schritt von  $k$  zu  $k+1$  verschwinden. Dies kann bei jedem  $k = N \geq 0$  passieren, und dann ist

$$\rho_0 = 2(N+l+1), \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IX.39})$$

Wir führen die Bezeichnung  $n = N+l+1$  ein und beobachten, daß hierfür wegen  $N \geq 0$  und  $l \geq 0$  die möglichen Werte

$$n = N+l+1 = 1, 2, \dots \quad (\text{IX.40})$$

sind. Damit wird aus

$$E = -\frac{2m}{\rho_0^2} \frac{Z^2 e_0^4}{\hbar^2} \quad (\text{IX.41})$$

$$E = -\frac{Z^2}{2\hbar^2} \frac{m e_0^4}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{IX.42})$$

Wir haben also das Spektrum des Coulomb-Problems durch die Forderung des richtigen asymptotischen Verhaltens bestimmt, denn dieses erzwang die Abbruchbedingung der Potenzreihe im Ansatz (IX.36).

Man definiert den **Bohrschen Radius**

$$a = \frac{\hbar^2}{m e_0^2} = \frac{\hbar}{m c \alpha} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad (\text{IX.43})$$

und die **Feinstrukturkonstante**

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \quad (\text{IX.44})$$

Damit wird

$$\kappa = \frac{Z}{na} \quad (\text{IX.45})$$

und wir erhalten

$$E_n = -\frac{(Ze_0^2)^2}{2an^2} = -mc^2\alpha^2 \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2\text{Ry}}{n^2} \quad (\text{IX.46})$$

mit

$$1 \text{ Ry} = E_1 = -13.6 \text{ eV}. \quad (\text{IX.47})$$

Die Energien der stationären Zustände im Coulomb-Potential sind offenbar unabhängig von der Quantenzahl  $l$ . Sie hängen nur von  $n$  ab, das als **Hauptquantenzahl** bezeichnet wird.

Die stationären Zustände sind charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$ . Für festes  $n$  sind nur die Werte  $l = 0, 1, \dots, n-1$  möglich, siehe (IX.40). Die durch  $n$  bestimmte **Schale** enthält also  $n$  **Unterschalen**, nämlich für jedes  $l$  eine. Jede Unterschale enthält wiederum  $2l+1$  verschiedene Zustände, die sich in der Quantenzahl  $m$  unterscheiden ( $-l \leq m \leq l$ ). Die gesamte Entartung eines Energieniveaus  $E_n$  ist damit gegeben durch

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (\text{IX.48})$$

In spektroskopischer Notation bezeichnet man die Zustände zu den verschiedenen  $l$  als

$$\begin{aligned} l = 0: & \quad s\text{-Schale} \\ l = 1: & \quad p\text{-Schale} \\ l = 2: & \quad d\text{-Schale} \\ l = 3: & \quad f\text{-Schale} \\ l = 4: & \quad g\text{-Schale} \end{aligned}$$

und alphabetisch so weiter. Entsprechend notiert man die Werte des Paares von Quantenzahlen  $nl$  auch als

$$\begin{aligned} & 1s \\ & 2s, 2p \\ & 3s, 3p, 3d \\ & \vdots \end{aligned}$$

Wir haben jetzt das gebundene Spektrum des Coulomb-Potentials hergeleitet. Natürlich sind wir auch an den Wellenfunktionen der stationären Zustände im Ortsraum interessiert. Diese sind von der Form

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{IX.49})$$

Die abbrechende Potenzreihe in  $u(\rho)$  und damit in  $R_{nl}$  definiert (bis auf eine Phase) die radiale Wellenfunktion. Das Abbrechen der Potenzreihe im Ansatz (IX.36) bedeutet, daß diese sich

zu einem Polynom reduziert. Wir werden nun sehen, daß die Lösungen der Radialgleichung durch bekannte Polynome dargestellt werden können.

Man kann durch Einsetzen des Ansatzes (IX.36) in die Radialgleichung (IX.17) eine Differentialgleichung für

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (\text{IX.50})$$

herleiten. Mit  $\rho_0 = 2n$  erhält man so

$$2\rho \frac{d^2 w}{d(2\rho)^2} + [(2l+1) + 1 - 2\rho] \frac{dw}{d(2\rho)} + [(n+l) - (2l+1)]w = 0. \quad (\text{IX.51})$$

Diese Differentialgleichung kann man auf die Differentialgleichung für die **zugeordneten Laguerre-Polynome**  $L_r^s(x)$

$$xL_r^{s''} + (s+1-x)L_r^{s'} + (r-s)L_r^s = 0 \quad (\text{IX.52})$$

zurückführen, nämlich durch die Identifikation

$$w(\rho) = A L_{n+1}^{2l+1}(2\rho), \quad (\text{IX.53})$$

wobei wieder  $\rho = \kappa r$ .

Die zugeordneten Laguerre-Polynome erhält man aus den **Laguerre-Polynomen**  $L_r$  durch Ableiten,

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x). \quad (\text{IX.54})$$

Die  $L_r(x)$  lösen die **Laguerresche Differentialgleichung**

$$xL_r'' + (1-x)L_r' + rL_r = 0. \quad (\text{IX.55})$$

Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_r^s$  sind vom Grad  $r-s$  und haben  $r-s$  verschiedene positive reelle Nullstellen. Mit Normierung findet man dann für die Radialwellenfunktionen  $R_{nl} = \frac{u(r)}{r}$

$$R_{nl} = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n[(n+l)!]^3}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (\text{IX.56})$$

mit

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^{k+1} [(n+l)!]^2 \rho^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)!}. \quad (\text{IX.57})$$

Wichtige Beobachtungen sind:

- Die Radialwellenfunktion  $R_{nl}$  hat daher  $(n-l-1)$  positive Nullstellen, auch Knoten genannt.
- Die  $R_{nl}$  sind unabhängig von der Quantenzahl  $m$ .
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im durch Polarkoordinaten gegebenen Raumbereich  $dr, d\Omega$  ist

$$|\psi_{nlm}|^2 r^2 dr d\Omega. \quad (\text{IX.58})$$

- Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man durch Integration von  $|\psi|^2$  über den Raumwinkel  $\Omega$ . Mit der Normierung der  $Y_{lm}$  ist dann

$$|R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{IX.59})$$

die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Intervall  $dr$  beim Abstand  $r$  zu finden.

Die ersten  $R_{nl}$  sind:

- $n = 1$ :  
 $l = 1$ :

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{Zr}{a} \right) \quad (\text{IX.60})$$

- $n = 2$ :  
 $l = 0$ :

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2a} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{2a} \right) \quad (\text{IX.61})$$

- $l = 1$ :

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a} \exp \left( -\frac{Zr}{2a} \right) \quad (\text{IX.62})$$

- $n = 3$ :  
 $l = 0$ :

$$R_{30}(r) = 2 \left( \frac{Z}{3a} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2(Zr)^2}{27a^2} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{3a} \right) \quad (\text{IX.63})$$

- $l = 1$ :

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a} \left( 1 - \frac{Zr}{6a} \right) \exp \left( -\frac{Zr}{3a} \right) \quad (\text{IX.64})$$

- $l = 2$ :

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left( \frac{Z}{3a} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a} \right)^2 \exp \left( -\frac{Zr}{3a} \right) \quad (\text{IX.65})$$

Die radialen Wellenfunktionen zu  $l = 0$  sind endlich am Ursprung, diejenigen zu  $l > 0$  verschwinden dort.

Die obige Behandlung der stationären Zustände erklärt noch nicht, warum angeregte Zustände des Wasserstoffatoms (und allgemein anderer Atome) nicht stabil sind. In unserer bisherigen Beschreibung sind sie ja stationäre Zustände, und ein Zerfall in einen niedrigeren Zustand tritt hierbei nicht auf. Tatsächlich geschieht der Zerfall durch Emission eines Photons. Die Spektren der emittierten Photonen können zu den bekannten Serien von Übergängen zwischen verschiedenen Schalen zusammengefaßt werden. So unterscheidet man z. B. die **Lyman-, Balmer-, Paschen-, Brackett- und Pfund-Serien**. Die theoretische Beschreibung des **spontanen Zerfalls** eines angeregten Zustands, also des spontanen Übergangs in einen niedrigeren Zustand unter Aussendung eines Photons, erfordert die Ankopplung an das elektromagnetische Feld – genauer an das **quantisierte** Strahlungsfeld. Diese theoretische Beschreibung ist nicht mehr Gegenstand der Quantenmechanik sondern der Quantenfeldtheorie. Im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie werden wir aber den Fall diskutieren, daß Übergänge durch ein elektromagnetisches Feld induziert werden.

Experimentell interessant sind nicht nur die Zustände mit niedriger Hauptquantenzahl  $n$ , sondern auch solche mit hohen  $n$ . Allgemein bezeichnet man Atome, in denen eines der Elektronen ein  $n \simeq 100$  hat, als **Rydberg-Atome**. In ihnen hat z. B. der Ortsoperator eine kleine relative Schwankung, was zu interessanten Eigenschaften führt.

## IX.4 Hohe Entartung und Lenzscher Vektor

Wir hatten gesehen, daß die wesentliche Entartung in der magnetischen Quantenzahl  $m$  bei jedem rotationssymmetrischen Potential auftritt. Die zusätzliche Entartung der verschiedenen  $l$ -Zustände ist eine Besonderheit des Coulomb-Potentials und tritt nur bei diesem auf.

Grund für diese zufällige Entartung ist eine zusätzliche, versteckte Symmetrie<sup>4</sup> des Coulomb-Potentials. Diese findet Ausdruck in der Existenz eines weiteren Operators, der mit  $\mathbf{H}$ ,  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  vertauscht. Dabei handelt es sich um das Operatoräquivalent  $\vec{\mathbf{F}}$  zum **Lenzschen Vektor** mit den Komponenten

$$\mathbf{F}_j = \frac{1}{2m} \sum_{k,l} \epsilon_{jkl} (\mathbf{P}_k \mathbf{L}_l - \mathbf{L}_k \mathbf{P}_l) - \frac{Ze_0^2}{|\vec{\mathbf{Q}}|} \mathbf{Q}_j. \quad (\text{IX.66})$$

Man kann aus diesen Komponenten und denen des Bahndrehimpulses,  $\mathbf{L}_j$ , Leiteroperatoren innerhalb eines sog. Supermultipletts konstruieren, was eine rein algebraische Herleitung des Spektrums des Coulomb-Potentials erlaubt, siehe Übungen.

## IX.5 Zweikörperproblem

Im Wasserstoffatom ist der Kern (das Proton) nicht unendlich schwer und bewegt sich daher. Demzufolge kann das Problem nicht als das eines Elektrons im Potential aufgefaßt werden, sondern muß als ein **Zweikörperproblem** behandelt werden. Das kann man in der Quantenmechanik wie in der klassischen Mechanik durchführen, nämlich durch Aufspaltung des Problems in eine Schwerpunkts- und eine Relativbewegung.

Bezeichnen wir den Hilbertraum für den Kern mit  $\mathcal{H}_K$  und den für das Elektron mit  $\mathcal{H}_e$ , so ist liegen die Zustände des Atoms im Hilbertraum  $\mathcal{H}_K \otimes \mathcal{H}_e$ . Wir definieren Orts- und Impulsoperatoren für den Kern bzw. das Elektron als  $\vec{\mathbf{Q}}_K, \vec{\mathbf{P}}_K, \vec{\mathbf{Q}}_e, \vec{\mathbf{P}}_e$ . Damit ist der Hamilton-Operator für das Problem gegeben durch

$$\frac{1}{2m_K} \vec{\mathbf{P}}_K^2 + \frac{1}{2m_e} \vec{\mathbf{P}}_e^2 + V(\vec{\mathbf{Q}}_e - \vec{\mathbf{Q}}_K). \quad (\text{IX.67})$$

Wir beobachten, daß Operatoren, die auf verschiedene Teilchen (also auf verschiedene Faktoren im Produkt-Hilbertraum) wirken, miteinander vertauschen, z. B.  $[(\mathbf{P}_K)_i, (\mathbf{Q}_e)_j] = 0$ .

Mit Schwerpunkts- und Relativimpuls

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{P}}_S &= \vec{\mathbf{P}}_K + \vec{\mathbf{P}}_e \\ \vec{\mathbf{P}}_r &= \frac{1}{m_K + m_e} (m_K \vec{\mathbf{P}}_e - m_e \vec{\mathbf{P}}_K) \end{aligned} \quad (\text{IX.68})$$

und der **reduzierten Masse**

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \quad (\text{IX.69})$$

<sup>4</sup>Es handelt sich hierbei um eine  $\text{SO}(3) \times \text{SO}(3) \simeq \text{O}(4)$  Symmetrie.

findet man

$$\frac{1}{2m_K} \vec{\mathbf{P}}_K^2 + \frac{1}{2m_e} \vec{\mathbf{P}}_e^2 = \frac{1}{2(m_K + m_e)} \vec{\mathbf{P}}_S^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{\mathbf{P}}_r^2, \quad (\text{IX.70})$$

was man genauso beweist wie in der klassischen Mechanik. Wir führen weiter im Ortsraum Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ein,

$$\begin{aligned} \vec{x}_r &= \vec{x}_e - \vec{x}_K \\ \vec{x}_S &= \frac{1}{m_e + m_K} (m_e \vec{x}_e + m_K \vec{x}_K) \end{aligned} \quad (\text{IX.71})$$

sowie die dazugehörigen Operatoren. Für letztere findet man leicht (Beweis selbst als Übung)

$$\begin{aligned} [(\mathbf{P}_r)_i, (\mathbf{Q}_r)_j] &= -i\hbar \delta_{ij} \\ [(\mathbf{P}_S)_i, (\mathbf{Q}_S)_j] &= -i\hbar \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (\text{IX.72})$$

und die anderen Kommutatoren zwischen diesen Operatoren verschwinden. Im Ortsraum sind

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{P}}_r &= \frac{\hbar}{i} \nabla_r \\ \vec{\mathbf{P}}_S &= \frac{\hbar}{i} \nabla_S. \end{aligned} \quad (\text{IX.73})$$

Der Hamiltonoperator ist dann

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_S + \mathbf{H}_r \\ &= \frac{\vec{\mathbf{P}}_S^2}{2m_S} + \frac{\vec{\mathbf{P}}_r^2}{2\mu} + V(\mathbf{Q}_r), \end{aligned} \quad (\text{IX.74})$$

bzw. in Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \mathbf{H}_S + \mathbf{H}_r \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_S} \Delta_S - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\vec{x}_r). \end{aligned} \quad (\text{IX.75})$$

Der erste Term entspricht einer freien Bewegung des Schwerpunkts, während die letzten beiden Terme die Bewegung eines Teilchens der Masse  $\mu$  im Potential  $V(\vec{x}_r)$  beschreiben. Wir können die Eigenfunktionen zu  $\mathbf{H}$  mittels eines Produktansatzes finden,

$$\psi(\vec{x}_S, \vec{x}_r) = \psi_S(\vec{x}_S) \psi_r(\vec{x}_r) \quad (\text{IX.76})$$

mit  $E = E_S + E_r$ . Darin ist die Schwerpunktsbewegung gegeben durch eine ebene Welle (genauer sollte man hier wieder ein Wellenpaket als normierbare Lösung wählen, siehe Kapitel VI),

$$\psi_S(\vec{x}_S) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} e^{i\vec{k}_S \cdot \vec{x}_S} \quad \text{mit} \quad \vec{k}_S^2 = \frac{2(m_e + m_K)E_S}{\hbar^2}. \quad (\text{IX.77})$$

Die stationären Zustände der Relativbewegung erfüllen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\vec{x}_r) \right) \psi_r(\vec{x}_r) = E_r \psi_r(\vec{x}_r), \quad (\text{IX.78})$$

mit der bekannten Lösung für ein Teilchen der reduzierten Masse  $\mu$  im Zentralpotential wie oben diskutiert.

Für den Fall des Wasserstoffatoms ist

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e \left( 1 - \frac{m_e}{m_p} \right), \quad (\text{IX.79})$$

und die relative Korrektur für das Spektrum damit von der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-4}$ .

# Kapitel X

## Teilchen im elektromagnetischen Feld

kommt noch — siehe vorläufige Version auf der Homepage der Vorlesung

**X.1 Hamiltonoperator**

**X.2 Eichinvarianz**

**X.3 Aharonov-Bohm-Effekt**

**X.4 Elimination des Potentials, konstantes Magnetfeld**

**X.5 Zeeman-Effekt**

**X.6 Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen im Magnetfeld**

**X.7 Bewegung eines Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchens im Magnetfeld**

**X.8 Wasserstoffatom im Magnetfeld mit Spin**

**X.9 Wasserstoffatom im elektrischen Feld**

# Kapitel XI

## Kopplung von Drehimpulsen

Wir haben gesehen, daß sowohl der Bahndrehimpuls  $\vec{\mathbf{L}}$  als auch der Spin  $\vec{\mathbf{S}}$  Drehimpulsoperatoren sind. Diese haben wir bisher unabhängig voneinander behandelt. Es gibt in der Natur aber, z. B. im Wasserstoffatom, eine Wechselwirkung von  $\vec{\mathbf{L}}$  mit  $\vec{\mathbf{S}}$ . In einem System mit mehreren Beiträgen zum Drehimpuls sind diese Beiträge klarerweise nicht mehr einzeln erhalten, wenn eine Wechselwirkung zwischen ihnen besteht. Zur Beschreibung des Systems ist es dann zweckmäßig, den Gesamtdrehimpuls zu betrachten. Um dies in der Quantenmechanik zu beschreiben, ist es notwendig, die **Kopplung von Drehimpulsen** zu untersuchen, die oft auch als **Addition von Drehimpulsen** bezeichnet wird. Die Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin ist nur eine von vielen Anwendungen der Kopplung von Drehimpulsen in der Quantenmechanik, wir werden sie aber zur Motivation zunächst etwas genauer diskutieren. Wir werden dann die Kopplung von Drehimpulsen erst an diesem Beispiel durchführen und dann die Verallgemeinerung auf beliebige Drehimpulse betrachten.

### XI.1 Spin-Bahn Kopplung

Aus der relativistischen Behandlung des Elektrons, d. h. aus der Dirac-Gleichung, folgt eine Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin. Betrachtet man ein Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen im elektromagnetischen Potential der Form  $V(r) = e\phi(r)$ , so erhält man aus der Dirac-Gleichung in niedrigster Ordnung in  $v/c$  einen Beitrag zum Hamilton-Operator, den man als **Spin-Bahn-Kopplung** bezeichnet:

$$\mathbf{H}_{\text{LS}} = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V(r). \quad (\text{XI.1})$$

Dieser Term ist ein Beitrag zur Feinstruktur der Atome, siehe auch Kapitel XV. In diesem Term tritt das direkte Skalarprodukt

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{L}_k \otimes \mathbf{S}_k \quad (\text{XI.2})$$

auf, d. h.

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} f(r, \theta, \varphi) |\chi\rangle = \sum_k (\mathbf{L}_k f(r, \theta, \varphi)) (\mathbf{S}_k |\chi\rangle). \quad (\text{XI.3})$$

Der Ursprung der  $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$  Wechselwirkung kann folgendermaßen verstanden werden. Das Elektron bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$  im elektrischen Feld  $\vec{E} = -\nabla\phi = -\frac{\vec{x}}{r}\partial_r\phi$ . Im Ruhesystem des Elektrons gibt es daher ein Magnetfeld

$$\vec{B} = -\frac{1}{mc}\vec{p} \times \vec{E}, \quad (\text{XI.4})$$

das mit dem Spin eine Wechselwirkung hat der Form

$$-\frac{e}{mc}\vec{B} \cdot \vec{S} = -\frac{e}{mc}\frac{1}{mc}(\vec{p} \times \vec{x}) \cdot \vec{S} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \phi, \quad (\text{XI.5})$$

bzw. nach Ersetzung durch die quantenmechanischen Operatoren

$$\frac{e}{m^2c^2}\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} V. \quad (\text{XI.6})$$

Bis auf einen Faktor  $\frac{1}{2}$  ist das das oben angegebene Resultat. Dieser Faktor tritt zusätzlich auf als Folge der **Thomas-Präzession**: Die Bewegung des Elektrons um den Kern ist nicht geradlinig und der Elektron-Spin rotiert daher bzgl. des Laborsystems.

Es ist  $[\mathbf{L}_3, \mathbf{H}_{\text{SB}}] \neq 0$  und  $[\mathbf{S}_3, \mathbf{H}_{\text{SB}}] \neq 0$ , die 3-Komponenten von  $\vec{\mathbf{L}}$  und  $\vec{\mathbf{S}}$  sind also – wie erwartet – nicht separat erhalten. Die LS-Wechselwirkung läßt sich allgemein nicht exakt lösen, kann aber in Störungstheorie behandelt werden. Um den  $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$  Term zu behandeln, führt man den **Gesamtdrehimpuls**  $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$  ein, der auch für viele andere Probleme von Bedeutung ist. Der Gesamtdrehimpuls ist auch im Falle einer LS-Wechselwirkung erhalten, denn es gilt für seine Komponenten

$$[\mathbf{J}_i, \mathbf{H}_{\text{SB}}] = [\mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i, \mathbf{H}_{\text{SB}}] = 0. \quad (\text{XI.7})$$

## XI.2 Gesamtdrehimpuls

Wir werden das Problem der Kopplung zweier Drehimpulse zunächst am Beispiel eines Bahndrehimpulses mit gegebenem  $l$  und eines Spins  $\frac{1}{2}$  betrachten. Die Zustände des Systems liegen also im Produktraum  $\mathcal{H} = \mathcal{L}_2 \otimes \mathbb{C}^2$ . Die Operatoren  $\mathbf{L}_i$  und  $\mathbf{S}_j$  vertauschen miteinander,

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{S}_j] = 0, \quad (\text{XI.8})$$

da sie auf verschiedene Faktoren des Produktraums  $\mathcal{H}$  wirken.

Wir definieren den **Gesamtdrehimpuls**

$$\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{L}} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \vec{\mathbf{S}}. \quad (\text{XI.9})$$

Man erkennt leicht, daß aufgrund der Algebren des Bahndrehimpuls- und des Spinoperators auch dieser Operator die Drehimpulsalgebra erfüllt,

$$[\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \mathbf{J}_k. \quad (\text{XI.10})$$

Daher sind entsprechend unsere allgemeinen Betrachtungen über Drehimpulsoperatoren (siehe Kapitel VIII) die Eigenwerte von  $\vec{\mathbf{J}}^2$  gegeben durch  $j(j+1)\hbar^2$ , und die Eigenwerte von  $\mathbf{J}_3$  durch  $j_3\hbar$ . Dabei ist  $j$  ganz- oder halbzahlig und  $-j \leq j_3 \leq j$ , wobei die möglichen  $j_3$ -Werte um ganze Zahlen differieren.

Uns sind die Eigenzustände  $|\phi_{lm}\rangle$  zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$  bekannt, die in der Ortsraumdarstellung durch die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  gegeben sind. Wir haben ein gegebenes  $l$  und es gibt dann  $(2l+1)$  solche Zustände  $|\phi_{lm}\rangle$ , nämlich mit  $-l \leq m \leq l$ . Die Eigenzustände zu  $\vec{\mathbf{S}}^2$  und  $\mathbf{S}_3$  sind  $|\chi_s\rangle$  mit  $s = \pm\frac{1}{2}$  zum Spin  $\frac{1}{2}$ . Wir erhalten damit eine Produktbasis von Zuständen der Form  $|\phi_{lm}\rangle \otimes |\chi_s\rangle$  in  $\mathcal{H}$ . Es gibt offenbar  $2(2l+1)$  solche Produktzustände. Wir wollen nun Eigenzustände zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  finden. Diese werden im allgemeinen Linearkombinationen dieser Produktzustände sein.

Dazu sucht man zunächst den Zustand mit dem größtmöglichen  $j_3$ , das sog. **maximale Gewicht**. Dieses  $j_3$  ist aufgrund von  $\mathbf{J}_3 = \mathbf{L}_3 + \mathbf{S}_3$  durch die Summe der jeweils maximalen Werte von  $m$  und  $s_3$  gegeben, also in  $l + \frac{1}{2}$ . In den beiden Faktoren des Produktraums sind die zugehörigen Zustände gerade  $|\phi_u\rangle$  und  $|\chi_{\frac{1}{2}}\rangle$ . Daher ist das maximale Gewicht gegeben durch

$$|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle = |\phi_u\rangle |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle, \quad (\text{XI.11})$$

wobei wir hier die Notation  $|\psi_j^{j_3}\rangle$  verwenden. Wir haben hier in der Bezeichnung des Zustands schon verwendet, daß er Eigenzustand zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  mit Eigenwert  $j = l + \frac{1}{2}$  ist, was wir gleich herleiten werden. Wir haben also

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{J}}^2 |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle \\ \mathbf{J}_3 |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle &= j\hbar |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle \end{aligned} \quad (\text{XI.12})$$

mit  $j = l + \frac{1}{2}$ , wie wir jetzt beweisen wollen.

Es ist zunächst

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_3 |\phi_{lm}\rangle |\chi_s\rangle &= (\mathbf{L}_3 + \mathbf{S}_3) |\phi_{lm}\rangle |\chi_s\rangle \\ &= m\hbar |\phi_{lm}\rangle |\chi_s\rangle + |\phi_{lm}\rangle s\hbar |\chi_s\rangle \\ &= (m+s)\hbar |\phi_{lm}\rangle |\chi_s\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XI.13})$$

Weiter hatten wir allgemein für die Leiteroperatoren zum Drehimpuls gefunden

$$\mathbf{J}_{\pm} |\psi_j^{j_3}\rangle = \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3 \pm 1)} \hbar |\psi_j^{j_3 \pm 1}\rangle \quad (\text{XI.14})$$

und

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \mathbf{J}_- \mathbf{J}_+ + \mathbf{J}_3 (\mathbf{J}_3 + \hbar \mathbf{1}). \quad (\text{XI.15})$$

Für das maximale Gewicht ist aber

$$\mathbf{J}_+ |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle = (\mathbf{L}_+ |\phi_u\rangle) |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + |\phi_u\rangle (\mathbf{S}_+ |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle) = 0, \quad (\text{XI.16})$$

so daß

$$\vec{\mathbf{J}}^2 |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle = \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) \hbar^2 |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle. \quad (\text{XI.17})$$

Damit haben wir die Relationen (XI.12) hergeleitet.  $\square$

Aus dem Zustand maximalen Gewichts kann man durch Anwendung des Absteigeoperators  $\mathbf{J}_- = \mathbf{L}_- + \mathbf{S}_-$  weitere Zustände mit demselben Gesamtdrehimpuls  $j = l + \frac{1}{2}$  aber kleineren  $j_3$ -Werten gewinnen. Es gibt dann (entsprechend unseren allgemeinen Überlegungen zu

Drehimpulsen in Kap. VIII)  $2j + 1 = 2(l + \frac{1}{2}) + 1$  Stück Zustände mit demselben  $j$  und verschiedenen  $j_3$ ,

$$|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{j_3}\rangle \quad \text{mit} \quad -l - \frac{1}{2} \leq j_3 \leq l + \frac{1}{2}. \quad (\text{XI.18})$$

Wenden wir  $\mathbf{J}_-$  auf den Zustand maximalen Gewichts an, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_- |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}}\rangle &= \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{3}{2}\right) - \left(l + \frac{1}{2}\right) \left(l - \frac{1}{2}\right)} \hbar |\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle \\ &= (\mathbf{L}_- |\phi_u\rangle) |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + |\phi_u\rangle (\mathbf{S}_- |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle) \\ &= \sqrt{l(l+1) - l(l-1)} \hbar |\phi_{l,l-1}\rangle |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + |\phi_u\rangle \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\right)} \hbar |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XI.19})$$

Die erste Zeile folgt aus (VIII.43). In der zweiten Zeile wird dagegen  $\mathbf{J}_- = \mathbf{L}_- + \mathbf{S}_-$  sowie (XI.11) benutzt, und die bekannte Wirkung der Operatoren auf die Faktoren des Produkts wird dann in der dritten Zeile angewandt. Die rechten Seiten der ersten und dritten Zeile ergeben

$$|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left[ \sqrt{2l} |\phi_{l,l-1}\rangle |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + |\phi_u\rangle |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \right]. \quad (\text{XI.20})$$

Man kann nun leicht erkennen, daß folgender Zustand zu  $|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle$  orthogonal ist:

$$|\psi_{l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \left[ -|\phi_{l,l-1}\rangle |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle + \sqrt{2l} |\phi_u\rangle |\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \right]. \quad (\text{XI.21})$$

Durch die Orthogonalität zu  $|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle$  allein ist dieser Zustand nur bis auf eine Phase bestimmt, die Wahl der Phase ist aber im allgemeinen Verfahren zur Kopplung von Drehimpulsen standardisiert. Man verifiziert, daß

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{J}}^2 |\psi_{l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle &= \left(l - \frac{1}{2}\right) \left(l + \frac{1}{2}\right) \hbar^2 |\psi_{l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle \\ \mathbf{J}_3 |\psi_{l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle &= \left(l - \frac{1}{2}\right) \hbar |\psi_{l-\frac{1}{2}}^{l-\frac{1}{2}}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{XI.22})$$

d. h. dieser Zustand hat  $j = l - \frac{1}{2}$  und  $j_3 = l - \frac{1}{2}$ , was die von uns gewählte Bezeichnung rechtfertigt.

Wir können nun wieder aus dem Zustand durch Anwendung von  $\mathbf{J}_-$  weitere Zustände mit demselben  $j = l - \frac{1}{2}$  aber niedrigeren Werten von  $j_3$  erhalten. Davon gibt es  $2(l - \frac{1}{2}) + 1$  Stück, nämlich

$$|\psi_{l-\frac{1}{2}}^{j_3}\rangle \quad \text{mit} \quad -(l - \frac{1}{2}) \leq j_3 \leq l + \frac{1}{2}. \quad (\text{XI.23})$$

Diese Zustände sind zu den  $|\psi_{l+\frac{1}{2}}^{j_3}\rangle$  orthogonal, da sie einen anderen Eigenwert zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  haben.

Insgesamt haben wir also  $[2(l + \frac{1}{2}) + 1] + [2(l - \frac{1}{2}) + 1] = 2(2l + 1)$  Eigenzustände mit unterschiedlichen Eigenwerten zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  gefunden. Dies war aber auch gerade die Anzahl der Produktzustände  $|\phi_{lm}\rangle \otimes |\chi_s\rangle$ , mit denen wir begonnen hatten. Demzufolge kann es keine weiteren linear unabhängigen Zustände geben.

Die beiden Serien von Eigenzuständen  $|\psi_j^{j_3}\rangle$  zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$  – eine mit  $j = l + \frac{1}{2}$  und eine mit  $j = l - \frac{1}{2}$  – sind also **Multipletts** zu diesen Werten des Gesamtdrehimpulses. Man schreibt diese Zustände oft als

$$|j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle, \quad (\text{XI.24})$$

denn es werden hier Zustände mit Drehimpuls  $l$  bzw.  $\frac{1}{2}$  zu Zuständen mit Drehimpulsquantenzahl  $j$  und magnetischer Quantenzahl  $j_3$  gekoppelt. Für diese Zustände findet man die Relationen

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{J}}^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle \\ \vec{\mathbf{L}}^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle \\ \vec{\mathbf{S}}^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle \\ \mathbf{J}_3 |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle &= j_3\hbar |j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XI.25})$$

Natürlich sind alle Zustände  $|j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle$  darstellbar als Superpositionen von Produktzuständen  $|\phi_{lm}\rangle \otimes |\chi_s\rangle$  (wie z. B. in (XI.20), (XI.21)). Die entsprechende Entwicklung in die Produktzustände schreibt man als

$$|j, j_3; l, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{m,s} \langle l, \frac{1}{2}; m, s | j, j_3 \rangle |\phi_{lm}\rangle |\chi_s\rangle. \quad (\text{XI.26})$$

Die hier auftretenden Koeffizienten  $\langle l, \frac{1}{2}; m, s | j, j_3 \rangle$  sind die **Clebsch-Gordan-Koeffizienten** für die Kopplung der Drehimpulse  $l$  und  $\frac{1}{2}$ . Man findet, daß

$$\langle l, \frac{1}{2}; m, s | j, j_3 \rangle \neq 0 \quad \text{nur für} \quad m + s = j_3, \quad (\text{XI.27})$$

so daß in diesem Fall, in dem  $s$  nur die beiden Werte  $\pm\frac{1}{2}$  annehmen kann, höchstens jeweils zwei Terme in der Summe (XI.26) von Null verschieden sind.

### XI.3 Kopplung allgemeiner Drehimpulse

Nach der Untersuchung eines sehr wichtigen Spezialfalls wollen wir nun noch allgemein das Verfahren für die Kopplung beliebiger Drehimpulse diskutieren.

Wir betrachten zwei Drehimpulsoperatoren  $\vec{\mathbf{J}}_1$  und  $\vec{\mathbf{J}}_2$ . Die Eigenzustände zu  $\vec{\mathbf{J}}_1^2$  und  $(\mathbf{J}_1)_3$  bzw.  $\vec{\mathbf{J}}_2^2$  und  $(\mathbf{J}_2)_3$  seien  $|\psi_{j_1}^{m_1}\rangle$  bzw.  $|\psi_{j_2}^{m_2}\rangle$ . Daraus kann man eine Basis von Produktzuständen  $|\psi_{j_1}^{m_1}\rangle |\psi_{j_2}^{m_2}\rangle$  erhalten.

Der Gesamtdrehimpulsoperator ist  $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{J}}_1 + \vec{\mathbf{J}}_2$ , und wir suchen Eigenzustände  $|\psi_j^M\rangle$  zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\mathbf{J}_3$ . Dies entspricht – in Verallgemeinerung des oben diskutierten Verfahrens – der Zerlegung des Produktraums in eine direkte Summe von Multipletts zu verschiedenen Gesamtdrehimpulsen. Diese Zerlegung hat die Form

$$\mathcal{H}(j_1, j_2) := \mathcal{H}(j_1) \otimes \mathcal{H}(j_2) = \mathcal{H}(j_1 + j_2) \oplus \mathcal{H}(j_1 + j_2 - 1) \oplus \cdots \oplus \mathcal{H}(|j_1 - j_2|). \quad (\text{XI.28})$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß die Summe der Dimensionen der hier auftretenden Multipletts gerade mit der Dimension  $(2j_1 + 1) \cdot (2j_2 + 1)$  der Produktbasis übereinstimmt. Das Verfahren der Zerlegung des Produktraums in Multipletts zu verschiedenen  $J$  bezeichnet man als die **Ausreduktion der Produktdarstellung**, da die beiden Faktoren des Produktraums  $\mathcal{H}(j_1, j_2)$  jeweils Darstellungen der Drehgruppe sind.

Um diese Zerlegung durchzuführen, suchen wir zunächst wieder den Zustand maximalen Gewichts  $|\psi_J^J\rangle$  mit

$$\vec{\mathbf{J}}^2 |\psi_J^J\rangle = J(J+1)\hbar^2 |\psi_J^J\rangle \quad \text{und} \quad J = j_1 + j_2. \quad (\text{XI.29})$$

Dieser hat dann  $M = J = j_1 + j_2$ . Aus diesem Zustand erhalten wir durch sukzessive Anwendung des Operators  $\mathbf{J}_- = (\mathbf{J}_1)_- + (\mathbf{J}_2)_-$  weitere Zustände mit demselben  $J$  aber niedrigerem  $M$ , nämlich  $2J+1$  Stück. Mit diesen Zuständen ist das Multiplett  $\mathcal{H}(j_1 + j_2)$  ausgeschöpft. Wir entfernen dann den Unterraum dieser Zustände aus dem Produktraum. Anders ausgedrückt, betrachten wir im nächsten Schritt nur noch Zustände im Produktraum  $\mathcal{H}(j_1, j_2)$  minus der linearen Hülle der Zustände im Multiplett  $\mathcal{H}(j_1 + j_2)$ . In diesem verbleibenden Raum gibt es wieder einen Zustand maximalen Gewichts, der dann  $J = j_1 + j_2 - 1$  hat. Von nun an iteriert man die Prozedur, indem man wieder durch  $\mathbf{J}_-$  alle weiteren Zustände mit diesem  $J$  erhält und deren lineare Hülle aus dem Raum entfernt. Dann gibt es im Rest wieder einen Zustand maximalen Gewichts usw. Dies führt man bis zur vollständigen Ausreduktion durch.

Man konstruiert auf diese Weise Eigenzustände zum Gesamtdrehimpuls der Form

$$|\psi_J^M\rangle \quad \text{mit} \quad |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (\text{XI.30})$$

Diese Zustände kann man in die ursprüngliche Produktbasis

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle := |\psi_{j_1}^{m_1}\rangle |\psi_{j_2}^{m_2}\rangle \quad (\text{XI.31})$$

entwickeln,

$$|\psi_J^M\rangle = |J, M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle. \quad (\text{XI.32})$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 | J, M\rangle$  sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Kopplung der Drehimpulse  $j_1$  und  $j_2$ . Allgemein kann man zeigen, daß die Clebsch-Gordan-Koeffizienten Wurzeln rationaler Zahlen sind. Sie sind in der Literatur bestens tabelliert. Bei ihrer Verwendung ist jedoch genau auf die ebenfalls in der Literatur beschriebenen Phasenkonventionen zu achten.

## Kapitel XII

# Zeitabhängige Störungstheorie

Bisher hatten wir in der Störungstheorie zeitunabhängige Störungen behandelt. Dabei wurden näherungsweise die stationären Zustände eines Hamiltonoperators berechnet, der sich aus einem lösbaaren Problem und einer kleinen Störung zusammensetzte. Im folgenden wollen wir uns mit dem Fall einer zeitabhängigen Störung befassen, die zu einem bestimmten Zeitpunkt eingeschaltet wird. Dies kann z. B. eine externe Kraft oder ein elektromagnetisches Feld sein, das eingeschaltet wird. Dies hat offensichtlich viele Anwendungen für atomare Zustände in zeitlich veränderlichen elektromagnetischen Feldern.

Wir nehmen an, daß wir die Lösung des ungestörten Problems, beschrieben durch den Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_0$ , kennen. Wir haben also bekannte stationäre Zustände  $|\varphi_n\rangle$ , die wir orthonormiert wählen, mit

$$\mathbf{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle, \quad (\text{XII.1})$$

und wir werden zunächst (der Einfachheit halber) annehmen, daß das Spektrum von  $\mathbf{H}_0$  diskret und nicht entartet ist. Die zeitabhängige Störung  $\mathbf{W}(t)$  soll zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingeschaltet werden, d. h. das System wird beschrieben durch

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}(t) \quad (\text{XII.2})$$

mit

$$\mathbf{W}(t) = 0 \quad \text{für } t < 0. \quad (\text{XII.3})$$

Im allgemeinen wird die Schrödingergleichung für  $\mathbf{H}$  nicht exakt zu lösen sein, so daß man für in einem geeigneten Sinne hinreichend kleine  $\mathbf{W}(t)$  als Näherungsmethode die Störungstheorie anwendet. Wir nehmen also an, daß die Störung  $\mathbf{W}(t)$  klein ist und führen im folgenden wieder einen Buchhaltungsparameter  $\lambda$  als Koeffizienten von  $\mathbf{W}$  ein. Wir nehmen an, daß die Lösung analytisch von  $\lambda$  abhängt und entwickeln in diesem Parameter. Im Resultat, das wir hier nur bis zur ersten Ordnung in der Störung untersuchen wollen, können wir dann  $\lambda = 1$  setzen.

Das System befinde sich zum Zeitpunkt  $t < 0$  im stationären Zustand  $|\varphi_i\rangle$ . Bei Einschalten der Störung ändert sich die Zeitentwicklung des Systems, so daß  $|\varphi_i\rangle$  für  $t > 0$  i. a. kein Eigenzustand von  $\mathbf{H}(t)$  sein wird. Wir interessieren uns nun für die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, das System bei einer Messung nach einer Zeit  $t$  in einem anderen stationären Zustand  $|\varphi_f\rangle$  von  $\mathbf{H}_0$  zu finden.

Von  $t = 0$  bis  $t$  gilt für den Zustand  $|\psi(t)\rangle$  des Systems die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (\text{XII.4})$$

mit  $|\psi(t=0)\rangle = |\varphi_i\rangle$ . Die gesuchte Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in den Zustand  $|\varphi_f\rangle$  ist also<sup>1</sup>

$$P_{fi}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2. \quad (\text{XII.5})$$

## XII.1 Formalismus 1. Ordnung

Wir können die Lösung  $|\psi(t)\rangle$  in das vollständige System von Eigenzuständen von  $\mathbf{H}_0$  entwickeln,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \tilde{c}_n(t) |\varphi_n\rangle \quad (\text{XII.6})$$

mit  $\tilde{c}_n(t) = \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle$ . Es ist günstig, nun Koeffizienten  $c_n(t)$  zu definieren durch

$$\tilde{c}_n(t) = c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{XII.7})$$

Das hat den Vorteil, daß  $c_n(t) = c_n(0)$  im Falle verschwindender Störung,  $\mathbf{W} = 0$ . Wir erhalten mit diesen  $c_n(t)$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle. \quad (\text{XII.8})$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= \sum_n \left[ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) \right) + c_n(t) E_n \right] e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle \\ &= \sum_n [E_n + \lambda \mathbf{W}(t)] c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle, \end{aligned} \quad (\text{XII.9})$$

wobei die erste Zeile durch Differentiation aus (XII.8) resultiert und die zweite Zeile die rechte Seite der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist. Es heben sich Terme weg, so daß verbleibt

$$\sum_n \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle = \sum_n \lambda \mathbf{W}(t) c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle. \quad (\text{XII.10})$$

Bei  $t = 0$  haben wir die Anfangsbedingung  $c_n(0) = \delta_{ni}$ , da wir  $|\varphi_i\rangle$  als Ausgangszustand des Systems annehmen wollten. Für den Fall  $\lambda = 0$ , d. h. falls wir keine Störung haben, werden die Koeffizienten  $c_n$  ihre Anfangswerte behalten,  $c_n(t) = \delta_{ni}$ . Mit Störung erwarten wir, daß die Koeffizienten analytisch mit den ungestörten Koeffizienten zusammenhängen, so daß wir sie als Potenzreihe in  $\lambda$  schreiben können,

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \dots = \sum_{r=0}^{\infty} \lambda^r c_n^{(r)}(t). \quad (\text{XII.11})$$

Setzen wir dies in (XII.10) ein, so finden wir durch Koeffizientenvergleich der Terme mit  $\lambda^0$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n^{(0)}(t) = 0. \quad (\text{XII.12})$$

Dies bestätigt unsere Erwartung, daß die Koeffizienten  $c_n(t)$  ohne Störung ihre Anfangswerte beibehalten, nämlich

$$c_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}. \quad (\text{XII.13})$$

<sup>1</sup>Die Indizes  $i$  und  $f$  stehen für 'initial' und 'final', bezeichnen also Anfangs- bzw. Endzustand.

In erster Ordnung in  $\lambda$  finden wir durch Koeffizientenvergleich

$$\begin{aligned} \sum_n \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_n^{(1)}(t) \right] e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle &= \sum_n \mathbf{W}(t) c_n^{(0)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle \\ &= \mathbf{W}(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle, \end{aligned} \quad (\text{XII.14})$$

wobei wir in der zweiten Zeile (XII.13) benutzt haben. Projizieren wir dies von links auf  $\langle\varphi_f|$ , so ergibt sich

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_f^{(1)}(t) \right] e^{-iE_f t/\hbar} = \langle\varphi_f| \mathbf{W}(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle, \quad (\text{XII.15})$$

was wir auch schreiben können als

$$\frac{\partial}{\partial t} c_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_f| e^{+iE_f t/\hbar} \mathbf{W}(t) e^{-iE_i t/\hbar} |\varphi_i\rangle. \quad (\text{XII.16})$$

Diese Differentialgleichung kann man einfach aufintegrieren,

$$\begin{aligned} c_f^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle\varphi_f| e^{iE_f t'/\hbar} \mathbf{W}(t') e^{-iE_i t'/\hbar} |\varphi_i\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(E_f - E_i)t'/\hbar} \langle\varphi_f| \mathbf{W}(t') |\varphi_i\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XII.17})$$

Das hier in der ersten Zeile auftretende Matrixelement kann wegen (XII.1) auch aufgefaßt werden als Matrixelement des Operators

$$\mathbf{W}_I(t') = e^{i\mathbf{H}_0 t'/\hbar} \mathbf{W}(t') e^{-i\mathbf{H}_0 t'/\hbar}, \quad (\text{XII.18})$$

den man als die Darstellung von  $\mathbf{W}$  im **Wechselwirkungsbild** bezeichnet. Wir definieren die **Bohr-Frequenz**

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad (\text{XII.19})$$

und erhalten damit

$$c_f^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} \langle\varphi_f| \mathbf{W}(t') |\varphi_i\rangle. \quad (\text{XII.20})$$

Schreiben wir noch für das Matrixelement

$$W_{fi}(t') = \langle\varphi_f| \mathbf{W}(t') |\varphi_i\rangle, \quad (\text{XII.21})$$

so erhalten wir die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit in der Form

$$P_{fi}(t) = \left| c_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} W_{fi}(t') \right|^2. \quad (\text{XII.22})$$

## XII.2 Konstante Störung

Als einfaches und wichtiges Beispiel betrachten wir eine Störung, die bei  $t = 0$  angeschaltet wird<sup>2</sup> und dann zeitlich konstant ist,

$$\mathbf{W}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ \mathbf{W} & \text{für } t > 0 \end{cases}. \quad (\text{XII.23})$$

Dabei kann  $\mathbf{W}$  irgendein selbstadjungierter Operator sein, der zeitlich konstant ist.

Man kann das Integral in (XII.22) für diesen Fall leicht ausführen und findet

$$\begin{aligned} P_{fi}(t) &= \left| \frac{e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} - 1}{E_f - E_i} \langle \varphi_f | \mathbf{W} | \varphi_i \rangle \right|^2 \\ &= \left( \frac{\sin \frac{(E_f - E_i)t}{2\hbar}}{\frac{(E_f - E_i)}{2}} \right)^2 |\langle \varphi_f | \mathbf{W} | \varphi_i \rangle|^2. \end{aligned} \quad (\text{XII.24})$$

Betrachtet man  $P_{fi}$  als Funktion von  $E_f$  so findet man, daß diese Funktion stark um  $E_f = E_i$  konzentriert ist.

### Abbildung

Der Peak der Funktion hat die Höhe  $|W_{fi}|^2 t^2 / (4\hbar^2) \sim t^2$  und die Breite  $\Delta(E_f - E_i) \sim 1/t$ . Dies zeigt den Resonanzcharakter der Übergangswahrscheinlichkeit: sie ist groß für  $E_f \simeq E_i$ . Bei kleinen  $t$  wächst  $P_{fi}$  zunächst für alle  $E_f$  proportional zu  $t^2$ . Für große  $t$  ist  $P_{fi}$  am größten für Werte von  $E_f$ , die innerhalb des Peak liegen.

Die Breite der Verteilung der möglichen Energiedifferenzen beim Übergang sinkt mit zunehmendem  $t$ . Bei gegebenem  $t$  ist sie durch die Breite des Peak gegeben. Daraus ergibt sich eine **Energie-Zeit-Unschärfe**

$$\Delta E \Delta t \geq 2\pi\hbar, \quad (\text{XII.25})$$

wobei  $\Delta E$  die Breite der Energieverteilung und  $\Delta t$  die Dauer der Störung bezeichnen. Man beachte, daß diese Unschärferelation von grundsätzlich anderer Art ist als diejenigen, die wir bisher kennengelernt hatten. Letztere beruhen allesamt auf dem Nicht-Kommutieren der entsprechenden Operatoren. Die Zeit ist aber in der nicht-relativistischen Quantenmechanik kein Operator.

Wir betrachten nun die Möglichkeiten, daß die Energie  $E_f$  des Zustands  $|\varphi_f\rangle$  diskret ist oder in einem Kontinuum liegt.

- Diskrete Niveaus

Handelt es sich bei  $E_i$  und  $E_f$  um diskrete Niveaus und ist  $E_f \neq E_i$ , so oszilliert  $P_{fi}$  mit der Periode  $2\pi\hbar/|E_f - E_i|$ . Ist  $E_f = E_i$ , so finden wir  $P_{fi} \sim t^2$ .

<sup>2</sup>Realistischer ist ein weniger plötzliches Anschalten  $e^{\eta t}\mathbf{W}$  und die Betrachtung des Grenzwerts  $\eta \rightarrow 0$  am Ende der Rechnung. Dies bezeichnet man als adiabatisches Anschalten der Störung.

- Kontinuum

Falls  $E_f$  in einem Kontinuum oder in sehr eng beieinander liegenden Zuständen liegt, so ist oft die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in eine Gruppe von solchen Zuständen mit Energien um  $E_f$  interessant. Dies ist etwa bei radioaktiven Zerfällen, Streuprozessen oder bei optischen Übergängen von Atomen relevant.

Wir bezeichnen die Anzahldichte der Zustände pro Energie in der Nähe von  $E_f$  mit  $\rho(E_f)$ . Um die Übergangswahrscheinlichkeit in die Gruppe von Zuständen um  $E_f$  zu finden, integriert man dann über  $E_f$  mit der Dichte  $\rho(E_f)$ . Für große  $t$  ist der  $\sin^2$ -Faktor in (XII.24) eine Darstellung der Delta-Funktion, genauer ist

$$\left( \frac{\sin \frac{(E_f - E_i)t}{2\hbar}}{\frac{(E_f - E_i)}{2}} \right)^2 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi t \delta \left( \frac{E_f - E_i}{\hbar} \right). \quad (\text{XII.26})$$

Ein Beitrag zu  $P_{fi}$  ergibt sich daher nur, wenn die betrachtete Gruppe von Zuständen innerhalb des Peak liegt. Dann ist

$$\begin{aligned} \sum_{f \text{ in Gruppe}} P_{fi} &= \int_{\text{Peak}} dE_f \rho(E_f) \left( \frac{\sin \frac{(E_f - E_i)t}{2\hbar}}{\frac{(E_f - E_i)}{2}} \right)^2 |W_{fi}|^2 \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} t |W_{fi}|^2 \rho(E_f)|_{E_f=E_i}. \end{aligned} \quad (\text{XII.27})$$

Nehmen wir nun an, daß das Matricelement  $W_{fi}$  nicht stark von  $E_f$  abhängt, so erhalten wir **Fermis Goldene Regel**

$$\sum_{f \text{ in Gruppe}} P_{fi}(t) = \Gamma t \quad (\text{XII.28})$$

mit

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_f | \mathbf{W} | \varphi_i \rangle|^2 \rho(E_f)|_{E_f=E_i}. \quad (\text{XII.29})$$

Natürlich bleibt hier und in allen oben diskutierten Fällen die tatsächliche Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{fi} \leq 1$ . Obige Formeln können daher nicht bis zu beliebig großen  $t$  gelten. Wird die Wahrscheinlichkeit sehr groß, ist die Behandlung der Störung in 1. Ordnung keine gute Näherung mehr und höhere Ordnungen werden ebenfalls groß.

## XII.3 Harmonische Störung

Untersuchen wir nun eine **harmonische Störung**, bei der die Zeitabhängigkeit von der Form

$$\mathbf{W}(t) = \theta(t) \left[ \widetilde{\mathbf{W}}(\omega) e^{-i\omega t} + \widetilde{\mathbf{W}}(\omega) * e^{i\omega t} \right] \quad (\text{XII.30})$$

ist. Im folgenden wollen wir den etwas einfacheren Fall

$$\mathbf{W}(t) = \theta(t) W(\omega) (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \quad (\text{XII.31})$$

mit reellem  $W(\omega)$  betrachten. Ist zum Beispiel  $W(\omega) = \text{const.}$ , so ist diese Störung von der Form eines Kosinus.

Wie wir sehen werden, ist es hier günstig, die Beiträge der beiden Terme in (XII.31) zunächst separat zu behandeln. Aus dem Beitrag mit  $e^{-i\omega t}$  erhalten wir

$$\begin{aligned} c_{f-}^{(1)}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \varphi_f | e^{iE_f t'/\hbar} \mathbf{W}(\omega) e^{-i\omega t'} e^{-iE_i t'/\hbar} | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{e^{i(E_f - E_i - \hbar\omega)t/\hbar} - 1}{E_f - E_i - \hbar\omega} \langle \varphi_f | \mathbf{W}(\omega) | \varphi_i \rangle, \end{aligned} \quad (\text{XII.32})$$

während der Beitrag mit  $e^{+i\omega t}$  ergibt

$$c_{f+}^{(1)}(t) = -\frac{e^{i(E_f - E_i + \hbar\omega)t/\hbar} - 1}{E_f - E_i + \hbar\omega} \langle \varphi_f | \mathbf{W}(\omega) | \varphi_i \rangle. \quad (\text{XII.33})$$

Wir erkennen, daß aufgrund der Energienenner  $c_{f-}^{(1)}$  nur groß ist bei  $E_f - E_i \simeq \hbar\omega$ , während  $c_{f+}^{(1)}$  nur bei  $E_f - E_i \simeq -\hbar\omega$  groß ist. Für  $\omega > 0$  tritt also beim Quadrieren der Summe  $c_{f-}^{(1)} + c_{f+}^{(1)}$  keine Interferenz auf, d. h. die Interferenzterme mitteln sich bei größerem  $t$  heraus. Eine analoge Rechnung wie oben durchgeführt ergibt dann

$$P_{fi} = t \frac{2\pi}{\hbar} [\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) + \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)] \langle \varphi_f | \mathbf{W}(\omega) | \varphi_i \rangle. \quad (\text{XII.34})$$

Wir erkennen, daß der  $e^{-i\omega t}$ -Term in der Störung der Absorption von Energie entspricht, da er zu einer Delta-Funktion führt mit

$$E_f - E_i = \hbar\omega > 0. \quad (\text{XII.35})$$

Der Term in der Störung mit  $e^{+i\omega t}$  entspricht dagegen einer Emission von Energie, denn hier ist

$$E_f - E_i = -\hbar\omega < 0. \quad (\text{XII.36})$$

## XII.4 Dipolübergänge im Wasserstoffatom

Eine von vielen(!) wichtigen Anwendungen der zeitabhängigen Störungstheorie ist die Untersuchung von **Dipolübergängen** in atomaren Systemen. Wir betrachten hier das Wasserstoffatom.

Eine auf das Atom treffende ebene elektromagnetische Welle ist in Coulomb-Eichung beschrieben durch das Vektorpotential

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \int d\omega \vec{A}_0(\omega) \left( e^{i(\vec{k}_\omega \cdot \vec{x} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k}_\omega \cdot \vec{x} - \omega t)} \right) \quad (\text{XII.37})$$

und das skalare Potential  $\phi(\vec{x}, t) = 0$ . Dabei ist  $\vec{A}_0(\omega)$  der Polarisationsvektor der Welle. Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit im Atom in erster Ordnung in  $\vec{A}$  bestimmen.

Für Atome kann man im Bereich des sichtbaren Lichts die **Langwellennäherung**

$$\vec{k}_\omega \cdot \vec{x} \ll 1 \quad (\text{XII.38})$$

verwenden. Nach einigen Schritten der Rechnung (siehe Übungen) kann man die Störung ausdrücken als

$$\mathbf{W}(t) = \frac{i}{\hbar c} \int d\omega e^{-i\omega t} [\vec{\mathbf{d}}, \mathbf{H}_0] \vec{A}_0(\omega), \quad (\text{XII.39})$$

wobei  $\vec{\mathbf{d}}$  der Dipoloperator ist, in Ortsdarstellung  $\vec{\mathbf{d}} = -e\vec{x}$ .

Aufgrund der Form der Störung kann man dann folgende **Auswahlregeln** für elektrische Dipolübergänge, sog. **E1-Übergänge**, im Atom herleiten (wie in den Übungen für den Grundzustand behandelt wird): Dipolübergänge sind nur möglich zwischen Zuständen, deren Bahndrehimpulsquantenzahlen sich um  $\pm 1$  unterscheiden,

$$l_f = l_i \pm 1 \quad (\text{XII.40})$$

und deren magnetische Quantenzahlen sich verhalten wie

$$\begin{array}{ll} m_f = m_i & \text{für Polarisation in } z\text{-Richtung} \\ \text{oder } m_f = m_i \pm 1 & \text{für Polarisation in } x,y\text{-Richtung.} \end{array} \quad (\text{XII.41})$$

Zusammengefaßt sind Dipolübergänge nur möglich mit

$$\begin{aligned} \Delta l &= l_f - l_i = \pm 1 \\ \Delta m &= m_f - m_i = -1, 0, 1. \end{aligned} \quad (\text{XII.42})$$

# Kapitel XIII

## Mehrteilchensysteme

### XIII.1 Identische Teilchen

Bei zwei **unterscheidbaren** Teilchen  $A$  und  $B$  mit den Einteilchen-Hilberträumen  $\mathcal{H}_A$  und  $\mathcal{H}_B$  liegt der Zweiteilchenzustand im Tensorprodukt  $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ , mit einer Basis von Produktzuständen  $|\varphi_n^{(A)}\rangle \otimes |\varphi_m^{(B)}\rangle$ . Die Verallgemeinerung auf mehrere unterscheidbare Teilchen ist offensichtlich einfach.

In der klassischen Physik sind Teilchen immer unterscheidbar, da ihre Trajektorien  $\vec{x}^{(A)}$  und  $\vec{x}^{(B)}$  genau verfolgt werden können (jedenfalls im Prinzip – in der Praxis kann das natürlich schwierig sein kann). In der Quantenmechanik ist dies aber nicht möglich! So ist z. B. der Ort eines Teilchens nicht bestimmt, bis eine Messung des Ortes durchgeführt wird. Und wenn man eine solche Messung etwa an einem System mehrerer Elektronen durchführt, kann man nicht feststellen, welches der Elektronen man am gegebenen Ort gemessen hat. Daher müssen **identische** Teilchen, d. h. **ununterscheidbare** Teilchen, in der Quantenmechanik anders behandelt werden als in der klassischen Mechanik.

Offenbar sind Eigenzustände des Hamiltonoperators, die durch Vertauschung zweier identischer Teilchen auseinander hervorgehen, nicht unterscheidbar. Insbesondere haben sie dieselbe Energie. Dies bezeichnet man als **Austauschentartung**.

Allgemeiner hat ein System von  $n$  identischen Teilchen eine zusätzliche Symmetrie, nämlich die **Permutationen** dieser  $n$  Teilchen. Die entsprechende Symmetriegruppe ist die **symmetrische Gruppe**, d. h. die Gruppe aller Permutationen dieser Teilchen. Die Aussage, daß Teilchen identisch sind, ist daher äquivalent zur Aussage, daß ihre Permutationen mit dem Hamiltonoperator vertauschen. (Genauer gesagt betrachtet man hierbei die Darstellung der Permutationen auf dem Hilbertraum und das Vertauschen der zugehörigen Operatoren mit dem Hamiltonoperator. Wir diskutieren die Darstellung der Permutationen in Abschnitt XIII.5.)

### XIII.2 Spin-Statistik-Theorem, Pauli-Prinzip

Wenn  $\mathcal{H}_1$  der Hilbertraum für ein Teilchen ist, so liegen die Zustände mehrerer identischer solcher Teilchen im Produktraum  $\mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1$ . In vier-dimensionalen Quantenfeldtheorien kann man unter sehr allgemeinen Voraussetzungen das **Spin-Statistik-Theorem** herleiten<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup>Dies läßt sich im Rahmen der nicht-relativistischen Quantenmechanik nicht herleiten.

Mehrere identische Teilchen mit

- halbzahligem Spin ( $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ) werden durch Zustände in einem **antisymmetrischen** Produktraum

$$\mathcal{H}_{\text{antisym}} = \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1|_{\text{antisym}} \quad (\text{XIII.1})$$

beschrieben. Man nennt Teilchen mit halbzahligem Spin **Fermionen**. Sie genügen damit der **Fermi-Dirac-Statistik**.

- ganzzahligem Spin ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) werden durch Zustände in einem **symmetrischen** Produktraum

$$\mathcal{H}_{\text{sym}} = \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1|_{\text{sym}} \quad (\text{XIII.2})$$

beschrieben. Man nennt Teilchen mit ganzzahligem Spin **Bosonen**. Sie genügen damit der **Bose-Einstein-Statistik**.

Das Theorem hat folgende unmittelbare Konsequenz: Die Wellenfunktionen (inklusive Spinanteil<sup>2</sup>) von identischen Teilchen mit

- halbzahligem Spin sind *antisymmetrisch* unter Vertauschung von zwei Teilchen,
- ganzzahligem Spin sind *symmetrisch* unter Vertauschung von zwei Teilchen.

Die Antisymmetrie der Wellenfunktion bei halbzahligen Spins bezeichnet man als **Pauli-Prinzip**. Man spricht hier auch vom **Ausschlussprinzip**, da in diesem Fall offenbar zwei identische Teilchen nicht im selben Quantenzustand sein können: durch die Antisymmetrie unter Vertauschung der beiden Teilchen wäre dann nämlich die Wellenfunktion gleich Null.

Das hier über die Symmetrie der Wellenfunktion gesagte kann man auch allgemeiner für das Verhalten von Wellenfunktionen unter beliebigen Permutationen der Teilchen formulieren, wie wir in Kapitel XIII.5 diskutieren werden. Da aber jede Permutation als Folge von Transpositionen geschrieben werden kann, sind diese verschiedenen Formulierungen äquivalent.

### XIII.3 2 Spin- $\frac{1}{2}$ Zustände

Wir betrachten als einfachstes Beispiel zunächst zwei identische Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  und vernachlässigen die Bewegungsfreiheitsgrade, d. h. wir haben nur zwei Spinfreiheitsgrade. Der Hilbertraum für ein Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen ist

$$\mathcal{H}_1 = \mathbb{C}^2 \quad \text{mit Basis } |+\rangle, |-\rangle. \quad (\text{XIII.3})$$

(Statt  $|+\rangle, |-\rangle$  schreibt man auch häufig  $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ .) Der Produktraum ist dann

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \quad (\text{XIII.4})$$

mit der Produktbasis

$$\begin{aligned} |++\rangle &= |+\rangle \otimes |+\rangle \\ |+-\rangle &= |+\rangle \otimes |-\rangle \\ |-+\rangle &= |-\rangle \otimes |+\rangle \\ |--\rangle &= |-\rangle \otimes |-\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XIII.5})$$

<sup>2</sup>und ggf. anderer Anteile wie Isospin etc.

Aus diesen Zuständen läßt sich nur eine antisymmetrische Kombination bilden, nämlich

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \in \mathcal{H}_{\text{antisym}}, \quad (\text{XIII.6})$$

während es drei symmetrische Kombinationen gibt,

$$\left. \begin{array}{l} |++\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |--\rangle \end{array} \right\} \in \mathcal{H}_{\text{sym}}. \quad (\text{XIII.7})$$

Damit haben wir eine Zerlegung des Hilbertraums in einen unter Vertauschung der beiden Teilchen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{\text{sym}} \oplus \mathcal{H}_{\text{antisym}}. \quad (\text{XIII.8})$$

Gemäß dem Pauli-Prinzip ist nur der antisymmetrische Anteil für das System unserer zwei Spins  $\frac{1}{2}$  relevant. Wir werden aber im nächsten Abschnitt sehen, daß auch der symmetrische Anteil wichtig ist, sobald wir die Ortsabhängigkeit der beiden Teilchen einbeziehen.

Der antisymmetrische Zustand (XIII.6) ist das einfachste Beispiel für die **Verschränkung** zweier Teilchen. Man spricht von Verschränkung, wenn Teilchen sich in einem Zustand befinden, so daß eine Messung an nur einem der Teilchen eine definitive Aussage über eine folgende Messung am anderen Teilchen erlaubt. Betrachten wir dazu das System zweier Spins, die im Zustand (XIII.6) vorliegen. Findet man bei einer Messung des Spins in 3-Richtung an einem der beiden Teilchen den Wert  $+\frac{1}{2}$ , so findet man bei einer direkt folgenden Messung derselben Observable am anderen Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit 1 den Wert  $-\frac{1}{2}$ . Die Spineinstellung des zweiten Teilchens ist also – für den Fall einer Messung des Spins entlang derselben Richtung (!) – festgelegt, obwohl an diesem Teilchen keine Messung durchgeführt wurde. Analoges gilt für Messungen an diesem Zustand in 1- oder 2-Richtung.

Wir wollen nun den Gesamtspin der oben diskutierten antisymmetrischen bzw. symmetrischen Kombinationen der Produktzustände bestimmen. Wir definieren den **Gesamtspin** als

$$\vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{S}}^{(1)} + \vec{\mathbf{S}}^{(2)} \quad (\text{XIII.9})$$

und berechnen  $\mathbf{S}_3$  und  $\vec{\mathbf{S}}^2$  für obige Zustände. Wir schreiben für die Spinzustände  $|\chi_s\rangle$  in  $\mathbb{C}^2$  mit  $s = \pm\frac{1}{2}$ . Man findet (siehe Übungen) z. B. für  $|\chi_{\frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle = |++\rangle$

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_3 |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle &= \mathbf{S}_3 |++\rangle = \hbar |++\rangle \\ \vec{\mathbf{S}}^2 |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle \otimes |\chi_{\frac{1}{2}}\rangle &= \vec{\mathbf{S}}^2 |++\rangle = 1 \cdot 2 \hbar^2 |++\rangle \end{aligned} \quad (\text{XIII.10})$$

Also hat  $|++\rangle$  den Gesamtspin  $S = 1$  und die  $\mathbf{S}_3$ -Einstellung  $M_S = 1$ . Analog findet man für den Produktzustand  $|\chi_{-\frac{1}{2}}\rangle \otimes |-\chi_{\frac{1}{2}}\rangle = |--\rangle$  den Gesamtspin  $S = 1$  und die  $\mathbf{S}_3$ -Einstellung  $M_S = -1$ . Für die antisymmetrischen bzw. symmetrischen Kombinationen ergibt sich (wobei wir zur besseren Lesbarkeit hier und manchmal im folgenden in der Notation das Ket um die

Spinzustände unterdrücken)

$$\mathbf{S}_3(\chi_s \otimes \chi_{s'} - \chi_{s'} \otimes \chi_s) = (s + s')\hbar(\chi_s \otimes \chi_{s'} - \chi_{s'} \otimes \chi_s) \quad (\text{XIII.11})$$

$$\vec{\mathbf{S}}^2(\chi_s \otimes \chi_{s'} - \chi_{s'} \otimes \chi_s) = 0 \quad (\text{XIII.12})$$

$$\mathbf{S}_3(\chi_s \otimes \chi_{s'} + \chi_{s'} \otimes \chi_s) = (s + s')\hbar(\chi_s \otimes \chi_{s'} + \chi_{s'} \otimes \chi_s) \quad (\text{XIII.13})$$

$$\vec{\mathbf{S}}^2(\chi_s \otimes \chi_{s'} + \chi_{s'} \otimes \chi_s) = 1 \cdot 2 \hbar^2 (\chi_s \otimes \chi_{s'} + \chi_{s'} \otimes \chi_s). \quad (\text{XIII.14})$$

Wir schreiben die Eigenzustände zum Gesamtspin, also zu  $\vec{\mathbf{S}}^2$  und  $\mathbf{S}_3$  mit Quantenzahlen  $S$  und  $M_S$ , als  $|\chi_S^{M_S}\rangle$ . Die oben diskutierten antisymmetrischen bzw. symmetrischen Kombinationen sind gerade solche Eigenzustände, wie wir gerade gesehen haben. Man bezeichnet die drei (symmetrischen) Zustände mit  $S = 1$  als **Triplet**. Diese sind

$$\begin{aligned} |\chi_1^1\rangle &= |++\rangle \\ |\chi_1^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |\chi_1^{-1}\rangle &= |--\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XIII.15})$$

Der (antisymmetrische) Zustand mit  $S = 0$  wird als **Singlett** bezeichnet und es ist

$$|\chi_0^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (\text{XIII.16})$$

## XIII.4 2 Fermionen, Verschränkung

Wir wollen 2 identische Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen betrachten, wobei wir jetzt aber die Ortsabhängigkeit einschließen. Der Hilbertraum für ein Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen ist  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ . Sei  $\{\phi_n(\vec{x})\}$  ein vollständiges System von  $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3)$ . Eine Basis von  $\mathbb{C}^2$  ist gegeben durch die beiden Zustände  $\chi_s$  mit  $s = \pm\frac{1}{2}$  wie oben. Der Hilbertraum für das System aus den beiden Teilchen ist  $\mathcal{H}_{\text{antisym}} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1|_{\text{antisym}}$ , und ein vollständiges System in diesem Hilbertraum ist gegeben durch

$$\phi_n(\vec{x}^{(1)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(2)})\chi_s \otimes \chi_{s'} - \phi_n(\vec{x}^{(2)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(1)})\chi_{s'} \otimes \chi_s, \quad (\text{XIII.17})$$

wobei  $\vec{x}^{(1)}$  bzw.  $\vec{x}^{(2)}$  die Ortsvektoren des ersten bzw. zweiten Teilchens sind, und  $s$  bzw.  $s'$  deren Spins. Wir behalten die Tensorschreibweise für die Spinzustände bei, da hier sonst nicht klar wäre, welches  $\chi_s$  zum ersten bzw. zweiten Teilchen gehört. (Bei den Ortswellenfunktionen ist das durch die Argumente klar.) Der erste Term in (XIII.17) ist das einfache Produkt von Basiszuständen der Hilberträume der einzelnen Teilchen. Der zweite Term geht aus dem ersten durch die Vertauschung der beiden Teilchen hervor, d. h.  $\vec{x}^{(1)} \leftrightarrow \vec{x}^{(2)}$  und  $s \leftrightarrow s'$ . Damit sind die Zustände (XIII.17) tatsächlich antisymmetrisch wie gefordert. Da sie durch Antisymmetrisierung aus dem vollständigen (Produkt-)System für  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$  hervorgehen, bilden sie ein vollständiges System in  $\mathcal{H}_{\text{antisym}}$ .

Wir können (XIII.17) identisch umschreiben als

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left( \phi_n(\vec{x}^{(1)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(2)}) - \phi_n(\vec{x}^{(2)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(1)}) \right) (\chi_s \otimes \chi_{s'} + \chi_{s'} \otimes \chi_s) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \phi_n(\vec{x}^{(1)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(2)}) + \phi_n(\vec{x}^{(2)})\phi_{n'}(\vec{x}^{(1)}) \right) (\chi_s \otimes \chi_{s'} - \chi_{s'} \otimes \chi_s), \end{aligned} \quad (\text{XIII.18})$$

wie man leicht überprüft. Der Nutzen liegt darin, daß in dieser Form jeweils der Orts- und Spinanteil eine definite Symmetrie unter Vertauschung der beiden Teilchen haben. Im ersten Term ist der Ortsanteil der Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch und der Spinanteil symmetrisch, im zweiten Term ist dagegen der Ortsanteil symmetrisch und der Spinanteil antisymmetrisch. Die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Spinkombinationen hatten wir oben als Triplett- bzw. Singlett-Zustände identifiziert. Wir sehen also, daß sich die möglichen Zustände des Zwei-Fermion-Systems in Singlett- und Triplett-Zustände zerlegen lassen. Damit erhalten wir eine Zerlegung des Hilbertraums in eine direkte Summe aus Zuständen mit Singlett- bzw. Triplett-Spinzustand und entsprechend symmetrischer bzw. antisymmetrischer Ortswellenfunktion,

$$\mathcal{H}_{\text{antisym}} = \left\{ \phi_{\text{sym}}(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) | \chi_0^0 \rangle \right\} \oplus \left\{ \phi_{\text{antisym}}(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) | \chi_1^{Ms} \rangle \right\}. \quad (\text{XIII.19})$$

Ein Beispiel für die Vorteile dieser Zerlegung wird das Helium-Atom sein, siehe unten.

Wir wollen nun einen Zustand aus zwei identischen Spin- $\frac{1}{2}$  Teilchen mit Gesamtspin 0 betrachten, um die Effekte der Verschränkung zu untersuchen. Eines der beiden Teilchen sei bei  $+\vec{y} = (y_1, 0, 0)$  konzentriert, das andere bei  $-\vec{y}$ , und es sei  $y_1 > 0$ . Um die Ortswellenfunktion genauer zu spezifizieren, definieren wir

$$\begin{aligned} \psi_R &\sim \exp \left[ - \left( (x_1 - y_1)^2 + x_2^2 + x_3^2 \right) \right] \theta(x_1) \\ \psi_L &\sim \exp \left[ - \left( (-x_1 - y_1)^2 + x_2^2 + x_3^2 \right) \right] \theta(-x_1), \end{aligned} \quad (\text{XIII.20})$$

wobei also  $\psi_L$  ein Maximum bei  $+\vec{y}$  hat, und  $\psi_R$  bei  $-\vec{y}$ . Der Gesamtzustand ist dann mit einer geeigneten Normierung  $N$  realisiert als

$$|\psi\rangle = \frac{1}{N} \left( \psi_R(\vec{x}^{(1)})\psi_L(\vec{x}^{(2)}) + \psi_L(\vec{x}^{(1)})\psi_R(\vec{x}^{(2)}) \right) (\chi_{\frac{1}{2}} \otimes \chi_{-\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}} \otimes \chi_{\frac{1}{2}}). \quad (\text{XIII.21})$$

Sei nun  $P_R$  der Projektionsoperator auf den Halbraum mit positivem  $x_1$ , also

$$P_R\psi_R = \psi_R, \quad P_R\psi_L = 0, \quad (\text{XIII.22})$$

und analog definieren wir ein  $P_L$  für die Projektion auf den Halbraum mit  $x_1 < 0$ . Weiter sei  $P_{3+} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{S}_3 + \frac{1}{2} \mathbf{1}$  der Einteilchen-Projektionsoperator auf  $\chi_{\frac{1}{2}}$ ,

$$P_{3+} \chi_{+\frac{1}{2}} = \chi_{\frac{1}{2}}, \quad P_{3+} \chi_{-\frac{1}{2}} = 0, \quad (\text{XIII.23})$$

und analog definieren wir ein  $P_{3-}$  als Projektion auf den Zustand  $\chi_{-\frac{1}{2}}$ .

Wir wollen nun am Zustand  $|\psi\rangle$  eine Messung durchführen, bei der rechts ein Teilchen und sein Spin in 3-Richtung gemessen wird. Natürlich wissen wir vor der Messung nicht, welchen Wert wir für den Spin finden. Wenn wir aber einen bestimmten Wert gefunden haben, z. B.  $+\frac{1}{2}$ , so wissen wir, daß durch die Messung eine Projektion auf den zugehörigen Spinzustand stattgefunden hat. Die Anwendung des Operators  $P_R P_{3+}$  entspricht also einer Messung, bei der rechts ein Teilchen gefunden wird *und* der Spin dieses Teilchens entlang der 3-Richtung den Wert  $+\frac{1}{2}$  hat. Da die Teilchen identisch (d. h. ununterscheidbar) sind, kann physikalisch nur der Operator

$$P_R^{(1)} P_{3+}^{(1)} + P_R^{(2)} P_{3+}^{(2)} \quad (\text{XIII.24})$$

realisiert werden. (Man kann messen, ob man ein Teilchen findet, aber nicht welches der beiden identischen Teilchen.)

Wendet man nun diesen Operator auf den Zustand  $|\psi\rangle$  in (XIII.21) an, so erhält man *nach* dieser Messung des Spins mit dem Wert  $+\frac{1}{2}$  am rechten Teilchen den Zustand (mit einem neuen geeigneten Normierungsfaktor  $N'$ )

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \frac{1}{N'} \left[ \psi_R(\vec{x}^{(1)})\psi_L(\vec{x}^{(2)})\chi_{\frac{1}{2}} \otimes \chi_{-\frac{1}{2}} - \psi_L(\vec{x}^{(1)})\psi_R(\vec{x}^{(2)})\chi_{-\frac{1}{2}} \otimes \chi_{\frac{1}{2}} \right]. \quad (\text{XIII.25})$$

Wie allgemein bei einer Messung möglich, liegt hier nach der Messung ein anderer Zustand vor als zuvor. Dieser hat folgende interessante Eigenschaft. Wenn wir auf den nun vorliegenden Zustand  $|\psi'\rangle$  den Operator

$$P_L^{(1)}P_{3+}^{(1)} + P_L^{(2)}P_{3+}^{(2)} \quad (\text{XIII.26})$$

anwenden, der einer Messung am linken Teilchen mit dem Resultat 'Spin in 3-Richtung:  $+\frac{1}{2}$ ' entsprechen würde, so ist das Resultat gleich Null! Zum Operator

$$P_L^{(1)}P_{3-}^{(1)} + P_L^{(2)}P_{3-}^{(2)} \quad (\text{XIII.27})$$

dagegen ist  $|\psi'\rangle$  Eigenzustand mit dem Eigenwert 1. Wir finden bei einer Messung am linken Teilchen also mit der Wahrscheinlichkeit 1 den Wert  $-\frac{1}{2}$  für den Spin in 3-Richtung. Durch die erste Messung, die nur am rechten Teilchen durchgeführt wurde, wurde also dem linken Teilchen der  $\mathbf{S}_3$ -Eigenwert  $-\frac{1}{2}$  aufgeprägt! Dies passiert instantan, und die Teilchen können dabei beliebig weit voneinander entfernt sein. Offenbar ist also die Realität in der Quantenmechanik nicht lokal, es bestehen vielmehr bei verschränkten Zuständen nicht-lokale Korrelationen.

Man nennt Experimente der hier beschriebenen Art **Einstein-Podolsky-Rosen-** oder **EPR-Experimente**. Sie wurden ursprünglich als Gedankenexperimente zur Widerlegung der Quantenmechanik erdacht, bzw. um die Unvollständigkeit der Quantenmechanik zu zeigen. Inzwischen können solche Experimente (vor allem mit Photonen) tatsächlich durchgeführt werden und bestätigen die Quantenmechanik.

Es ist zu bemerken, daß bei dem gerade beschriebenen Experiment auch der Spin in 1-Richtung oder 2-Richtung hätte gemessen werden können, mit den entsprechenden Projektionsoperatoren  $P_{1+}$  und  $P_{1-}$  auf Eigenzustände von  $\mathbf{S}_1^{(i)}$ , oder  $P_{2+}^{(i)}$  und  $P_{2-}^{(i)}$  auf Eigenzustände von  $\mathbf{S}_2^{(i)}$  für Teilchen  $i = 1, 2$ . Das Resultat wäre genau dasselbe. Wird am verschränkten Zustand  $|\psi\rangle$  am rechten Teilchen eine Messung des Spins entlang irgendeiner Richtung durchgeführt, wird dem linken Teilchen der dem rechts gemessenen entgegengesetzte Spin aufgeprägt, was sich dann bei einer Messung am linken Teilchen *entlang derselben Richtung* auswirkt wie oben. Dies kann man leicht anhand der expliziten Projektionsoperatoren auf die Eigenzustände von  $\mathbf{S}_1^{(i)}$  oder  $\mathbf{S}_2^{(i)}$  überprüfen. Wird die Messung am linken Teilchen allerdings in einer zur Messung am rechten Teilchen orthogonalen Richtung durchgeführt, haben die Werte  $+\frac{1}{2}$  und  $-\frac{1}{2}$  die gleiche Wahrscheinlichkeit: wurde z. B. am rechten Teilchen  $\mathbf{S}_3$  gemessen, so haben bei einer  $\mathbf{S}_2$ -Messung am linken Teilchen beide möglichen Meßwerte die gleiche Wahrscheinlichkeit.

Man kann EPR-Experimente auch als sogenannte 'delayed-choice' Experimente durchführen. Die beiden Teilchen werden dabei in einem verschränkten Zustand so präpariert, daß sie sich – im Falle von Photonen mit Lichtgeschwindigkeit – voneinander entfernen. Man trifft die Entscheidung, entlang welcher Richtung man den Spin am rechten Teilchen mißt, dann erst, nachdem die Teilchen sich bereits weit voneinander entfernt haben. Auch hier wird instantan dem linken Teilchen ein Spin entlang der Richtung aufgeprägt, entlang der man rechts gemessen hat. Dies wurde experimentell tatsächlich bestätigt. Auf den ersten Blick

scheint hier eine Wirkung mit Überlichtgeschwindigkeit vorzuliegen. Tatsächlich kann aber mit diesem Vorgang kein Signal übertragen werden. Das wäre nur möglich, falls man bei der Messung am rechten Teilchen den Ausgang der Messung frei wählen könnte. Tatsächlich ist der Ausgang der Spinmessung am rechten Teilchen aber zufällig. Erst nach der Messung weiß man, welches Resultat bei einer Messung am linken Teilchen (und auch das nur bei einer Messung entlang derselben Richtung) zu erwarten ist. Eine Signalübertragung ist mittels der Verschränkung daher nicht möglich, und es liegt kein Widerspruch zu den Resultaten der speziellen Relativitätstheorie vor.

### XIII.5 Permutationen, Basiszustände für identische Teilchen

Systeme identischer Teilchen können als Darstellungen der Gruppe der Permutationen auf dem  $n$ -Teilchen-Hilbertraum klassifiziert werden. Bosonen bzw. Fermionen entsprechen dabei verschiedenen Darstellungen. Wir wollen dies im folgenden kurz diskutieren. Eine praktische Folge dieser tieferliegenden Symmetrie unter Permutationen ist die Vorschrift zur Konstruktion von Basiszuständen der Hilberträume für  $n$  identische Bosonen oder Fermionen. Solche Basiszustände für Bosonen (in  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$ ) oder Fermionen (in  $\mathcal{H}_{\text{antisym}}$ ) kann man mit Hilfe von Permutationen konstruieren.

Die Gruppe der Permutationen von  $n$  Objekten ist die **symmetrische Gruppe**  $\mathfrak{S}_n$ . Sie ist eine endliche Gruppe mit  $n!$  Elementen. Eine Permutation  $\pi \in \mathfrak{S}_n$  schreibt man als

$$\pi(1, \dots, n) = (\pi(1), \dots, \pi(n)). \quad (\text{XIII.28})$$

Jede Permutation kann durch eine Serie von Transpositionen generiert werden, also durch eine Folge von Vertauschungen von zwei Objekten. Die Darstellung einer Permutation als Folge von Transpositionen ist offenbar nicht eindeutig. Aber es liegt fest, ob man eine gerade oder ungerade Anzahl von Transpositionen benötigt, um die Permutation zu erzeugen. Dies legt die **Parität** (auch das **Signum** genannt) der Permutation fest: entspricht eine Permutation einer gerade (ungeraden) Anzahl von Transpositionen, so hat sie positives (negatives) Signum:  $\text{sign } \pi = \pm 1$ .

Da bei einer Permutation identischer Teilchen alle Eigenschaften der Teilchen vertauscht werden, fassen wir diese für die folgenden Diskussion zu einer Variablen zusammen. Wir schreiben  $\xi = (\vec{x}, r)$  für Ort ( $\vec{x}$ ) und Spin ( $r$ ).<sup>3</sup> Die Einteilchenzustände sind also

$$\varphi(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{H}_1^n. \quad (\text{XIII.29})$$

Die Permutationen haben dann auf dem Produktraum  $\mathcal{H}_1^n$  von  $n$  identischen Teilchen die Darstellung

$$(\hat{\pi}\varphi)(\xi_1, \dots, \xi_n) = \varphi(\xi_{\pi^{-1}(1)}, \dots, \xi_{\pi^{-1}(n)}), \quad (\text{XIII.30})$$

worin  $\hat{\pi}$  der zur Permutation  $\pi \in \mathfrak{S}_n$  gehörende Operator auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_1^n$  ist.

Zustände  $n$  identischer Bosonen sind symmetrisch unter allen Permutationen  $\pi \in \mathfrak{S}_n$ , d. h. sie sind Eigenzustände mit Eigenwert 1 zu den entsprechenden Permutationsoperatoren,

$$\hat{\pi} \psi = \psi. \quad (\text{XIII.31})$$

Dies bezeichnet man als die triviale Darstellung der Permutationsgruppe.

<sup>3</sup>Wenn Teilchen weitere interne Freiheitsgrade haben, wie z. B. Isospin usw., müssen auch diese vertauscht werden.

Aus einfachen Produktzuständen in  $\mathcal{H}_1^n$  kann man bosonische Zustände in  $\mathcal{H}_{\text{sym}}$  erzeugen, indem man den Symmetrisierungsoperator  $\mathcal{S}$  anwendet,

$$\mathcal{S} = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}} \hat{\pi} \quad : \quad \mathcal{H}_1^n \longrightarrow \mathcal{H}_1^n|_{\text{sym}} . \quad (\text{XIII.32})$$

Ist  $\varphi(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{H}_1^n$ , so ist also  $\mathcal{S}\varphi(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{H}_{\text{sym}}$ .

Zustände identischer Fermionen sind antisymmetrisch unter Vertauschung zweier Fermionen. Dies ist äquivalent zur Forderung, daß sie unter Permutationen  $\pi \in \mathfrak{S}_n$  ihr Vorzeichen entsprechend der Parität der jeweiligen Permutation ändern. Sie sind also Eigenzustände zu den entsprechenden Permutationsoperatoren mit dem Eigenwert  $\text{sign } \pi$ ,

$$\hat{\pi} \psi = (\text{sign } \pi) \psi . \quad (\text{XIII.33})$$

Dies bezeichnet man als die fast-triviale Darstellung der Permutationsgruppe.

Aus einfachen Produktzuständen in  $\mathcal{H}_1^n$  kann man fermionische Zustände in  $\mathcal{H}_{\text{antisym}}$  erzeugen, indem man den Antisymmetrisierungsoperator  $\mathcal{A}$  anwendet,

$$\mathcal{A} = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}} (\text{sign } \pi) \hat{\pi} \quad : \quad \mathcal{H}_1^n \longrightarrow \mathcal{H}_1^n|_{\text{antisym}} . \quad (\text{XIII.34})$$

Ist  $\varphi(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{H}_1^n$ , so ist also  $\mathcal{A}\varphi(\xi_1, \dots, \xi_n) \in \mathcal{H}_{\text{antisym}}$ . Ist  $\varphi_\mu(\xi)$  eine orthonormale Basis der Einteilchenzustände in  $\mathcal{H}_1$ , so erhält man mit den Produkten  $\varphi_{\mu_1}(\xi_1) \cdots \varphi_{\mu_n}(\xi_n)$  eine Basis der Produktraums  $\mathcal{H}_1^n$ . Die Anwendung des Antisymmetrisierungsoperators auf solche Produkte, ergibt (bis auf die Normierung) die Determinante der Matrix  $(\varphi_{\mu_i}(\xi_\nu))$  der Einteilchenzustände,

$$\mathcal{A}\varphi_{\mu_1}(\xi_1) \cdots \varphi_{\mu_n}(\xi_n) = \frac{1}{n!} \sum_{\pi \in \mathfrak{S}} (\text{sign } \pi) \varphi_{\pi(\mu_1)}(\xi_1) \cdots \varphi_{\pi(\mu_n)}(\xi_n) = \frac{1}{n!} \det(\varphi_{\mu_i}(\xi_\nu)) . \quad (\text{XIII.35})$$

Basiszustände  $n$  identischer Fermionen sind daher die **Slater-Determinanten**, mit Normierung auf 1 nämlich

$$\text{Sl}(\varphi_{\mu_1}, \dots, \varphi_{\mu_n})(\xi_1, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det(\varphi_{\mu_i}(\xi_\nu)) . \quad (\text{XIII.36})$$

Sind die  $\varphi_{\mu_1}, \dots, \varphi_{\mu_n}$  linear abhängig, so ist  $\text{Sl}(\varphi_{\mu_1}, \dots, \varphi_{\mu_n}) = 0$ .

## XIII.6 Helium-Atom

Helium ist mit zwei Elektronen das einfachste Beispiel für ein Atom mit mehreren Elektronen. Die Kernladung ist  $Z = 2$ . Wir vernachlässigen im folgenden die Spin-Bahn-Kopplung und die Bewegung des Kerns. Der Hamiltonoperator ist

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}_1^2}{2m} + \frac{\vec{\mathbf{P}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} . \quad (\text{XIII.37})$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Elektronen. Wir können das auch schreiben als

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(1) + \mathbf{H}(2) + \mathbf{V} \quad (\text{XIII.38})$$

mit ( $i \in \{1, 2\}$ )

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(i) &= \frac{\vec{\mathbf{P}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}, \\ \mathbf{V} &= \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}.\end{aligned}\tag{XIII.39}$$

$\mathbf{H}(i)$  ist also jeweils der Hamiltonoperator für ein wasserstoffartiges Atom mit  $Z = 2$ , und  $\mathbf{V}$  beschreibt die elektrische Wechselwirkung der beiden Elektronen.

Um die Struktur des Systems zu verstehen, ist es günstig, die Wechselwirkung  $\mathbf{V}$  der beiden Elektronen als Störung zu behandeln und daher das System zunächst ohne diesen Term zu betrachten. Dann haben wir nur die Summe zweier Einteilchenoperatoren,  $\mathbf{H}(1) + \mathbf{H}(2)$ , für die wir Eigenzustände als Produktzustände (z. B. im Ortsraum)

$$|\psi_{nlm;n'l'm'}\rangle = \psi_{nlm}(\vec{x}_1) \psi_{n'l'm'}(\vec{x}_2)\tag{XIII.40}$$

finden. Dabei sind  $\psi_{nlm}$  wasserstoffartige Eigenfunktionen für Kernladung  $Z = 2$ . Die Eigenwerte sind entsprechend gegeben durch

$$[\mathbf{H}(1) + \mathbf{H}(2)] |\psi_{nlm;n'l'm'}\rangle = (E_n + E_{n'}) |\psi_{nlm;n'l'm'}\rangle\tag{XIII.41}$$

mit

$$E_n = -Z^2 \frac{1}{n^2} \text{Ry},\tag{XIII.42}$$

und wir bezeichnen  $E_{n,n'} = E_n + E_{n'}$ . Die Gesamtwellenfunktion der beiden Elektronen muß nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch unter Vertauschung sein. Wir hatten in Abschnitt XIII.4 gesehen, daß man antisymmetrische Gesamtwellenfunktionen in solche mit symmetrischem Orts- und antisymmetrischem Spinanteil oder der umgekehrten Symmetrie zerlegen kann. Demzufolge gibt es hier die beiden Möglichkeiten

$$\psi^{\text{ges}} = \psi^+(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi^-(s_1, s_2)\tag{XIII.43}$$

und

$$\psi^{\text{ges}} = \psi^-(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \chi^+(s_1, s_2),\tag{XIII.44}$$

worin  $\psi^+$  ( $\psi^-$ ) einer symmetrischen (antisymmetrischen) Ortswellenfunktion entspricht, und  $\chi^-$  ( $\chi^+$ ) einer antisymmetrischen (symmetrischen) Spinwellenfunktion. Also ist  $\chi^+$  der Triplettzustand  $\chi_1^{m_s}$  ( $m_s = -1, 0, 1$ ), und  $\chi^-$  der Singlettzustand  $\chi_0^0$ . Man benutzt für die beiden möglichen Kombinationen von symmetrischen bzw. antisymmetrischen Orts- und Spinwellenfunktionen die Bezeichnungen

$$\begin{aligned}\psi^+ \chi^- &: \text{Parahelium}, \\ \psi^- \chi^+ &: \text{Orthohelium}.\end{aligned}$$

Im Grundzustand  $n = 1$ ,  $n' = 1$  ist nur die Kombination  $\psi^+ \chi^-$  möglich, da die Antisymmetrisierung von  $\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2)$  Null ergibt. Also ist im Grundzustand  $n = n' = 1$ ,  $E = 2E_1$ , und

$$\begin{aligned}\psi_{100;100}^{\text{ges}} &= \frac{1}{2} [\psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) + \psi_{100}(\vec{x}_2) \psi_{100}(\vec{x}_1)] \chi_0^0 \\ &= \psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) \chi_0^0.\end{aligned}\tag{XIII.45}$$

Für den ersten angeregten Zustand gibt es die beiden Möglichkeiten

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{x}_1)\psi_{2lm}(\vec{x}_2) + \psi_{2lm}(\vec{x}_1)\psi_{100}(\vec{x}_2)] \chi_0^0 \quad (\text{XIII.46})$$

und

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{100}(\vec{x}_1)\psi_{2lm}(\vec{x}_2) - \psi_{2lm}(\vec{x}_1)\psi_{100}(\vec{x}_2)] \chi_1^{m_s}. \quad (\text{XIII.47})$$

Man kann entsprechend – weiterhin unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der beiden Elektronen – die Energiewerte der höheren Zustände mit Quantenzahlen  $n$  und  $n'$  finden:

$n$	$n'$	$E(\text{Ry})$	$E(\text{eV})$
1	1	-8	-108.8
1	2	-5	-68.0
1	3	$-\frac{40}{9}$	-60.4
		$\vdots$	
1	$\infty$	-4	54.4
2	2	-2	27.2

Die Ionisierungsenergie für den Grundzustand, d. h. die zur Entfernung eines Elektrons ( $n' = \infty$ ) erforderliche Energie, ist

$$E^{\text{ion}} = (E_1 + E_\infty) - 2E_1 = 4 \text{ Ry}. \quad (\text{XIII.48})$$

Ab dieser Energie ist das Spektrum kontinuierlich, denn das entfernte Elektron kann eine beliebige kinetische Energie annehmen. Wir sehen, daß der (2,2)-Zustand bereits höher liegt als der einfach ionisierte (1, $\infty$ )-Zustand. Damit liegt der (2,2)-Zustand und alle weiteren bereits im Kontinuum. (Diese Zustände werden als Resonanzen in der  $\text{He}^+e^-$  Streuung sichtbar.)

Die Coulomb-Abstoßung  $\mathbf{V}$  der beiden Elektronen kann man in Störungstheorie behandeln. Für den oben bestimmten Grundzustand ist die Energieverschiebung

$$\Delta E = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 |\psi_{100}(\vec{x}_2)|^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \quad (\text{XIII.49})$$

mit  $\psi_{100}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$ . Das ergibt

$$\Delta E = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a}\right)^6 e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\frac{2Zr_1}{a}} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-\frac{2Zr_2}{a}} \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}. \quad (\text{XIII.50})$$

Das letzte Integral hierin läßt sich mit aus der Elektrodynamik bekannten Identitäten vereinfachen zu

$$\int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = (4\pi)^2 \frac{1}{\max(r_1, r_2)}. \quad (\text{XIII.51})$$

Damit erhält man schließlich

$$\Delta E = \frac{5}{8} Zmc^2\alpha^2 = \frac{5}{2} \text{ Ry} = 34 \text{ eV}. \quad (\text{XIII.52})$$

Das ergibt für die Grundzustandsenergie in Störungstheorie erster Ordnung  $E = -74,8 \text{ eV}$ .  
... wird fortgesetzt.

**XIII.7 Alkali-Atome**

**XIII.8 Periodisches System der Elemente**

# Kapitel XIV

## Diskrete Symmetrien

Die fundamentale Symmetriegruppe der nichtrelativistischen Quantenmechanik ist die Galilei-Gruppe, bestehend aus Translationen, Zeittranslationen, Rotationen und Galilei-Boosts. Dabei handelt es sich um eine Gruppe von kontinuierlichen Transformationen, genauer um eine Gruppe mit 10 kontinuierlichen reellen Parametern (einer für Zeittranslationen und je drei für Translationen, Rotationen und Galilei-Boosts). Diese Transformationen der Galilei-Gruppe werden durch unitäre Operatoren auf dem Hilbertraum dargestellt.

Neben den kontinuierlichen Symmetrien gibt es in der Quantenmechanik noch **diskrete Symmetrien**. Wir werden die Darstellung der diskreten Symmetrien im folgenden nur für den Fall skalarer Teilchen behandeln, also für Teilchen ohne Spin. Für Teilchen mit Spin sind die entsprechenden Darstellungen etwas komplizierter, können aber in der Literatur leicht gefunden werden.

### XIV.1 Raumspiegelung

Eine Raumspiegelung ist gegeben durch die Umkehr des Vorzeichens aller Koordinaten,

$$\vec{x} \longrightarrow \vec{x}_P = -\vec{x}. \quad (\text{XIV.1})$$

Der zugehörige Operator auf dem Hilbertraum ist der **Paritätsoperator**  $\mathcal{P}$  (siehe auch Übungen)

$$\mathcal{P}\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x}_P) = \psi(-\vec{x}) = \psi_P(\vec{x}). \quad (\text{XIV.2})$$

Es gilt

$$\mathcal{P}^\dagger = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}^2 = \mathbf{1}, \quad (\text{XIV.3})$$

und die Eigenwerte des Paritätsoperators  $\mathcal{P}$  sind daher  $\pm 1$ .

Für den Hamiltonoperator eines Teilchens in einem zentralsymmetrischen Potential  $V(r)$ ,  $\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$ , gilt offenbar

$$[\mathcal{P}, \mathbf{H}_0] = 0. \quad (\text{XIV.4})$$

Es gibt daher gemeinsame Eigenzustände zu  $\mathbf{H}_0$  und  $\mathcal{P}$ . Darüberhinaus sind die für zentralsymmetrische Potentiale hergeleiteten Eigenzustände zu  $\vec{\mathbf{L}}^2$  und  $\mathbf{L}_3$ , im Ortsraum gegeben durch die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$ , auch Eigenzustände zu  $\mathcal{P}$ , denn

$$\mathcal{P}Y_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{XIV.5})$$

Man bezeichnet einen Operator  $\mathbf{W}$  als **gerade**, falls

$$\mathcal{P}\mathbf{W}\mathcal{P}^\dagger = \mathbf{W}, \quad (\text{XIV.6})$$

und als **ungerade**, falls

$$\mathcal{P}\mathbf{W}\mathcal{P}^\dagger = -\mathbf{W}. \quad (\text{XIV.7})$$

Allgemein gilt für Eigenzustände zum Paritätsoperator:

Falls zwei Zustände  $|\psi_P\rangle$  und  $|\phi_P\rangle$  gleiche Parität  $P$  haben ( $P^2 = 1$ ), d. h.

$$\begin{aligned} \mathcal{P}|\psi_P\rangle &= P|\psi_P\rangle \\ \mathcal{P}|\phi_P\rangle &= P|\phi_P\rangle, \end{aligned} \quad (\text{XIV.8})$$

und falls  $\mathbf{W}$  ein ungerader Operator ist, d. h.  $\mathcal{P}\mathbf{W}\mathcal{P}^\dagger = -\mathbf{W}$ , so ist

$$\langle\phi_P|\mathbf{W}\psi_P\rangle = 0. \quad (\text{XIV.9})$$

Dies erkennt man folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \langle\phi_P|\mathbf{W}\psi_P\rangle &= \langle\phi_P|\mathcal{P}^\dagger\mathcal{P}\mathbf{W}\mathcal{P}^\dagger\mathcal{P}\psi_P\rangle \\ &= \langle\mathcal{P}\phi_P|(\mathcal{P}\mathbf{W}\mathcal{P}^\dagger)\mathcal{P}\psi_P\rangle \\ &= -P^2\langle\phi_P|\mathbf{W}\psi_P\rangle \\ &= -\langle\phi_P|\mathbf{W}\psi_P\rangle. \end{aligned} \quad (\text{XIV.10})$$

Matrixelemente ungerader Operatoren verschwinden also zwischen Zuständen gleicher Parität. Analog findet man, daß Matrixelemente gerader Operatoren zwischen Zuständen entgegengesetzter Parität verschwinden.

Ein wichtiges Beispiel für diese Beobachtung ist der Ortsoperator. Betrachten wir eine seiner Komponenten  $\mathbf{Q}_i$ .  $\mathbf{Q}_i$  ist ein ungerader Operator,

$$\mathcal{P}\mathbf{Q}_i\mathcal{P}^\dagger = -\mathbf{Q}_i, \quad (\text{XIV.11})$$

denn man sieht in der Ortsraumdarstellung, dass  $\mathcal{P}(\mathbf{Q}_i\psi(\vec{x})) = \mathcal{P}(x_i\psi(\vec{x})) = -x_i\psi(-\vec{x})$  und  $\mathbf{Q}_i(\mathcal{P}\psi(\vec{x})) = x_i\psi_P(\vec{x}) = x_i\psi(-\vec{x})$ . Daher verschwinden die Matrixelemente von  $\mathbf{Q}_i$  zwischen Eigenzuständen von  $\mathcal{P}$  mit gleicher Parität  $P$ ,

$$\langle\phi_P|\mathbf{Q}_i\psi_P\rangle = 0. \quad (\text{XIV.12})$$

Wir können aus diesen Überlegungen folgende Schlüsse ziehen:

- Falls alle Wechselwirkungen (d. h. ihre Operatoren) mit  $\mathcal{P}$  vertauschen, gibt es kein permanentes elektrisches Dipolmoment eines Zustandes fester Parität, denn der Operator des Dipolmoments ist  $q\vec{\mathbf{Q}}$ .
- Falls der Hamiltonoperator  $\mathbf{H}$  gerade ist und es Eigenzustände zu  $\mathbf{H}$  mit unbestimmter Parität gibt (d. h. Eigenzustände zu  $\mathbf{H}$ , die keine Eigenzustände zu  $\mathcal{P}$  sind), so ist das Spektrum von  $\mathbf{H}$  entartet. Dies folgt, weil mit einem solchen Zustand  $|\psi\rangle$  auch  $\mathcal{P}|\psi\rangle$  ein Eigenzustand zu  $\mathbf{H}$  mit demselben Eigenwert ist.

Eine wichtige Anwendung der allgemeinen Überlegungen zur Parität hatten wir bereits beim linearen Stark-Effekt kennengelernt, siehe Abschnitt X.9. Dort hatten wir das Verschwinden der Erwartungswerte des Operators  $\mathbf{W}_E = -e\vec{E} \cdot \vec{x}$  in den Wasserstoff-Eigenzuständen  $|\psi_{100}\rangle$ ,  $|\psi_{200}\rangle$  und  $|\psi_{210}\rangle$  verwendet. Natürlich findet man das auch durch explizite Rechnung. Einfacher folgt es aber aus den oben gemachten Beobachtungen, und der Tatsache, daß  $\mathbf{W}_E$  ungerade ist und die Wasserstoff-Eigenzustände auch Eigenzustände des Paritätsoperators  $\mathcal{P}$  sind.

## XIV.2 Zeitumkehr

Die Umkehr der Zeitkoordinate ist gegeben durch

$$t \longrightarrow -t. \quad (\text{XIV.13})$$

Auf dem Hilbertraum hat diese Transformation eine Darstellung durch den **Zeitumkehr-Operator**  $\mathcal{T}$

$$\mathcal{T}\psi(\vec{x}, t) = (\psi(\vec{x}, -t))^* . \quad (\text{XIV.14})$$

Betrachtet man die Bewegung eines Teilchens im Potential  $V(\vec{x})$ ,  $\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})$ , so ist mit  $\psi(\vec{x}, t)$  auch  $\mathcal{T}\psi(\vec{x}, t)$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung.<sup>1</sup>

Der Zeitumkehr-Operator  $\mathcal{T}$  ist eine **antiunitäre Darstellung**, d. h. er ist antilinear und es gilt

$$\langle \mathcal{T}\phi | \mathcal{T}\psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^* . \quad (\text{XIV.15})$$

Nur reellwertige Skalarprodukte sind also unter  $\mathcal{T}$  erhalten.

## XIV.3 Ladungskonjugation und CPT Theorem

In der relativistischen Quantenfeldtheorie gibt es eine dritte wichtige diskrete Symmetrie, die **Ladungskonjugation**, die durch den Operator  $\mathcal{C}$  dargestellt wird. Sie vertauscht Teilchen mit ihren Antiteilchen. Es handelt sich bei  $\mathcal{C}$  um einen unitären Operator.

Die Kombination von Ladungskonjugation, Paritätstransformation und Zeitumkehr ist der Operator  $\mathcal{CPT}$ . Man kann unter sehr allgemeinen Voraussetzungen das **CPT-Theorem** herleiten:

■ In einer relativistischen lokalen Quantenfeldtheorie vertauschen alle Wechselwirkungen mit  $\mathcal{CPT}$ .

Eine Folge dieses Theorems ist, daß die Massen von Teilchen und ihren Antiteilchen identisch sind. Dies ist experimentell besonders genau für neutrale  $K$ -Mesonen untersucht. Man findet in der Tat für die relative Massendifferenz von  $K^0$  und seinem Antiteilchen  $\bar{K}^0$  die Schranke  $(m_{K^0} - m_{\bar{K}^0})/m_{K^0} < 10^{-18}$ .

<sup>1</sup>Man beachte, daß hierfür die komplexe Konjugation der Wellenfunktion wichtig ist.  $\psi(\vec{x}, -t)$  ist keine Lösung der Schrödinger-Gleichung, da in dieser der Term  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$  unter der Zeitumkehr sein Vorzeichen ändert. Dies wird erst durch die komplexe Konjugation wieder kompensiert.

# Kapitel XV

## Relativistische Korrekturen zum Wasserstoffatom

### XV.1 Feinstruktur

Als **Feinstruktur** bezeichnet man relativistische Korrekturen zum atomaren Spektrum. Das Problem ist mit Hilfe der **Dirac-Gleichung**, der relativistischen Wellengleichung für das Elektron, im Falle des Coulomb-Potentials sogar exakt lösbar. Das Resultat für das Energiespektrum wasserstoffartiger Atome mit Kernladung  $Ze_0$  ist

$$E_{n,j} = m_e c^2 \left( 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{\left( n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left( j + \frac{1}{2} \right)^2 - Z^2 \alpha^2} \right)^2} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{XV.1})$$

Dabei ist  $j$  die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$ , also  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

Trotz dieses exakten Resultats ist es instruktiv, die verschiedenen Korrekturterme einzeln zu studieren. Diese kann man allerdings nicht alle exakt behandeln und muß sie in Störungstheorie auswerten. Im folgenden setzen wir  $Z = 1$ .

#### XV.1.a Relativistische Energie-Impuls-Relation

In der speziellen Relativitätstheorie findet man für die Energie eines Elektrons

$$\begin{aligned} E &= c \sqrt{\vec{p}^2 + m_e^2 c^2} \\ &\simeq m_e c^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{\vec{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \dots \end{aligned} \quad (\text{XV.2})$$

Hierin ist  $m_e c^2$  die Ruheenergie des Elektrons. Sie spielt für die Spektroskopie des Atoms keine Rolle, da immer nur Energiedifferenzen gemessen werden, die Ruheenergie aber in allen Zuständen dieselbe ist. Der zweite Term ist die nicht-relativistische kinetische Energie, die wir schon im Coulomb-Problem behandelt haben.

Der dritte Term ist die erste relativistische Korrektur zur kinetischen Energie. Sie ergibt als Korrektur zum Hamiltonoperator (das  $M$  steht für 'Masse' bzw. deren Effekt in der

relativistischen Energie-Impuls-Relation)

$$\mathbf{W}_M = -\frac{\vec{\mathbf{P}}^4}{8m_e^3c^2}. \quad (\text{XV.3})$$

Die Größe dieser Korrektur kann man abschätzen<sup>1</sup> als

$$\frac{\mathbf{W}_M}{\mathbf{H}_0} \simeq \frac{\frac{\vec{p}^4}{8m_e^3c^2}}{\frac{\vec{p}^2}{2m_e}} = \frac{\vec{p}^2}{4m_e^2c^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2 \simeq \alpha^2, \quad (\text{XV.4})$$

da im Wasserstoffatom  $v/c \simeq \alpha$ . Es ist  $\mathbf{H}_0 \simeq 10\text{eV}$ , und  $\mathbf{W}_M \simeq 10^{-3}\text{eV}$ .

### XV.1.b Spin-Bahn-Kopplung

Ein im elektrischen Feld bewegtes Elektron sieht in seinem Ruhesystem ein magnetisches Feld, das zur Spin-Bahn-Kopplung führt (siehe Kapitel XI.1). Die dadurch induzierte Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls ist

$$\mathbf{W}_{\text{LS}} = \frac{e^2}{m_e^2c^2} \frac{1}{r^3} \vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}. \quad (\text{XV.5})$$

Man kann diesen Term in Störungstheorie behandeln, indem man den Gesamtdrehimpuls  $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$  verwendet und  $\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$  schreibt als

$$\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\vec{\mathbf{J}}^2 - \vec{\mathbf{L}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2), \quad (\text{XV.6})$$

was man auf Eigenzuständen zu  $\vec{\mathbf{J}}^2$  und  $\vec{\mathbf{J}}_3$  auswerten kann.

Für das Coulomb-Potential kann man die entsprechende Energieverschiebung in erster Ordnung damit bestimmen als

$$\Delta_{njl} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{\hbar^2 e^2}{2} \left( j(j+1) - l(l+1) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \right) \int_0^\infty dr \frac{1}{r} |R_{nl}(r)|^2. \quad (\text{XV.7})$$

Die Singularität des Integrals stellt kein Problem dar, da die Radialfunktionen bei kleinen  $r$  von der Form  $r^l$  sind und der zugehörige Koeffizient im Falle  $l = 0$  verschwindet.

Da  $|\vec{\mathbf{L}}|$  und  $|\vec{\mathbf{S}}|$  von der Grösse  $\hbar$  sind, kann man mit dem Bohrschen Radius  $a$  abschätzen

$$\mathbf{W}_{\text{LS}} = \frac{e^2}{m_e^2c^2} \frac{\hbar^2}{a^3}, \quad (\text{XV.8})$$

und damit, da  $\mathbf{H}_0$  von der Größenordnung  $e^2/a$  ist,

$$\frac{\mathbf{W}_{\text{LS}}}{\mathbf{H}_0} \simeq \frac{e^4}{\hbar^2c^2} = \alpha^2. \quad (\text{XV.9})$$

<sup>1</sup>Hier und im folgenden ist die Abschätzung der Größe von Operatoren im Sinne von Erwartungswerten in typischen Zuständen zu verstehen.

### XV.1.c Darwin-Term

In der Dirac-Gleichung ist die Wechselwirkung lokal. In der nicht-relativistischen Näherung, aus der man die Korrekturterme zur Schrödinger-Gleichung gewinnt, entsteht aber durch das Abbrechen der Reihe in  $v/c$  eine Nicht-Lokalität. Diese nicht-lokale Wechselwirkung ist also ein Artefakt der Näherung. Der **Darwin-Term**, der sich so ergibt, ist

$$\mathbf{W}_D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2} \Delta \left( -\frac{e^2}{r} \right) = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2c^2} \delta(r). \quad (\text{XV.10})$$

Für Zustände mit der Wellenfunktion  $\psi(r)$  ergibt dies eine Korrektur

$$\frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2c^2} |\psi(0)|^2. \quad (\text{XV.11})$$

Da nur die Wellenfunktionen der  $s$ -Elektronen am Ursprung von Null verschieden sind, wirkt sich der Darwin-Term nur auf die  $s$ -Elektronen aus!

Zur Abschätzung der Größe verwenden wir  $|\psi(0)|^2 \simeq 1/a^3 = (m_e^3 e^6)$ , so daß

$$\mathbf{W}_D \simeq m_e^2 c^2 \frac{e^8}{\hbar^4 c^4} = m_e c^2 \alpha^4 \quad (\text{XV.12})$$

und damit

$$\frac{\mathbf{W}_D}{\mathbf{H}_0} \simeq \alpha^2. \quad (\text{XV.13})$$

Die gesamte Feinstruktur ist gegeben als die Summe der genannten Beiträge,

$$\mathbf{W}_f = \mathbf{W}_M + \mathbf{W}_{\text{LS}} + \mathbf{W}_D. \quad (\text{XV.14})$$

Interessanterweise ergeben diese Terme (aufgrund verschiedener Beiträge) dieselbe Absenkung für das  $2s_{1/2}$  Niveau und das  $2p_{1/2}$  Niveau.<sup>2</sup> Dies ist auch in der exakten Lösung der Dirac-Gleichung der Fall. Das  $2p_{3/2}$  Niveau wird dagegen weniger stark abgesenkt, so daß seine Entartung mit  $2s_{1/2}$  und  $2p_{1/2}$  durch die Feinstrukturterme aufgehoben wird.

## XV.2 Lamb-Shift

Der **Lamb-Shift** ist eine Korrektur, die ihren Ursprung in den Strahlungskorrekturen der Quantenelektrodynamik hat. Der Lamb-Shift ist proportional zu  $|\psi(0)|^2$  und wirkt sich damit nur auf die  $s$ -Zustände aus. Dadurch kommt es hier zu einer Aufhebung der Entartung der  $2s_{1/2}$  und  $2p_{1/2}$  Niveaus. Die Frequenz des dann möglichen Übergangs zwischen diesen beiden Niveaus ist 1057 MHz. Die Entdeckung dieses Übergangs war ein wichtiger Meilenstein in der Entwicklung der Quantenelektrodynamik.

<sup>2</sup>Wir verwenden die übliche spektroskopische Notation  $nl_j$ , wobei der Drehimpulszustand durch den entsprechenden Buchstaben beschrieben wird.

### XV.3 Hyperfeinstruktur

Die **Hyperfeinstruktur** entsteht durch das magnetische Moment des Protons, das durch dessen Spin hervorgerufen wird.<sup>3</sup> Der entsprechende Spinoperator ist der Kernspin  $\vec{\mathbf{I}}$ . Das magnetische Moment des Protons ist

$$\vec{\mathbf{M}} = \frac{e_0 g_p}{2m_p c} \vec{\mathbf{I}} = g_p \mu_p \frac{\vec{\mathbf{I}}}{\hbar} \quad (\text{XV.15})$$

mit dem Kernmagneton  $\mu_p$ . Für das Proton ist der gyromagnetische Faktor  $g_p = 5.585$ . Das magnetische Moment erzeugt ein Magnetfeld

$$\vec{\mathbf{B}} = \frac{8\pi}{3} \vec{\mathbf{M}} \delta(\vec{x}) + \frac{3\vec{\mathbf{M}} \cdot \vec{x}}{r^5} \vec{x} - \frac{1}{r^3} \vec{\mathbf{M}}. \quad (\text{XV.16})$$

Die Wechselwirkung des Elektrons mit diesem Magnetfeld ergibt die Hyperfeinstruktur mit dem Operator

$$\mathbf{W}_{\text{hf}} = -\frac{e}{m_e c} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{B}}. \quad (\text{XV.17})$$

Um diese Wechselwirkung in Störungstheorie zu behandeln, ist es günstig, den Gesamtspin  $\vec{\mathbf{F}} = \vec{\mathbf{S}} + \vec{\mathbf{I}}$  einzuführen und  $\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{I}}$  auszudrücken als

$$\vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{I}} = \frac{1}{2} (\vec{\mathbf{F}}^2 - \vec{\mathbf{S}}^2 - \vec{\mathbf{I}}^2). \quad (\text{XV.18})$$

Die Größenordnung der Hyperfeinstrukturkorrektur kann man für  $l = 0$  abschätzen als

$$\frac{4g_p m_e^2 c^2 \alpha^4}{3m_p n^3} \langle \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{\mathbf{I}} \rangle, \quad (\text{XV.19})$$

und man findet

$$\frac{\mathbf{W}_{\text{hf}}}{\mathbf{H}_{\text{LS}}} \simeq \frac{1}{2000}. \quad (\text{XV.20})$$

Die Unterdrückung der Hyperfeinstruktur gegenüber der Feinstruktur geht vor allem auf die um einen Faktor  $\sim 2000$  größere Masse des Protons gegenüber der des Elektrons zurück.

Die Hyperfeinstruktur spaltet die Niveaus  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , etc. jeweils in zwei Niveaus auf. Der Hyperfeinübergang zwischen  $F = 1$  und  $F = 0$  des  $1s_{1/2}$  Niveaus im Wasserstoff ist in der Radioastronomie von großer Bedeutung und dort als 21 cm-Linie bekannt.

<sup>3</sup>Eine wichtige Anwendung der Physik des Kernspins ist die Kernspintomographie.