Universität Potsdam

series of un-authorized lecture notes
volume 6

theoretische physik III

Quantenmechanik I

martin wilkens

Inhalt

I Vorkurs **15**

1 Quantenhypothesen **17**

1.1 Übersicht 17

1.2 Die Geburt von $\hbar$ 20

1.3 Bohrsches Atommodell 25

1.4 Wellenmechanik 28

1.5 Matrizenmechanik 30

1.6 Ausblick – das Gerüst der Quantentheorie 36

2 Wahrscheinlichkeit **39**

2.1 W'keitsraum 39

2.2 Binomialverteilung 43

II Hauptkurs **47**

1 Die ψ-Funktion des Massepunktes **49**

1.1 Zustandspostulat und Superpositionsprinzip 50

1.2 Schrödingergleichung des freien Teilchens 54

1.3 Impulsdarstellung 56

1.4 Freie Wellenpakete zerfließen 58

2 Die ψ-Funktion in der Energiedarstellung **63**

2.1 Zeitentwicklungspostulat und Hamiltonoperator 63

2.2 Kontinuitätsgleichung und W'keitserhaltung 65

2.3 Der Massepunkt im unendlich tiefen Potentialtopf 66

2.4 Mathematischer Exkurs: Hilbertraum 70

2.5 . . . und Operatoren 73

3 Observable und Messprozess **85**

3.1 Operatoren und Korrespondenzprinzip 85

3.2 Observablenpostulat und Messprozess 89

3.3 Unschärferelation 91

3.4 . . . and their (mis)interpretations 93

3.5 Kompatible Observable 95

3.6 Übung: Ehrenfest'sches Theorem 96

 ©Martin Wilkens

3.7 Übung: Der Massepunkt im konstanten Kraftfeld 98

4 1D Potentialprobleme 101

4.1 Gebundene und Streuzustände 101

4.2 Streuung an der Potentialstufe 102

4.3 Allgemeine Eigenschaften der S-Matrix 107

4.4 Ergänzung: Wronski and all that 112

5 Harmonischer Oszillator 121

5.1 Erzeuger und Vernichter 121

5.2 Spektrum 122

5.3 Ergänzung: Sturm-Liouville 126

5.4 Ergänzung: Bras and Kets and Rock'n Roll 128

6 Drehimpuls 133

6.1 Bahndrehimpuls und Korrespondenzprinzip 133

6.2 Drehimpuls algebraisch 134

6.3 Bahndrehimpuls in Kugelkoordinaten 139

6.4 Ergänzung: Legendre-Polynome und zugeordnete Legendrefunktionen 146

7 Das Coulombproblem 151

7.1 Skalenhierarchie 152

7.2 Differentialgleichung 154
7.3 Verwandte Zwei-Teilchen Probleme 159
7.4 Ergänzung: Laguerrsche Polynome 162

8 Elektromagnetische Wechselwirkung 169
8.1 Minimale Kopplung 169
8.2 Eichinvarianz 172
8.3 Ergänzung: Aharonov-Bohm Effekt 177
8.4 Übung: Normaler Zeemaneffekt 177
8.5 Übung: Quanten-Hall Effekt 179

9 Spin und Drehimpuls 181
9.1 Spin-$\frac{1}{2}$ 182
9.2 Magnetsische Moment und Spinpräzession 183
9.3 Spinresonanz – Nutation 185
9.4 Stern-Gerlach Effekt 188
9.5 Pauligleichung 190

10 Drehungen 193
10.1 Bahndrehimpuls und Drehungen 193
10.2 Skalar, Vektor, Tensor 196
10.3 Spin und Drehungen 198

10.4 Ergänzung: Drehungen im $\mathbb{R}^3$ 201

11 Addition von Drehimpulsen 207

11.1 Gesamtdrehimpuls 207

11.2 Addition zweier Spin-1/2 208

11.3 Clebsch-Gordan and all that 210

11.4 Übung: Addition Bahndrehimpuls und Spin-1/2 213

12 Stationäre Störungstheorie 215

12.1 Nichtentartetes Niveau 216

12.2 Quadratischer Stark-Effket 219

12.3 Entartetes Niveau 220

12.4 Linearer Stark-Effekt 221

12.5 Ergänzung: Variationsmethoden, WKB 222

12.6 Übung: Das H_2^+-Molekül 224

13 Elemente der Atomphysik 229

13.1 Feinstruktur 230

13.2 Hyperfeinstruktur 235

13.3 Anormaler Zeemaneffekt 237

13.4 Übung: Paschen-Back Effekt 238

14 Identische Teilchen **241**

14.1 Symmetrisierungspostulat 242

14.2 Spin-Statistik Theorem und Pauli-Verbot 244

14.3 Besetzungszahldarstellung 245

14.4 Fermikugel 248

14.5 Bose-Kondensat 250

15 Dynamik **253**

15.1 Heisenbergbild 253

15.2 Zeitabhängige Störungen – Wechselwirkungsbild 256

15.3 Emission und Absorption 260

15.4 Fermis Goldene Regel 263

15.5 Ergänzung: Streuquerschnitt in Bornscher Näherung 265

16 EPR Pardoxon und Bellsche Ungleichungen **267**

16.1 EPR 269

16.2 Bellsche Ungleichungen 273

 ©Martin Wilkens

Vorwort

Vorgelegt werden hier Notizen zur Vorlesung “Quantenmechanik I” die als Kursvorlesung “Theoretische Physik III” mit einem Umfang von 4SWS (+2SWS Übungen) in Potsdam im 4. Semester angeboten wird.

Die Notizen spiegeln den Gang der Vorlesung wieder. An manchen Stellen sind sie ausführlicher, anderes ist in die Übungen verwiesen.

Die Vorlesung folgt der Standard-Route “Wellenmechanik - Quantenmechanik”. Verglichen mit der Alternativ-Route über Polarisation (bzw. Spin-1/2) und endliche Hilberträume müssen auf dieser Route gleich zu Beginn unbeschränkte Operatoren und kontinuierliche Spektralscharen eingeführt werden. Dieser Kulturschock wird meiner Erfahrung nach jedoch besser abgefangen als manche glauben.

Der Vorlesung ist ein sog Vorkurs vorgeschaltet. Thema im Vorkurs sind eine historischer Überblick, ein paar erläuternde Bemerkungen zur Wahrscheinlichkeitstheorie und – falls ich mich nicht verplappere – partielle Differentialgleichungen, Fourieranalyse und was man so braucht. Man sollte der Kursvorlesung aber auch folgen können wenn man den Vorkurs schwänzt ....

Die Notizen erheben keinerlei Anspruch auf Originalität. Lehrbücher zur Quantenmechanik gibt es zuhauf, mehr als etwa zur klassischen Mechanik

oder zur Elektrodynamik. Eine kurze kommentierte Auswahl:

Standardtänze – zumindest einen sollte man beherrschen ...

- Messiah QM I und QM II. Der Klassiker der 70'er. Nach wie vor empfehlenswert.
- Schwabl QM I und QM II. Bei Springer neu aufgelegt. Solide. Empfehlenswert.
- Rollnik QT I und QT II. Bei Springer neu aufgelegt. Wie Schwabl, aber etwas moderner. Eingeschränkt empfehlenswert.
- Cohen-Tannoudji et al. QM I und II. Etwas ungewöhnliche Darstellung mit Hauptteilen, Komplementen (Ergänzungen), Anhängen, Übungen zum Hauptteil, Übungen zum Komplement, Lösung von Übungen, ... Aufgrund seines Umfangs sehr beliebt ("So dick? Da muss doch wohl alles drin sein ..."). Etwas non-chalant bei der Mathematik. Eingeschränkt empfehlenswert.
- Basdevant & Dalibard QM. Beaucoup discursive, beaucoup originale, tres Francais. Die beste Auswahl von Kopfnoten (Zitaten), die ich kenne. Schön ergänzt um ein weiters Buch *The Quantum Mechanics Solver – How to Apply Quantum Theory to Modern Physics*. Wer hier bohrt, kann unter Umständen für die Übungsaufgaben profitieren ...
- Galindo Pascual QM I und QM II. Für Aficionados einer mathematisch formulierten QM die noch vor der vollen Dröhnung (Thirring) zurückschrecken, sich aber trotzdem für die filigranen Feinheiten der Funktionalanalysis begeistern können. Bei meinen Mitarbeitern und Kollegen aus der Theorie sehr geschätzt.

Reihen gibt es viele. Manche so, manche la la ...

- Greiner. Kommt mit zahlreichen durchgerechneten Aufgaben ergänzt um historischen Anmerkungen zu den Gründervätern der QM. Mütter scheint sie leider nicht gehabt zu haben ...
- Noltig. Wie Greiner, ergänzt durch zahlreichen Verständnisfragen.
- Fließbach. Etwas dünner als Greiner oder Noltig. Nebenfachstudenten mit Hauptfach Mathematik sollten hier die Finger von lassen ... oder gerade nicht.
- Scheck. Formal ambitioniert, zwar nicht wirklich erhellend, trotzdem ok. Ärgerlich (dafür kann der Autor nichts) sind die matschigen Halbtonboxen und ähnlicher didaktischer Krimskrams, der nur das Auge (und den Verstand) beleidigt. Springer will halt "modern wirken". Immerhin nicht ganz so schlimm wie Wiley-VCH ...

Unikate sind eine Bereicherung. Ohne Sie wäre die Welt ärmer ...

- Sakurai *Modern Quantum Mechanics*. Unorthodoxer Aufbau; beginnt mit Polarisation von Licht/Photonen bzw. Spin-1/2. Erfrischend. Sein Umgang mit Dirac's Bra-Ket Formalismus ist allerdings ein Alptraum.
- Leisi *Quantenmechanik*, gerade bei Springer erschienen. Ehrenwerter Versuch, den Stoff der Theoretischen Physik und Experimentalphysik zu integrieren. Da keinerlei roter Faden erkennbar leider grandios gescheitert. Trotzdem – Chapeau! Lieber groß scheitern als klein durchkommen :-)
- Thirring *Quantum Mathematical Physics*. Nur was für Junkies. Konzentrierter Stoff allererster Sahne. Kann erst im dritten Durchgang voll genossen werden. Und das auch nur in homöopathischen Dosen ...
- Landau-Lifschitz, Bd III (Quantenmechanik). Der Goethe unter den Lehrbüchern. Das einzige Werk zur QM das kein einziges mal den Begriff "Hilbertraum" erwähnt.

- Ludwig *Einführung in die Grundlagen der Theoretischen Physik III.* Der Hegel unter den Lehrbüchern. Vielschichtig, zuweilen etwas verschwurbelt (jedes dritte Wort erscheint in Anführungszeichen). Bemüht sich um wissenschaftstheoretische Begriffsanalyse bei gleichzeitiger Abhandlung der Quantenmechanik. Stark gewöhnungsbedürftig, allerdings für einen zweiten Durchgang durchaus empfehlenswert. Skandalös ist das Fehlen eines Schlagwortregisters.

Favoriten sind nicht unbedingt für die Vorlesung geeignet, haben bei mir aber einen Ehrenplatz auf dem Regal ...

- Haake "Einführung in die Theoretische Physik". Enthält eine Kurzfassung der QM (<100 Seiten) die von allen Kurzfassungen die Beste ist. Verzichtet weitgehend auf mathematischen Rahmen, ohne ungenau zu sein. Eignet sich hervorragend für einen ersten Durchgang. Der Autor behauptet für Lehramtskandidaten geschrieben zu haben. So wünscht man sich die LehrerInnen seiner Töchter! Beim Verlag leider vergriffen. Liegt aber als gezipptes .ps auf `http://www.theo-phys.uni-essen.de/tp/ags/haake_dir/h`
- Keith Hannabuss "Introduction to Quantum Theory". Kurz und bündig. Dabei umfassend und präzise. Sehr Empfehlenswert.
- Leslie Ballentine. Rigoros ohne unlesbar zu sein. Ein Kreuzritter der "Ensemble-Interpretation". Prentice Hall, bei World-Scientific neu aufgelegt. Empfehlenswert.
- Feynman Band III (QM). Für alle, die mit der Mathematik auf Kriegsfuß stehen, wird hier ein guter Einstieg vermittelt. Trotzdem – intelektuell anspruchsvoll, bloß nicht unterschätzen! Autor der sprichwörtlichen Zeile, wonach das Phänomen der Beugung am Doppelspalt "in sich den Kern der Quantenmechanik birgt. In Wirklichkeit enthält es das *einzige* Geheimnis".

- Straumann. Mathematisch orientiert aber nicht übermäßig pretentiös. Schweizer Präzisionsarbeit. Enthält die beste Zusammenfassung und Würdigung der Planck'schen Arbeiten. die ich kenne.
- Gernot Münster *Quantentheorie*, de Gruyter (2006). Enthebt mich der Pflicht, mein Vorlesungsskript ordentlich ins Netz zu stellen. Ergänzt um ein weiterführendes Lehrbuch (etwa Schwabl) hätte man alles was man braucht.
- Silvia Arroyo Camejo *Skurrile Quantenwelt*. Populärwissenschaftlich gehaltene Auseinandersetzung mit der QM. Gerade bei Springer erschienen. Hinreißend. Frau Arroyo Camjo ist die wohl jüngste Autorin, die sich an die QM gewagt hat. Sie studiert Physik an der HU Berlin – im Grundstudium. Mit ihrem klaren Bekenntnis zur Mathematik hebt sie sich von anderen populärwissenschaftlichen Darstellungen der QM wohltuend ab.

Russen haben viele Lehrbücher verfasst, nicht nur LL ...

- Blochinzew.
- Davydov.

Schliesslich sei auf das WWW hingewiesen, das eine Unzahl ausgearbeiteter Vorlesungsnotizen (wie diese) bereit hält. Darunter gibt es wahre Horrorszenarien (URL hab' ich zum Glück vergessen), und wahre Perlen (beispielsweise das Skriptum von R.F. Werner, Univ. Braunschweig).

Ach ja – die Mathematik. Da empfehle ich die Lehrbücher von Klaus Jänich. Wärmstens. Die sind nämlich genau richtig. Und für die Funktionalanalysis das einschlägige Lehrbuch von Siegfried Grossmann.

Zu guter Letzt – Philosophie. Gehört ja eigentlich mit zur Grundausbildung einer Physikers. Vielleicht Poppers' *Logik der Forschung* – auch wenn der heutzutage

etwas aus der Mode ist. Oder – als Gegendroge – Feyerabend *Probleme des Empirismus*. Meine Empfehlung: Henning Genz *Wie die Naturgesetze Wirklichkeit schaffen – Über Physik und Realität*, Hanser (2002). Noch besser: ein Seminar in der Philosophischen Fakultät zur Erkenntnis- und Wissenschaftstheorie ...

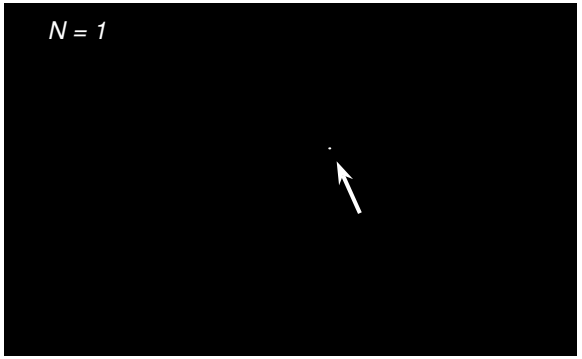
 ©Martin Wilkens

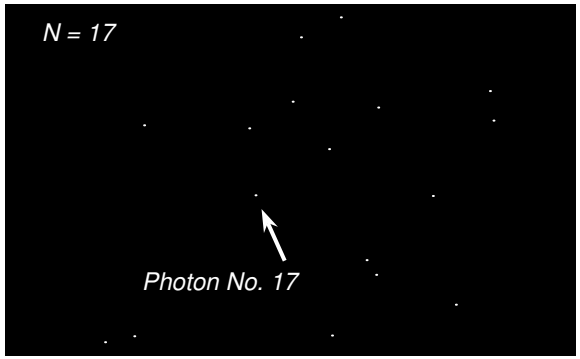
Teil I

Vorkurs

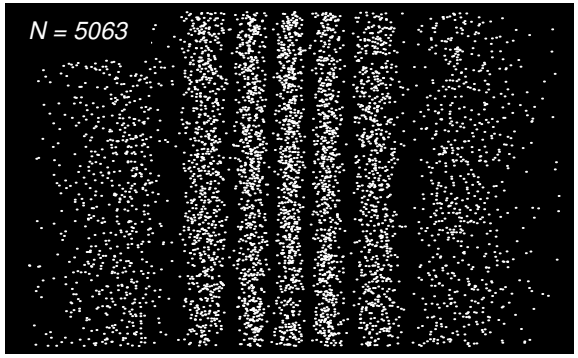
Kapitel 1

Quantenhypothesen



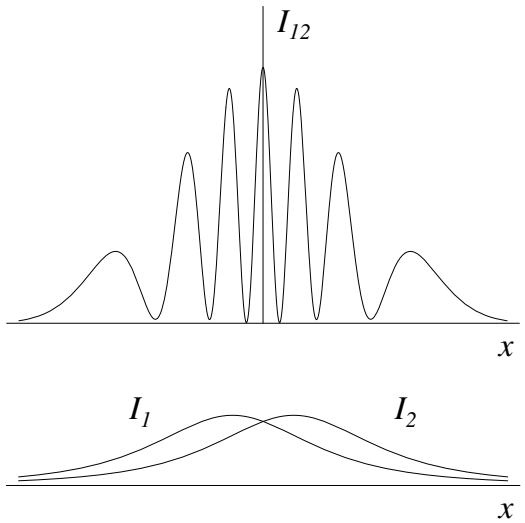


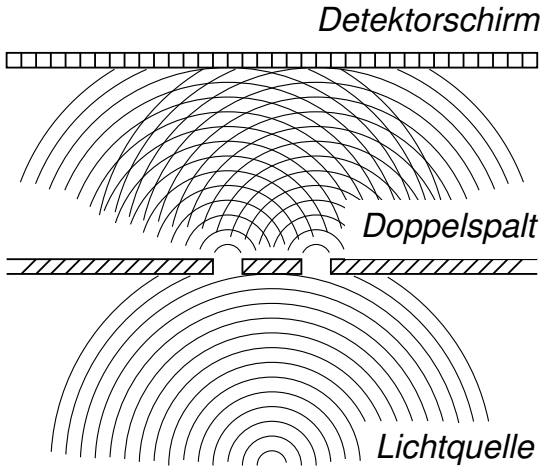
1.1 Übersicht



Die Quantenmechanik entstand als man Anfang des 20 Jhdts experimentell in Bereiche vorstieß, deren Längen-, Energie- und andere -Skalen sich nicht nur einer unmittelbaren Anschauung entzogen – das taten die meisten Experimente des 19Jhdts auch – sondern sich darüberhinaus selbst gegenüber den schon damals hoch-artifiziellen Erklärungsmustern und Begriffssystemen der Physik als resistent erwiesen: kleine Sachen verhielten sich irgendwie nicht so, wie man es aufgrund einer gedanklichen Verkleinerung großer Sachen erwartet hätte.

Insbesondere wiesen Dinge, die man eigentlich für Teilchen bzw Teilchenschwärme hielt, unter bestimmten Bedingungen Eigenschaften auf, die man eher bei Wellen





vermutet hätte (Interferenz, Beugung) während sie sich unter anderen Bedinungen genauso verhielten, wie man es von einem Teilchschwarm gewohnt war. Auch Licht gab unter bestimmten Bedinungen zu Erscheinungen Anlass, die besser mit einem Teilchenschwarm zu erklären waren (Hohlraumstrahlung, Photoeffekt), unter anderen Bedingungen aber weiterhin hervorragend zu einer Wellenvorstellung passten.

Da nun aber "Welle" und "Teilchen" sich einander ausschließende Begriffe sind geriet mit diesen Befunden die ganze schöne Einteilung physikalischer Gegenstände in "Welle" und "Teilchen" in eine gewisse Unordnung.

Teilchen	Welle
lokalisiert auf Bahn	ausgedehnt in Raum und Zeit
unteilbar	teilbar
Ort und Impuls	Amplitude und Phase

Als besonders irritierend erwies sich dabei die Tatsache, dass individuelle Messergebnisse an kleinen Dingen nicht immer reproduzierbar waren, sondern von Zufallselementen beeinflusst schienen, die selbst unter Bedingungen höchster Präzision nicht elimierbar waren. Beispielsweise ist es schlicht unmöglich, beim Photoelektrischen Effekt vorauszusagen, wann das nächste Elektron herausgeschlagen wird.

Es folgte eine intensive Debatte, bei der die Physik erstmals auch die Beziehung von Experiment und Theorie genauer unter die Lupe nahm: wenn denn das Elektron ein Teilchen ist, wie können wir uns von seiner Bahn vergewissern? Und wenn es eine Welle ist – welches Experiment gäbe denn Auskunft über seine Phase und seine Amplitude? Im Laufe dieser Debatte gelangte man zur Einsicht, dass ein sog *naiver Realismus* – das Elektron "ist" Teilchen mit Bahn und allem was dazugehört – sich für physikalische Erklärungen auf der atomaren und sub-atomaren Skala nicht eignet. An die Stelle der Welle-Teilchen Dichotomie trat alsbald die Vorstellung von einem sog *Welle-Teilchen Dualismus*: Teilchen und Welle sind verschiedene,

sich ergänzende Aspekte ein-und-derselben Entität "Elektron". In der freien Propagation, aber auch im Interferenzmuster, offenbart sich sein Wellencharakter. Im individuellen Nachweis – dem "Click" – aber auch dem Stoß, offenbart sich sein Teilchencharakter.

Die größte Erschütterung, die die Quantenmechanik bewirkte, betraf jedoch den sog *klassischen Determinismus*. Die Auffassung "Gib mir die Newtonschen Gesetze nebst Anfangsbedinungen, und ich sage Dir was der Fall sein wird" erwies sich als ebenso unhaltbar wie die Einteilung der Welt in Welle und Teilchen. An die Stelle des klassischen Determinismus trat der sog *Probabilismus* demzufolge zwar die W'keiten des Ausgangs einer Messung vorausgesagt werden können, nicht aber der Messwert einer individuellen Messung. Das Streifenmuster im Interferenzexperiment ist demnach nicht die Intensitätsverteilung einer klassischen Welle, sondern Häufigkeitsverteilung räumlich lokalisierter Schwärzungen die ihre natürliche Erklärung in den Einschlägen von teilchenartigen Dingen findet.

Mit der probabilistischen Interpretation der Quantenmechanik hatte der Welle-Teilchen Dualismus, verstanden als (Quanten-)Eigenschaft eines konkreten Individuums, eigentlich ausgedient. Interferenzmuster sind Häufigkeitsverteilungen, und die charakterisieren ein statistisches Ensemble und nicht ein Individuum. Dass der Welle-Teilchen Dualismus trotzdem munter fortlebt – schauen Sie nur mal in Ihr Schulbuch oder Ihr Lehrbuch – verdankt er vermutlich seiner gleichnishaften Bildlichkeit.

Für die Belange der Physik gilt die Debatte um die Grundlagen der Quantenmechanik größtenteils abgeschlossen – alles "ist" (Quanten-)Feld, und Teilchen sind die Anregungen dieser Felder – aber in der Philosophie, hier insbesondere Erkenntnistheorie und Wissenschaftstheorie wird sie munter fortgeführt. Eigentlich sollte jede(r) PhysikerIn einmal ein Seminar bei den Philosophen zu diesen Themenkreisen besuchen ...

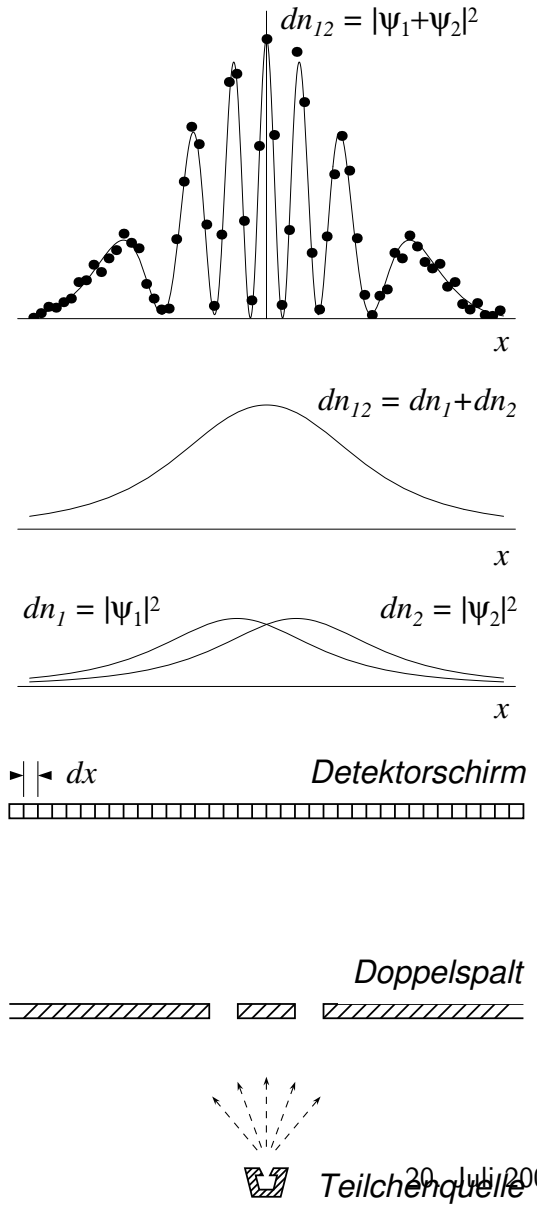


Abb 1.1 *Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858–1947); Nobelpreis für Physik 1918 "in reckognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta"*

1.2 Die Geburt von $\hbar$

Geboren wurde die Quantenmechanik auf einer Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 14. Dezember anno 1900 zu Berlin. Hier hält Max Planck seinen Vortrag *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum.*[1] Hinter dem etwas sperrigen Titel verbirgt sich die Lösung eines Puzzles – das Strahlungsspekturm eines schwarzen Körpers – bei dem sich Theorie und Experiment bis dato heftig widersprachen. Vorhang auf:

Max Planck (1900): Die Schwarzkörperstrahlung ist spektral so verteilt *als ob* Materie elektromagnetische Strahlung in granularer Form emittiert und absorbiert – die Energie einer elementaren Portion Strahlung der Frequenz ω ist $E = \hbar\omega$ mit[2]

$$\hbar \approx 10^{-34}\,\mathrm{J\,sec} \qquad \text{Planck'sches Wirkungsquantum}\,. \tag{1.1}$$

In der älteren Literatur wird häufig $h = 2\pi\hbar$ als Wirkungsquantum bezeichnet und $\hbar$ (sprich: h-quer; engl: aitsch-bar) als reduziertes Wirkungsquantum. Statt $E = \hbar\omega$ liest man dann $E = h\nu$, von Planck genannt *Energieelement.*

Unter einem schwarzen Körper versteht man einen Körper, der Strahlung zwar absorbiert und emittiert, nicht aber reflektiert. Im thermodynamischen Gleichgewicht halten sich Emission und Absorption natürlich die Waage. Im Falle eines idealen

[1] Abgedruckt in: Verhandlungen d. Deutschen physikal. Gesellschaft **2**, p. 237 (1900). Eine detaillierte Ausarbeitung findet sich in: *über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum*, Drudes Annalen (Annalen der Physik) p. 553 (1901). Die Planckschen Arbeiten zum Strahlungsgesetz im Faksimile: *Ostwalds Klassiker der Exakten Wissenschaften*, Band **206**, Verlag Harri Deutsch (1997), ISBN 3-8171-3206-9.

[2] Genauer $\hbar \approx (1.05457266 \pm 0.00000063) \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,sec}$.

schwarzen Körpers hängt das Emissionsspektrum – das sog *Normalspekturm* – definitionsgemäß ausschließlich von der Temperatur des Körpers ab, nicht aber seiner materiellen Beschaffenheit. Nahezu perfekte schwarze Körper lassen sich durch einen Hohlkörper realisieren, dessen Wände auf konstanter Temperatur gehalten werden. Ein kleines Loch in einer der Wände macht es möglich, das Strahlungsfeld, das sich im Inneren einstellt, zu analysieren. Viele Dinge in Ihrer Umgebung, angefangen von einem Ofen bis hin zum Universum (Mirowellenhintergrund!) kommen dem idealen schwarzen Körper übrigens recht nahe.

Das Puzzle, dessen Lösung Planck mit seiner Hypothese gelang,[3] lässt sich kurz zusammenfassen: Nach der Elektrodynamik ist das elektromagnetische Feld in einem Hohlraum eine abzählbar unendliche Menge von harmonischen Oszillatoren. Nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Thermodynamik hat jeder Oszillator im Mittel die Energie $k_\mathrm{B}T$ (k_B ist die Boltzmannkonstante, und T ist die Temperatur der Wände). Das Strahlungsfeld hätte demzufolge unendliche Energie. Hat es aber nicht – schließlich ist bislang noch niemand beim Öffnen seiner Ofenklappe instantan verdampft. Statt dessen ist die Energie im Hohlraum (Volumen V) gegeben $\propto VT^4$, sog Stefan-Boltzmann-Gesetz (Stefan 1879; Boltzmann 1884).

Planck hatte sich schon lange mit dem Problem auseinandergesetzt – er war gewissermaßen ein Experte der Hohlraumstrahlung. Ein entscheidender Durchbrauch gelang ihm einige Monate vor der denkwürdigen Dezember-Sitzung. Bereits am Abend des 7. Oktober war es ihm gelungen, die bereits länger bekannten Hochfrequenzdaten mit den vergleichsweise neuen Daten für kleine Frequenzen in einer Formel zu vereinen. Unter dem Titel *Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung*[4]

In Raumbereichen wo sich keine Ladungen und Ströme befinden genügt das elektromagnetische Feld den Maxwellschen Gleichungen $\vec{\nabla}\cdot\vec{E}=0$, $\vec{\nabla}\times\vec{B}=c^{-2}\dot{\vec{E}}$, $\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\dot{\vec{B}}$, $\vec{\nabla}\cdot\vec{B}=0$, und die in einem Volumen V gespeicherte elektromagnetische Energie berechnet sich zu

$$U=\frac{\varepsilon_0}{2}\int_V\left[\vec{E}^2+c^2\vec{B}^2\right]d^3x\,. \tag{1.2}$$

Für eine stehende elektromagnetische Welle, $\vec{E}(\vec{x},t)=E(t)\vec{e}_y\cos(kx)$, $\vec{B}(\vec{x},t)=B(t)\vec{e}_z\sin(kx)$ impliziert M'wll Bewegungsgleichungen für die Amplituden $\dot{E}=\omega cB$, $c\dot{B}=-\omega E$, wobei $\omega=ck$. Mit der Bezeichnung $Q:=cB/A$, $P:=E/A$, worin $A=\sqrt{2\omega/(\varepsilon_0 V)}$, lesen sich die Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}=\omega P\,,\qquad \dot{P}=-\omega Q\,, \tag{1.3}$$

und es ist $U\equiv H(P,Q)$ mit

$$H(P,Q)=\frac{\omega}{2}\left(P^2+Q^2\right) \tag{1.4}$$

Hamiltonfunktion zu (1.3)! Verallgemeinert: jeder Mode des Strahlungfeldes entspricht ein harmonischer Oszillator dessen Frequenz durch die Frequenz der Mode gegeben ist. Die Auslenkung Q entspricht der magnetischen Feldamplitude der jeweiligen Mode und der kanonisch konjugierte Impuls entspricht ihrer elektrischen Feldamplitude. 20. Juli 2006

[3]...und dessen Lösung insbesondere auch für die Glühbirnenfertigung von technologischem Interesse war, die angesichts der zunehmenden Elektrifizierung um die Jahruhundertwende an Bedeutung gewann: wie hängen Lichtausbeute und Spektrum eines Glühfades von dessen Temperatur ab?

[4]Verhandlungen d. Deutschen physikal. Gesellschaft **2**, p. 202 (1900)

präsentiert er seine Interpolationsformel auf der Oktober-Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 19. Okt. 1900. In der heutzutage gebräuchlichen Notation

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\left(\frac{\hbar\omega}{\exp\{\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}\right) . \tag{1.5}$$

Der Vorfaktor ist die Zahl der Moden (wegen Polarisation 2 für jede Wellenzahl $\vec{k} = \frac{2\pi}{V^{\frac{1}{3}}}(n_x, n_y, n_z)$, $n_i = 0, \pm 1, \ldots$) pro Volumen V und Frequenzintervall $d\omega$. Für kleine Frequenzen $\hbar\omega \ll k_\mathrm{B}T$ erhält man das Rayleigh-Jeans Gesetz $\rho \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_\mathrm{B}T$ das, der klassischen Physik zufolge, eigentlich für alle Frequenzen gelten sollte. Für große Frequenzen erhält man das *Wiensche Gesetz* (Wien 1896), das empirisch bereits gut gesichert war, für das es jedoch bis dato keine Erklärung gab. Das Integral $u := \int_0^\infty \rho(\omega, T)$ (ohne Nullpunkts-Energie)[5] berechnet sich zu $u = bT^4$, in Übereinstimmung mit Stefan-Boltzmann-Gesetz (Stefan 1879; Boltzmann 1884). [Benutze $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$.]

Planck wollte die Formel aber nicht nur aufstellen, sondern sie auch physikalisch interpretieren. Das war ihm im Dezember schließlich auch gelungen, aber so recht anfreunden konnte er sich mit seinem eigenen Kustgriff nicht. Noch 30 Jahre später bezeichnet er seine Arbeit als "Akt der Verzweiflung ..., dass ich unter allen Umständen, koste es was es wolle, ein positives Resultat herbeiführen müsste."

Einstein erkannte wohl als Erster die Tragweite der Planckschen Arbeit und die "neue Physik" die darin aufblitzte. In seiner Arbeit *Über eine die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*[6] interessiert er

[5] Der Term $\frac{\hbar\omega}{2}$ in der Klammer, die sog *Nullpunktsenergie*, wurde von Planck erst später gefunden (1912). Seine Begründung für den Term gilt aus heutiger Sicht als "falsch", der Term selber als korrekt.

[6] Ann. Phys. **17**, 132 (1905); die Einsteinschen Annalen Arbeiten sind als Sammelwerk erschienen: *Einstein's Annalen Papers – The Complete Collection 1901–1922*, Herausgegeben von Jürgen

sich inbesondere für den Hochfrequenzlimes der Planckschen Strahlungsformel – das Wiensche Gesetz – in dem sich die "neue Physik" am deutlichsten manifestiert. Einstein stellt fest, dass die Thermodynamik des entsprechenden Strahlungsfeldes von der Thermodynamik eines idealen Gases nicht zu unterscheiden ist.

> Monochromatische Strahlung von geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich im wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Größe $h\nu$ bestünde.

In einer heutzutage gebräuchlichen Formulierung:

Albert Einstein (1905): Plancks elementare Energieportion einer Feldmode mit Wellenvektor $\vec{k}$ und Frequenz $\omega = ck$ kann als ein Teilchen ("Lichtteilchen"=Photon) mit Energie E und Impuls $\vec{p}$ aufgefasst werden,

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ \vec{p} &= \hbar\vec{k} \end{aligned} \qquad \text{Planck-Einstein Beziehung}\,. \tag{1.6}$$

Begründung: Die spezielle Relativitätstheorie sagt $E^2 = m^2c^4 + c^2p^2$; für ein Teilchen der Masse $m = 0$ also $E^2 = c^2p^2$. Nach Planck ist aber $E = \hbar\omega$, und mit der Dispersionsrelation $\omega = ck$ ergibt sich $p = \hbar k$.[7]

Zwar bleibt auch Einstein wie schon Planck hier beim *als ob* (das ist das heuristische Prinzip). Im Gegensatz zu Planck aber erweiter er das "als ob" und schreibt

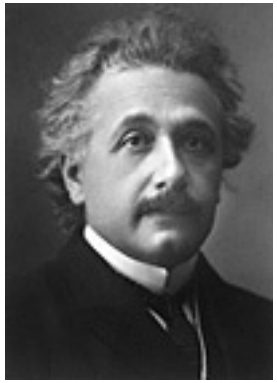


Abb 1.2 *Albert Einstein (1879–1955); Nobelpreis für Physik 1921 "for his services to Theoretical Physics, and especially for the discovery of the law of the photoelectric effect"*

Renn, Wiley-VCH Weinheim (2005), ISBN-10: 3-527-40564-X

[7] Obwohl die Identifikation der Photonen bei Einstein zunächst auf den Hochfrequenzlimes eingeschränkt wurde, gilt sie heutzutage als universell – also unabhängig vom Frequenzbereich. Die universelle Gültigkeit verdanken wir einer weiteren Erkenntnis über die Lichtteilchen – ihre prinzipielle Ununterscheidbarkeit.

dem Strahlungsfeld selber eine granulare Struktur zu, und nicht nur dem Energieaustausch zwischen Materie und Feld, und er erkennt die Bedeutung für andere physikalische Probleme, wie beispielsweise den *photoelektrischen Effekt* (Hertz 1887, Lenard 1902).

Bestrahlt man Metall mit Licht, erwartet man dass die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen mit der Intensität des Lichts zunimmt. Tut sie aber nicht. Zwar wächst die Zahl der herausgelösten Elektronen proportional der Intensität – die im Experiment ermittelte kinetische Energie eines jeden Elektrons ist jedoch unabhängig von der Intensität, stattdessen inhomogen linear in der Frequenz, $E_{\text{kin}} = \hbar\omega - W$, worin W eine materialabhängige sog *Austrittsarbeit* und $\hbar$ eine materialunabhängige Konstante, von Einstein in der zitierten Arbeit mit dem Planck'schen Wirkungsquantum identifiziert.

Eine weitere Bestätigung findet (1.6) im *Compton-Effekt* (1922/23). Bei der Streuung von Licht an Elektronen erwartet man im Rahmen der klassichen Elektrodynamik elastische Streuung. Stattdessen beobachtet man eine inelastische Streuung, die mit der Teilchenvorstellung von Licht einfach erklärt werden kann.

Die Teilchenvorstellung von Licht liefert zwar eine schöne Erklärung für die Hohlraumstrahlung und den photoelektrischen Effekt, versagt allerdings kläglich bei der Erklärung von Beugung, Interferenz und anderen Phänomen die bis dato auf die Wellennatur des Lichts zurückgeführt wurde. Die alte Frage "Was ist ist Licht – Welle (Huygens) oder Teilchen (Newton)" war damit wieder offen. Einstein war sich dessen sehr wohl bewußt.

> Deshalb ist es meine Meinung, dass die nächste Phase der Entwicklung der Theoretischen Physik uns eine Theorie des Lichtes bringen wird, welche sich als eine Art Verschmelzung von Undulations- und Emissionstheorie des Lichtes auffassen lässt.

Auf diese Verschmelzung musste Einstein lange warten. Erst Ende der 1920er Jahre war es so weit. Der Streit Welle vs Teilchen geht erst mal in die Pause. Der Vorhang senkt sich – auf der Bühne bereitet man den nächsten Akt vor: die Quantenphysik des Atoms.

1.3 Bohrsches Atommodell

Auch wenn es verwunderlich klingt, die Überzeugung, dass die Materie aus Atomen (im heutigen Sinne) aufgebaut ist, hat sich vergleichsweise spät durchgesestzt. Ein wichtiger Schritt war hier die Entdeckung des Elektrons durch J.J. Thomson im Jahr 1897. Aus heutiger Sicht markiert diese Entdeckung den Beginn der Elementarteilchenphysik und der Atomphysik. Und sie nimmt die Quantenhypothese vorweg, auch wenn das nicht sofort erkannt wurde: schließlich ist mit der Entdeckung der elektrischen Elementarladung jede beliebige Ladungsmenge quantisiert, $Q = ne$ mit n ganze Zahl.[8]

In dem von Thomson entwickelten Atommodell ist die positive Ladung ein kugelförmiges Kontinuum, in dem die Elektronen eingebettet sind wie die Rosinen in einem Rosinenkuchen (engl.: Muffin). Das Thomsonsche Atommodell geriet allerdings in eine Krise, als Rutherford im Jahr 1911 in einer Reihe von Streuexperiment feststellte, dass das Atom im wesentlichen leer ist, und die positive Ladung in einem winzig kleinen Kern konzentriert ist. An die Stelle des statischen Modells von Thomson trat ein dynamisches Modell bei dem die Elektronen den Kern umkreisen wie die Planten um die Sonne. Nun strahlen beschleunigte Ladungen allerdings Energie ab – innerhalb kürzester Zeit sollte also das Elektron im Rutherfordschen Atommo-

[8] Quarks haben "Drittel-Ladungen". Sie sind zwar isoliert noch nie beobachtet worden, wer aber will kann ein Drittel der Elektronenladung als Elementarladung bezeichnen.

dell ins positiv geladene Zentrum stürzen. Tut es aber nicht. Materie, davon zeugt unsere Existenz, ist immun gegen Strahlungsinstabilität.

Um dieser Anomalie Herr zu werden beauftragte Rutherford seinen jungen Assistetn, Niels Bohr, sich der Sache anzunehmen. Inspiriert durch Vorarbeiten von Arnold Sommerfeld bestand Bohrs Ansatz im wesentlichen darin, die Quantenhypthesen von Planck und Einstein mit einer Reihe von ad-hoc Annahmen auf das Rutherfordsche Atommodell zu übertragen:

Abb 1.3 *Niels Henrik David Bohr (1885–1962); Nobelpreis für Physik 1922 "for his services in the investigation of the structure of atoms and of the radiation emanating from them"*

Niels Hendrik David Bohr (1914): Erlaubte Bahnen im Rutherford'schen Modell von Wasserstoff sind Kreisbahnen für die

$$\oint_{H=E} \vec{p} \cdot d\vec{q} = 2\pi\, n\hbar\,, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{1.7}$$

wobei $H = H(\vec{p}, \vec{q})$ die Hamiltonfunktion des Wasserstoffatoms bezeichnet.

Die Gleichung (1.7) formuliert eine Bedingungen an die Energie E. Die erlaubten Energien sind demzufolge diskret, $E = E_n$, mit

$$E_n = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{2n^2\hbar^2}\,, \qquad n = 1, 2, \ldots\,. \tag{1.8}$$

Emission von Licht findet nur statt, wenn das Leuchtelektron von einer erlaubten Bahn auf eine andere erlaubte Bahn in einem sog. *Quantensprung* (engl.: quantum jump) wechselt. Die diskreten Frequenzen des emittierten Lichts

$$\omega_{mn} = |E_m - E_n|/\hbar \tag{1.9}$$

genügen dem *Ritzschen Kombinationsprinzip (1908).* Die Lage der entsprechenden Spektrallinien befinden sich bei atomarem Wasserstoff in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei Atomen mit mehreren Elektronen, oder gar Molekülen, ist die Übereinstimmung allderdings mehr als miserabel.

Das Bohrsche Atommodell liefert auch eine schöne Erklärung für den *Franck-Hertz Versuch (1913):* Schießt man Elektronen auf ein atomares Gas, erwartet man dass die Zahl der gestreuten Elektronen mit deren Energieverlust aufgrund inelastischer Streuung monoton abnimmt. Tut sie aber nicht. Statt dessen beobachtet man ausgeprägte Maxima bei bestimmten, diskreten Werten, die durch die diskreten Energien im Bohrschen Atommodell ihre natürliche Erklärung finden.

Die Theorie (1.7) wurde von Sommerfeld und anderen weiter ausgebaut (Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingungen); sie firmiert heutzutage unter dem Stichwort "Semiklassik" und spielt weiterhin eine gewisse Rolle, etwa bei der Analyse von Quantenchaos.

Auf Bohr geht auch der Name "Quantenmechanik" für die neu entstehende Physik zurück, und er ist der Erfinder des sog. *Korrespondenzprinzips* wonach die Quantemechanik im Grenzfall grosser Quantenzahlen asymptotisch in die klassische Physik übergehen sollte. In den Übungen zeigen Sie, dass für große Quantenzahlen n, die Bohrsche Übergangsfrequenz $\omega_{n+1,n}$ mit der Winkelgeschwindigkeit des klassischen Elektrons vergleichbarer Energie näherungsweise übereinstimmt.

Das Bohrsche Atommodell hatte mit der endgültigen Formulierung der Quantenmechanik Mitte der 1920er Jahre eigentlich ausgediehnt: seine "diskreten Kreisbahen" lassen sich selbst mit größter Anstrengung quantenmechanisch nicht rechtfertigen. Trotzdem hat das Bohrsche Atommodell (gepaart mit dem Welle-Teilchen Dualismus) bis heute überlebt – schauen Sie nur mal in Ihr Schulbuch. Als angehende PhysikerIn dürfen Sie das Modell auch weiterhin benutzen – etwa um ihren Eltern etwas über die Quantenmechanik zu erzählen. Für Ihr Vordiplom oder Ihren weitern Berufsweg in der Physik sollten Sie es aber ganz schnell vergessen. Schließlich wollen Sie nicht durchfallen oder sich gar lächerlich machen ...

Abb 1.4 *Prince Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie(1892–1987); Nobelpreis für Physik 1929 "for his discovery of the wave nature of electrons"*

1.4 Wellenmechanik

Dank der Bohrschen Hypothese der quantisierten Wirkung kann das Elekron im Wasserstoff nicht ins Zentrum fallen weil die entsprechende Bahn schlicht verboten ist. Warum das allerdings so ein sollte, warum also die Wirkung bei gebunderen Bewegung quantisiert sein sollte, blieb jedoch lange Zeit unbeantwortet. Mitte der '20 Jahre wurde diese Frage allerdings schlagartig beantwortet.

Die Pause ist zu Ende, der Vorhang hebt sich wieder. Auftritt ein Prinz ...

Louis Victor Prince de Broglie (1924): Freie Teilchens mit Impuls $\vec{p}$ und Energie $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ werden durch eine ebene Welle beschrieben,

$$\Psi(\vec{x}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega(k)t)}\,, \tag{1.10}$$

wobei Wellenvektor $\vec{k}$ und Frequenz ω in Umkehrung der Planck-Einstein Beziehung (1.6)

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}\,, \qquad \omega(k) = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}\,. \tag{1.11}$$

Zu Ehren des Prinzen heißt die Wellenlänge von Materiewellen,

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \qquad \text{De Broglie Wellenlänge}\,. \tag{1.12}$$

De Broglies Modell "erklärt" die Bohr-Sommerfeld'schen Quantisierungsbedingung – den erlaubten Bahnen entsprechen stehende Wellen – und behauptet die Interferenz von Teilchen. Davisson und Germer haben Interferenzerscheinungen bei der Elektronenbeugung an Kristallen 1927 erstmals beobachtet.

Allerdings selbst vor Beobachtung der Interferenz von Materiewellen war die De Brogliesche Analogie (wenn –nach Einstein – eine Lichtwelle ein Teilchenschwarm, dann doch wohl auch – Symmetrie Symmetrie! – ein Teilchenschwarm eine Welle) verführerisch genug, um sich damit zu beschäftigen.

Erwin Schrödinger – so die Anekdote – wurde von Einstein auf die DeBroglie'sche Arbeiten aufmerksam gemacht. Als er darüber Ende 1925 in Zürich vorträgt, fällt Frank Debeye ihm mit der Bemerkung ins Wort "Aber Wellen genügen einer Wellengleichung – was ist denn nun die Wellengleichung?". Weihnachten 1925 verbringt Schrödinger mit einer Freundin in Arosa. Beim Skifahren auf der Piste findet er die Antwort, die er kurze Zeit später ein einer Serie von Arbeiten *Quantisierung als Eigenwertproblem I–IV* in den Annalen der Physik veröffentlicht.[9]

Abb 1.5 *Erwin Schrödinger (1887–1961); Nobelpreis für Physik 1933 (geteilt mit Paul Adrien Maurice Dirac) "for the discovery of new productive forms of atomic theory"*

Erwin Schrödinger (1926): De Broglies Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ eines nicht-relativistischen Teilchens im Potential $V(\vec{q},t)$ genügt

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x},t)\right]\Psi(\vec{x},t)$$

SCHRÖDINGERGLEICHUNG . (1.13)

Die Schrödingergleichung bringt die De Broglie Hypothese und die Bohrsche Atomphysik unter ein Dach: ist V das Coulombpotential, sind die Eigenwerte des Differentialoperators $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})$ genau die diskreten Energiewerte im Bohrschen Atommmodell, und für freie Teilchen $V = 0$ ist die De Broglie Welle (1.10) eine Lösung der Schrödingergleichung (1.13).

Unklar blieb allerdings die Bedeutung von Ψ. Schrödinger ging zunächst davon aus, dass $|\Psi|^2$ die Dichteverteilung des Elektrons bedeutet. Diese Interpreation wurde kurze Zeit später verworfen, und durch eine W'keitsinterpretation ersetzt.

[9] Ann. Phys. (4) **79** 361, 489; **80** 437; **81** 109 (1926).

Abb 1.6 *Max Born (1872–1970); Nobelpreis für Physik 1954 "for his fundamental research in quantum mechanics, especially for his statistical interpretation of the wavefunction"*

Max Born (1926) Das Differential

$$|\Psi(\vec{x},t)|^2 d^3x \tag{1.14}$$

ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Ortsmessung das Teilchen in einer d^3x-Umgebung bei $\vec{x}$ zu finden.

Kurze Zeit später haben Pauli und Heisenberg eine ähnliche Formulierung für Impulsmessungen gefunden (die involviert die Fouriertransformierte der Ortswellenfunktion). Was zu tun blieb, war die entstehende Quantenmechanik mathematisch sauber zu formulieren, mit Axiomen, Sätzen, Lemmata und was sonst noch so dazugehört.

John von Neumann (1932): Präzisierung der mathematischen Struktur der Quantenmechanik und erste Problematisierung des "Messprozesses". Die Funktion $\Psi(\vec{x},t)$ ist demnach Element eines linearen Raumes (Funktionenraum mit der Struktur eines Hilbertraumes). Messgrößen wie Ortskoordinaten $\hat{q}_i$ oder Impulkomponenten $\hat{p}_i$, $i = x, y, z$, sind lineare Operatoren in diesem Raum. Ihr jeweiliges Spektrum wird mit den möglichen Messwerten identifiziert.

1.5 Matrizenmechanik

Die Gleichung (1.13) ist das Herzstück der sog. *Wellenmechanik*. Die Wellenmechanik ist ein guter Ausgangspunkt für die Abhandlung der Quantenmechanik – aber nicht der Einzige. Ein paar Monate bevor Schrödinger seine Gleichung aufstellt, wird die Quantenmechanik von einem anderen Ende aufgerollt – von einem Ende das zunächt eher an die klassische Mechanik erinnert.

Wir erinnern uns. In der klassischen Mechanik ist der Zustand eines Massepunktes (Elektron) zu einem beliebigen Zeitpunkt durch die Angabe seiner verallgemeinerten

Koordinaten $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$ und Komponenten des kanonisch konjugiertem Impulses $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ vollständig festgelegt. Die Koordinaten und kanonisch konjugierten Impulskomponenten sind *dynamische Variable*; ihre Festlegung geschieht durch Messung. Die Messwerte der Koordinaten (Ortsmessung) werden mit $\vec{x} = (x, y, z)$ bezeichnet, die des Impulses mit $\hbar\vec{k}$, $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$[10] Werden am Massepunkt zum Zeitpunkt t_0 die Messwerte $\vec{x}_0$ und $\hbar\vec{k}_0$ gemessen, so sind entsprechend $\vec{q}(t_0) = \vec{x}_0$ und $\vec{p}(t_0) = \hbar\vec{k}_0$ als Anfangwerte für die Lösung $\vec{q}(t)$ bzw. $\vec{p}(t)$ der klassischen Bewegungsgleichungen zu setzen. Werden zu einem späteren Zeitpunkt $t \geq t_0$ Ort und Impuls gemessen so verspricht die klassische Mechanik, dass bei einer idealen störungsfreien Messung mit Sicherheit die Werte $\vec{x} = \vec{q}(t)$ und $\hbar\vec{k} = \vec{p}(t)$ gefunden werden. Insbesondere, da t beliebig, verspricht die klassische Mechanik, daß die *Bahn* $\vec{q}(t)$ des Teilchens prinzipiell beobachtbar ist ohne die Bewegung durch die Messung zu beeinflussen.

Ein derartiges Versprechen kann die Quantenmechanik nicht machen. In Heisenbergs Worten "...auch bei den einfachsten quantentheoretischen Problemen kann an eine Gültigkeit der klassischen Mechanik nicht gedacht werden." Das Zitat ist aus *der* Arbeit Heisenbergs, deren zentrale Idee – die Partialamplituden eines anharmonischen Oszillators als Übergangsamplituden $q(m, n)$ zwischen Bohr'schen Orbits zu deuten – bei einem Heuschnupfen-bedingten Aufenthalt auf Helgoland im Juni 1925 ihre endgültige Gestalt annahm. Auf seiner Rückfahrt nach Göttingen trifft Heisenberg in Hamburg auf Pauli. Heisenberg skizziert seine Ideen. Pauli ist begeistert. Er wird noch im gleichen Jahr das Wasserstoffproblem im Heisenberg'schen Formalismus lösen.[11] Danach werden die meisten Physiker von der Matrizenmechanik überzeugt sein ...aber noch ist es nicht so weit. Noch steht der Sommer vor der Tür, und der

[10] $\hbar$ ist in diesem Paragraphen eine beliebig gewählte Konstante mit der physikalischen Dimension einer Wirkung. Die Messgrösse ist demnach $\vec{k}$, wobei $k = |\vec{k}|$ die Dimension [Laenge]$^{-1}$ hat.

[11] W. Pauli *Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik*, Z. Phys. **36**, 336 (1926).

Abb 1.7 *Werner Karl Heisenberg (1901–1976); Nobelpreis für Physik 1932 "for the creation of quantum mechanics, the application of which has, inter alia, led to the discovery of the allotropic forms of hydrogen"*

Abb 1.8 *Wolfgang Pauli (1900–1958); Nobelpreis für Physik 1945 "for the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle"*

entwickelt sich zum echten Knaller:[12]

9. Juli: Heisenberg reicht sein Manuskript zur Veröffentlichung ein.[13] Der wesentliche Gedanke (in Born'scher Formulierung)

$$\text{dynamische Variable } q_i\,,\, p_j \longrightarrow \hat{q}_i\,,\, \hat{p}_j \text{ Matrizen}\,, \qquad i,j = x,y,z\,. \tag{1.15}$$

11. Juli: Heisenberg gibt Born die endgültige Version des Manuskripts. Born ist tief beeindruckt, fragt sich aber, welche mathematische Struktur da eigentlich durchschimmert. Noch ist der Heisenberg'sche Kalkül schliesslich in 2-fach indizierten Grössen formuliert, die Identifikation mit "Matrixelementen" ist eben noch nicht vollzogen.

15. Juli: Born in einem Brief an Einstein "...Heisenberg's neue Arbeit, die bald erscheint, sieht sehr mystisch aus, ist aber sicher richtig und tief ...".[14]

19. Juli: Zug Kopenhagen–Hannover (Tagung der Physikalischen Gesellschaft). Born stellt fest dass (i) $\hat{p}$ und $\hat{q}$ Matrizen sind, die jedoch (ii) nicht kommutieren. Auf der Strecke Göttingen – Hannover trifft Born auf Pauli, erzählt von seinen Einsichten und schlägt Zusammenarbeit vor. Pauli lehnt brüsk ab. Er findet, man müsse Heisenbergs geniale Idee "...noch etwas mehr vom Göttinger formalen Gelehrsamkeitsschwall befreien [...]" (aus einem Brief an Kronig vom 9. Oktober 1925). Gemeint sind damit u.a. Kapazitäten wie Hilbert, Born, Jordan ....

[12] Der folgende Abschnitt ist maßgeblich inspiriert von *Sources of Quantum Mechanics*, B. L. van der Waerden (Hrsg.), Dover, New York (1968).

[13] *Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen*, Z. Phys. **33**, 879 (1925).

[14] Im Gegensatz zur Heisenberg'schen Arbeit, wo in der Tat mit einem gewissen Pathos ziemlich im Dunkeln gestochert wird, sind die Schrödinger'schen '26er Arbeiten von luzider Klarheit. Unbedingt im Original lesen!

20. Juli: Hannover. Born bittet seinen Schüler Jordan ihm zu helfen. Jordan macht sich ans Werk und hat nach einigen Tagen eine Antwort parat: der Kommutator von $\hat{p}$ und $\hat{q}$ ist eine zeitlich erhaltene Diagonalmatrix. In heutiger Notation[15]

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}\,. \tag{1.16}$$

Born und Jordan setzen sich daran, eine Arbeit zu schreiben in der neben (1.16) auch die Quantisierung des Strahlungsfeldes mal eben so mit erledigt wird.[16]

28. Juli: Cambridge, Kapitza Club. Heisenberg hält einen Vortrag "Termzoologie und Zeemanbotanik". Fowler erzählt Dirac davon und gibt ihm die Korrekturfahnen der Heisenberg'schen Arbeit. Dirac, der die entstehende Arbeit von Born und Jordan nicht kennt, findet (1.16), und darüberhinaus das bis heute gültige Rezept der "kanonischen Quantisierung",[17]

$$\text{Poisson-Klammern } \{\,,\,\} \longrightarrow \frac{i}{\hbar}[\,,\,] \text{ Kommutator}\,. \tag{1.17}$$

12. Sept: Kopenhagen. Heisenberg erhält einen Brief von Jordan mit dem Born-Jordan Manuskript. Beginn einer intensiven Zusammenarbeit von Heisenberg, Jordan und Born die schließlich zur "Dreimännerarbeit" führt.[18] Diese Arbeit enthält die erste logisch konsistente Ausarbeitung der Matrizenmechanik.

Abb 1.9 *Paul Adrien Maurice Dirac (1902–1984); Nobelpreis für Physik 1933 (geteilt mit Erwin Schrödinger) "for the discovery of new productive forms of atomic theory"*

[15] Die Verallgemeinerung auf mehrere Freiheitsgrade wurde erstmals in der Dreimännerarbeit, und unabhängig davon von Pauli, Weyl und Dirac angegeben.

[16] M. Born und P. Jordan *Zur Quantenmechanik*, Z. Phys. **34**, 858 (1925).

[17] P.A.M. Dirac *The Fundamental Equations of Quantum Mechanics*, Proc. Roy. Soc. A**109**, 642 (1926).

[18] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan *Zur Quantenmechanik II*, Z. Phys. **35**, 557 (1926).

Neben Begriffen wie Hauptachsentransformationen, Eigenwerten und Eigenvektoren hält hier auch die Drehimpulsalgebra Einzug in die Quantenmechanik

$$\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y\right] = i\hbar\hat{l}_z\,, \qquad (xyz \text{ zyklisch})\,. \tag{1.18}$$

Das folgende Jahr 1926 ist die Zeit der Ernte. Die Dreimännerarbeit, die Arbeit von Pauli und die Arbeit von Dirac erscheinen. Heisenberg erarbeitet seine Aussage, wonach Ort und Impuls nicht gemeinsam mit beliebiger Genaugkeit vorhersagbar sind; stattdessen (veröffentlicht 1927)

$$\delta q_i \delta p_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{ij} \qquad \text{Heisenberg'sche Unschärferelation} \tag{1.19}$$

und Erwin Schrödinger weist die Äquivalenz von Matrizenmechanik und Wellenmechanik nach.

Der Vorhang fällt, die Quantenmechanik steht. Was zu tun bleibt, ist (i) die Quantenmechanik begrifflich zu erfassen, (ii) die Verallgemeinerung auf andere Systeme.

Um hier ein G'schmäckle zu vermitteln, seien ein Paar Schritte in dieser Richtung aufgeführt.

Paul Adrienne Maurice Dirac (1928): Relativistische Wellengleichung fürs Elektron und Voraussage des Positrons. Damit ist der Weg frei für eine konsistente Quantisierung der Elektrodynamik – genannt Quantenelektrodynamik – die nach wie vor eine der reifsten Theorien darstellt, die die Welt kennt. Unschlagbar in ihren Vorhersagen, ihrer Übereinstimmung mit dem Experiment, und ihrer "Modellbildungs-Potenz" für die Elementarteilchentheorie (Stichwort: nicht-abelsche Quantenfeldtheorien).

Einstein, Podolsky, Rosen (1935): Entwurf eines Gedankenexperiments das als "EPR Paradoxon" noch heute die Gemüter bewegt. Das Gedankenexperiment war von seinen Autoren ursprünglich dazu gedacht, die Unvollständigkeit der Quantenmachanik argumentativ zu untermauern. Das ist wohl nicht gelungen. Allerdings erweist sich das erdachte Szenario, insbesondere die darin implizierten sog *EPR-Korrelationen*, als außerordentlich fruchtbar für die Grundlagendebatte der Quantenmechanik.

John Stuart Bell (1964): Formuliert sein berühmten Ungleichungen und verweist damit das EPR Paradoxon aus dem platonischen Ideenhimmel an die Experimentierplätze.

Das Bellschen Ungleichungen sind Ungleichugen für die statistischen Korrelationen von Messergebnissen zweier raum-zeitlich getrennten Systemen, die eine gemeinsame Vergangenheit haben. Sie basieren auf wenigen, zunächst plausibel erscheinenden Annahmen, die der klassischen Physik – hier insbesondere einer Lokalitätsannahme – entlehnt sind. Der Witz der Bellschen Ungleichungen besteht darin, dass sie durch die EPR-Korrelationen der Quantenmechanik verletzt werden. Nach Pionier-Experimenten von Clauser und anderen wurde diese Verletzung für Photonenpaare von Alain Aspect Anfang und seinem Team Anfang der 1980er Jahre eindrucksvoll demonstriert.

Die EPR-Korrelationen stehen auch im engen Zusammenhang mit der jüngsten Serie von spektakulären Experimenten zum Kodieren zweier Bits in einem "Quantenbit", der Schlüsselverteilung in der "Quantenkryptographie", der schnellen Faktorisierung auf einem "Quantencomputer", und nicht zuletzt der "Quanten Teleportation" (eine Art "beamen" aus der Serie "Raumschiff Enterprise" [engl. Star Trek]). Seitdem bevölkern die Grundlagen der Quantenmechanik Talk Shows und andere öffentliche Räume.

Wir kommen gelegentlich darauf zurück. Im übrigen sei auf die Vorlesung zur Quanteninformationsverarbeitung verwiesen, die in Potsdam mehr-oder-weniger regelmäßig angeboten wird ...

1.6 Ausblick – das Gerüst der Quantentheorie

Wird die Quantenmechanik begrifflich verallgemeinert um auch andere Systeme, etwa die binäre Alternative eines Münzwurfs, Licht, Strings oder Gravitationswellen zu beschreiben, redet man von *Quantentheorie*.

Das Gerüst der Quantentheorie läßt sich in drei Grundsätzen skizzieren.

Postulat I (Zustandspostulat) Jedem physikalischen System ist ein Hilbertraum $\mathcal{H}$ zugeordnet. Jeder nichttriviale Vektor $\psi \in \mathcal{H}$ beschreibt einen Zustand des Systems.[19]

Postulat II (Observablenpostulat) Observablen sind lineare Operatoren in $\mathcal{H}$. Im Zustand ψ ist der Erwartungswert der Observablen $\hat{A}$

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \,. \tag{1.20}$$

Postulat III (Zeitentwicklungspostulat) Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes von der Präparation bis zur Messung ist durch die Schrödingergleichung bestimmt,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t) \,, \tag{1.21}$$

[19] Nichttrivial sind alle Vektoren – ausser dem o-Vektor.

wobei $\hat{H}(t)$ der Hamiltonoperator des Systems ist.

Das ist aber nur das Knochengerüst, und ein mageres noch dazu. Um ein spezifisches physikalisches System zu beschreiben, beispielsweise einen Massepunkt, müssen weitere Verabredungen getroffen werden, etwa solche, die den Hilbertraum des Massepunktes betreffen, und solche, die die Observablen "Ort" und "Impuls" mit Operatoren identifizieren. Ausserdem müssen die Postulate noch ein wenig präzisiert werden. Die Zuordnung von physikalischen Zuständen und Hilbertraum Elementen, etwa, kann man schärfer fassen: zwei Wellenfunktionen beschreiben dann und nur dann den gleichen physikalischen Zustand, wenn sie proportional sind.

Im übrigen bleibt anzumerken, daß es "die" Postulate der Quantentheorie eigentlich gar nicht gibt. Beim Lesen der Lehrbücher wird Ihnen das schon aufgefallen sein. Das Zustandsaxiom, beispielsweise, kann Ihnen durchaus in der Form "Zustände werden durch positive Operatoren mit Spur 1 beschrieben" begegnen. Das Observablenaxiom wird dann möglicherweise unter Rückgriff auf operatorwertige Maße formuliert, und das Zeitentwicklungsaxiom unter Rückgriff auf vollständig positive Abbildungen. Das mag verschieden klingen, erweist sich aber bei näherem Hinsehen als äquivalent: der Autor hat sich halt entschlossen, Sie bei Ihrem Vorwissen über die algebraische Wahrscheinlichkeitstheorie zu packen, statt – wie hier – ein gewisses Vorwissen aus der klassischen Mechanik vorauszusetzen.

Auch können Ihnen beim Schmökern weitere Postulate auffallen, etwa zum sogenannten "Kollaps der Wellenfunktion" – der ersten Art, der zweiten Art und der Dritten Art. Wir verzichten hier auf derartige Postulate – man sollte schliesslich die Zahl der Postulate möglichst gering halten – und berufen uns stattdessen gelegentlich auf eine Selbstverständlichkeit empirischer Wissenschaften, das

Gebot (Rationalitaetsgebot) Behauptungen müssen überprüfbar sein

 ©Martin Wilkens

Kapitel 2

Wahrscheinlichkeit

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik können in der Quantenmechanik Ergebnisse von Messungen nur mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten (kurz: W'keiten) vorhergesagt werden. Man sagt, die Quantenmechanik ist eine *probabilistische* Theorie. Zeit also, den W'keitsbegriff kurz zu erläutern.

2.1 W'keitsraum

In der W'keitstheorie wird jedem System (Würfel, Glücksrad) eine Menge Ω zugeordnet, genannt *Elementarereignisraum*, oder *Stichprobenraum* (engl. sample space). Im einfachsten Fall ist Ω eine endliche Menge, beim Würfel etwa $\Omega = \{\boxed{\cdot}, \boxed{\begin{smallmatrix}\cdot&\\&\cdot\end{smallmatrix}}, \boxed{\begin{smallmatrix}\cdot&\\&\cdot&\\&&\cdot\end{smallmatrix}}, \boxed{\begin{smallmatrix}\cdot&\cdot\\\cdot&\cdot\end{smallmatrix}}, \boxed{\begin{smallmatrix}\cdot&\cdot\\&\cdot&\\\cdot&\cdot\end{smallmatrix}}, \boxed{\begin{smallmatrix}\cdot&\cdot\\\cdot&\cdot\\\cdot&\cdot\end{smallmatrix}}\}$ – die Menge der möglichen oben liegenden Seiten nach einem Wurf.[1]

[1] Auch wenn Sie versucht sind, die oben liegenden Seiten eines Würfels mit Zahlen zu identifizieren – tun Sie es nicht: Schliesslich kann man die oben liegenden Seiten eines Würfels nicht

Die Präparation des System wird durch die Angabe eine Wahrscheinlichkeit $p(\omega)$ für jedes Elementarereignis $\omega \in \Omega$ charakterisiert. Ein fairer Würfel, beispielsweise, ist charakterisiert durch $p(\omega) = 1/6$ für alle $\omega \in \Omega$, aber es gibt bekanntlich auch gezinkte Würfel. Die einzige Einschränkung an die $p(\omega)$ sind (i) $p(\omega) \geq 0$, und (ii) $\sum_{\omega\in\Omega} p(\omega) = 1$.

Eine *Observable* wird beschrieben durch eine Funktion $F : \Omega \to \mathbb{R}$. Die Quadrat-Zahl der Augen, beispielsweise, ist eine Observable, also $F(\boxed{\cdot}) = 1, F(\boxed{\cdot\cdot}) = 4$ usw. In der Sprache der W'keitstheorie heißen die F *Zufallsvariable*, zuweilen stochastische Variable. Der Wert $F(\omega)$ wird als derjenige Messwert interpretiert, den man abläse wenn das Elementarereignis ω einträte. Der Mittelwert ist definiert

$$\langle F \rangle = \sum_{\omega\in\Omega} p(\omega) F(\omega)\,, \tag{2.1}$$

wobei die spitzen Klammern $\langle\cdot\rangle$ *Erwartungswert* genannt werden, zuweilen auch Mittelwert.

Ganz wichtig sind Zufallsvariable, hier genannt χ, die nur die Werte 1 oder 0 annehmen können. Solche binäre Zufallsvariable sind eindeutig charakterisiert durch die Angabe eine Teilmmenge $S \subset \Omega$ auf der sie den Wert 1 annehmen,

$$\chi_S(\omega) = \begin{cases} 1 & \omega \in S \\ 0 & \text{sonst}\,. \end{cases} \tag{2.2}$$

Funktionen $\chi_S(\cdot)$ heißen *Indikator-Funktionen*. Eine Teilmenge $S \subset \Omega$ nennt man auch ein *Ereignis* (nicht *Elementar*ereignis), und die Menge aller Teilmengen von Ω, die sog. Potenzmenge von Ω – bezeichnet $\mathcal{P}(\omega)$ heisst in der W'keitstheorie *Ereignisraum* (nicht *Elementar*ereignisraum). Die Teilmenge $S = \{\boxed{\cdot}, \boxed{\cdot\cdot}, \boxed{\cdot\cdot\cdot}\}$, beispielsweise, steht für das Ereignis "die Zahl der gewürfelten Augen ist gerade". Würfelt man

addieren, man denke an Farbenwürfel.

beispielsweise eine ⚅, ist dieses Ereignis eingetreten. Bei einer ⚁ ist es nicht eingetreten.

Der Erwartungswert $\langle \chi_S \rangle$

$$P(S) := \langle \chi_S \rangle = \sum_{\omega} p(\omega)\chi_S(\omega) = \sum_{\omega \in S} p(\omega)\,. \tag{2.3}$$

ist die W'keit für das Ereignis S. Für disjunkte Teilmengen $S_i \subset \Omega$ gilt offensichtlich $P(\cup_i S_i) = \sum_i P(S_i)$, also ist P ein Maß. Und da obendrein $P(S) \geq 0$ sowie $P(\emptyset) = 0$ und $P(\Omega) = 1$ ist P ein *Wahrscheinlichkeitsmaß*.

Man kann das bisher gesagt zusammenfassen. Ein W'keitsexperiment ist charakterisiert durch seinen Elementarereignisraum Ω, einer darüber gebildeten σ-Algebra $\mathcal{A}$ – im Falle des Würfels ist das genau die Potenzmenge $\mathcal{P}(\Omega)$ – und ein auf $\mathcal{A}$ definiertes W'keitsmaß P. Das Tupel $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ heißt in der Mathematik auch ein *W'keitsraum*.

Beim Glücksrad (ohne Teilungsnägel) ist die Sache schon schwieriger. Der Stichprobenraum darf hier mit dem Intervall $\Omega := [0, 2\pi]$ identifiziert werden: Elementarereignisse sind reellwertige Winkeln $\varphi \in \Omega$, und derer gibt es bekanntlich überabzählbar unendlich viele. Das Wahrscheinlichkeitsmaß ist nun sicher nicht schon durch die W'keiten $p(\varphi) = P(\{\varphi\})$ bestimmt: die W'keit, irgendeinen Winkel, beispielsweise $\varphi = \pi/e$, genau zu treffen, ist eben Null. Allerdings – und das ist der Grund für die Unterteilung mit Nägeln – ist die W'keit, in irgendeinem "endlichen" Intervall zu landen nicht Null. Ein faires Glücksrad, beispielsweise, ist definiert durch das W'keitsmaß $P(d\varphi) = d\varphi/(2\pi)$ wobei $d\varphi$ hier das Ereignis (offene Teilmenge) $(\varphi, \varphi + d\varphi) \subset \Omega$ bezeichnet. Offensichtlich $\int P(d\varphi) = 1$ – irgendwo auf dem Kreis wird man sicherlich landen.

Das faire Glücksrad vermittelt ein Beispiel für ein absolut stetiges Maß auf $[0, 2\pi] \subset \mathbb{R}$. Allgemein sind solche Maße gegeben durch eine *(W'keits)Dichte* $\varrho : \Omega \to \mathbb{R}$,

wobei $\varrho(\varphi) \geq 0$ und $\int d\varphi \varrho(\varphi) = 1$. Damit W'keitsmaß $P(d\varphi) = \varrho(\varphi)d\varphi$, und Erwartungswert einer Observablen $F : \Omega \to \mathbb{R}$ entsprechend $\langle F \rangle = \int d\varphi F(\varphi)\varrho(\varphi)$.

Wahrscheinlichkeiten erfahren eine natürliche Interpretation durch sog. *relative Häufigkeiten*. Würfelt man in einer Versuchsreihe N mal, und wertet ein bestimmtes Ereignis ω als "S-Treffer" falls $\omega \in S$, so ist die relative Häufigkeit die in der t-ten Versuchreihe aus den Messdaten (gewürfelten Augenzahlen) ermittelt wird

$$r(S; N, t) = \frac{[\text{Zahl der } S\text{-Treffer}]_t}{N} \,. \tag{2.4}$$

Das große Versprechen der Natur ist nun, daß im Grenzfall $N \to \infty$ die $r(S; N, t)$ mit Sicherheit einen von t unabhängigen (also objektiven) Wert $P(S)$ annehmen,

$$\lim_{N\to\infty} r(S; N, t) = P(S) \,. \tag{2.5}$$

Wir glauben der Natur, müssen aber darauf hinweisen daß diese Konstruktion philosophisch durchaus umstritten ist. "Mit Sicherheit" heisst genauer "mit an Sicherheit grenzender W'keit", und damit bewegt sich der Versuch, W'keiten über relative Häufigkeiten zu definieren im Kreis.

W'keitsaussagen sind grundsätzlich weder verifizierbar noch falsifizierbar. Das Versprechen "Dieser Würfel ist nicht gezinkt" behaupet unter anderem $p(5) = 1/6$. Haben Sie Pech (oder Glück?), und würfeln permanent eine 5, könnte man meinen, Sie hätten die behauptete Fairness des Würfels widerlegt. Haben Sie aber nicht. Schließlich haben Sie sicherlich nicht unendlich oft gewürfelt. Finden Sie andererseits bei einer langen Messreihe eine relative Häufigkeit $r = 1/6$ ist damit auch nichts bewiesen: schließlich könnte der Würfel trotzdem gezinkt sein.

Die Mathematik braucht sich um derartige Einwände nicht zu kümmern. "W'keitstheorie" ist aus ihrer Sicht angewandte Maßtheorie, die durch eine Liste spezieller Axiome, den sog. Kolmogoroffschen Axiomen, genauestens präzisiert wird. Für den Physiker

bleibt bei der probabilistischen Quantenmechanik allerdings ein Rest Unbehagens, muss er sich doch aus dem Paradies unverrückbarer Gewissheiten verabschieden. Trotzdem – auch der mit Unbehagen geplagte Physiker tut gut daran, bei einer beoachteten relativen Häufigkeit $r = 1/6$ auf einen fairen Würfel zu setzen. Eine gegenteilige Wette könnte seine bürgerliche Existenz schnell ruinieren. Mit Sicherheit.

2.2 Binomialverteilung

Ein Teilchen hüpft mit W'keit p nach rechts (Elementarereignis $\mathtt{R}$) und mit W'keit $q := 1 - p$ nach links (Elementarereignis $\mathtt{L}$). Stichprobenraum ist hier $\Omega = \{\mathtt{R}, \mathtt{L}\}$, der Ereignisraum $\mathcal{P}(\Omega) = \{\emptyset, \{\mathtt{R}\}, \{\mathtt{L}\}, \{\mathtt{R}, \mathtt{L}\}\}$, und das W'keitsmaß auf $\mathcal{P}(\Omega)$ ist durch die Angabe von p bereits vollständig charakterisiert,

$$P(\emptyset) = 0\,, \quad P(\{\mathtt{R}\}) = p\,, \quad P(\{\mathtt{L}\}) = 1 - p\,, \quad P(\{\mathtt{R}, \mathtt{L}\}) = 1\,. \tag{2.6}$$

Sind dem Teilchen zwei Schritte erlaubt, gibt es offensichtlich 4 verschiedene Resultate. Beispielsweise kann das Teilchen beide Schritte nach rechts machen mit dem Resultat $\mathtt{RR}$, oder den ersten Schritt nach Rechts, den zweiten aber nach links mit dem Resultat $\mathtt{RL}$ usw. Der Stichprobenraum ist in diesem Fall das kartesische Produkt $\Omega^2 := \Omega \times \Omega$ – die Menge aller geordneten Sequenzen $s_1 s_2$ worin s_i einer der Schritte $\mathtt{L}$ oder $\mathtt{R}$.

Für ein Teilchen das N Schritte machen kann ist der Stichprobenraum das N-fache kartesiche Produkt $\Omega^N := \Omega \times \cdots \times \Omega$. Jedes Elementarereignis $\omega \in \Omega^N$ kann mit einem bestimmten Pfad identifiziert werden, beispielsweise

$$\underbrace{\mathtt{LLRL} \cdots \mathtt{RL}}_{\text{N Schritte}} \tag{2.7}$$

Da die einzelnen Schritte hier zufällig genommen werden, heißt so ein Pfad auch *Zufallspfad*. Unter den Annahme, dass jeder Schritt unabhängig von der vorangegangenen Schrittfolge "ausgewürfelt" wird, und dass die `R`-W'keit immer die Gleiche für jeden einzelnen Schritt, ist die W'keit, einen bestimmten Pfad ω zu realisieren, gegeben $p^n(1-p)^{N-n}$, worin n die Gesamtzahl der Schritte `R`, und $N-n$ entsprechend die Gesamtzahl der Schritte `L`.

Meistens interessiert man sich aber nicht für einen bestimmten Pfad, sondern für eine Klasse von Pfade. Eine solche Klasse wäre zum Beispiel die Klasse S_n^N aller Pfade mit insgesamt n Schritten nach rechts und dementsprechend $N-n$ Schritten nach links, wobei Reihenfolge der Schritte beliebig ist. Jeder einzelne Pfad in dieser Klasse tritt mit der gleichen W'keit $p^n(1-p)^{N-n}$ auf, und da die Klasse insgesamt $\binom{N}{n}$ Mitglieder umfasst ist die W'keit, dass ein Pfad in die Klasse S_n^N fällt, gegeben

$$P_N(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \,. \tag{2.8}$$

Die hier eingeführte Verteilung $P_N(n)$ heißt *Binomialverteilung* und spielt in der W'keitstheorie eine wichtige Rolle. Der binomische Lehrsatz

$$\sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N \tag{2.9}$$

in Verbindung mit $q = 1-p$ beweist, dass die Binomialverteilung korrekt normiert ist, $\sum_{n=0}^{N} P_N(n) = 1$.[2]

[2] Im Anschluss an den vorhergehenden Abschnitt wäre die Binomialverteilung zu notieren $P(S_n^N)$. Der Nachweis der korrekten Normierung wäre dann mengentheoretisch zu führen: Für $n \neq m$ ist $S_n^N \cap S_m^N = \emptyset$, und da $\cup_{n=0}^{N} S_n^N = \Omega^N$ ist $\sum_{n=0}^{N} P(S_n^N) = 1$.

Die Binomialverteilung ist die W'keitsverteilung für die Zufallsgröße "Gesamtzahl der Schritte nach rechts", hier bezeichnet $\hat{n}$ (der Hut hat nichts mit Quantenmechanik zu tun). Momente der Binomialverteilung

$$\langle \hat{n}^\nu \rangle := \sum_{n=0}^{N} n^\nu \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \tag{2.10}$$

lassen sich mit einem "Ableitungstrick" leicht berechnen

$$\langle \hat{n}^\nu \rangle = \sum_{n=0}^{N} n^\nu \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \Bigg|_{q=1-p} = \left[\left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^\nu \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \right]_{q=1-p} \tag{2.11}$$

$$= \left[\left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^\nu (p+q)^N \right]_{q=1-p} \tag{2.12}$$

Die ersten beiden Momente berechnen sich zu

$$\langle \hat{n} \rangle = Np\,, \qquad \langle \hat{n}^2 \rangle = N^2 p^2 + Np(1-p)\,, \tag{2.13}$$

und also die *mittlere quadratische Schwankung*

$$\langle (\hat{n} - \langle \hat{n} \rangle)^2 \rangle \equiv \langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2 = Np(1-p)\,. \tag{2.14}$$

Die relative Häufigkeit das Symbol `R` in einer gegebenen Sequenz anzutreffen ist eine Zufallsvariable, definiert $\hat{r} := \frac{\hat{n}}{N}$. Offensichtlich $\langle \hat{r} \rangle = p$: der relative Häufigkeit für einen Schritt nach rechts ist im Mittel genau die W'keit, einen Schritt nach rechts zu machen! Für die Varianz ergibt sich $\mathrm{Var}(r) = \sqrt{\frac{p(1-p)}{N}}$. Für lange Sequenzen $N \to \infty$ geht die Varianz nach Null $\sim 1/\sqrt{N}$, sprich: bei langen Sequenzen gleicht die relative Häufigkeit der `R`-Schritte mit hoher W'keit ihrem Mittelwert p. Kurz und knackig: W'keit (hier: p) ist relative Häufigkeit (hier: $\hat{r}$). Sie dürfen sich das ruhig so merken, sollten aber die genaue Bedeutung verstanden haben ...

 ©Martin Wilkens

Teil II

Hauptkurs

Kapitel 1

Die ψ-Funktion des Massepunktes

Schaut man nicht so genau hin, sind Elektron und Proton von gleicher Sorte – der Sorte "Massepunkt".[1] Unter einem Massepunkt versteht man dabei das Modell(!) eines physikalischen Körpers, der – ohne räumliche Ausdehung – ausschließlich durch seine Masse und seine Ladung charakterisiert ist. Später werden uns Massepunkte mit einem inneren Freiheitsgrad begegnen, genannt Spin, aber soweit sind wir noch nicht.

In der klassischen Mechanik ist die Lage eines Massepunkts durch die Angabe seines Aufenthaltsortes $\vec{q}$ vollständig charakterisiert. Der Ort ist eine sog *Observable* (Messgröße). Ihre möglichen Messwerte bilden den Konfigurationsraum des Massepunktes, bei Wahl eines kartesischen Koordinatensystems die Menge $X := \{\vec{x} | \vec{x} \in \mathbb{R}^3\}$.[2] Dass

[1] Schaut man genauer hin, sind sie es nicht. Das Proton, beispielsweise, besteht nach heutigem Erkenntnisstand aus drei Quarks, das Elektron hingegen wird als elementar angenommen.

[2] Hat man ein System von mehr als einem Massepunkt, allgemein N Massepunkten, ist der Konfigurationsraum größer, $X = \{(\vec{x}^1, \ldots, \vec{x}^N) | \vec{x}^i \in \mathbb{R}^3, i = 1, \ldots, N\} \sim \mathbb{R}^{3N}$.

wir hier zwischen der Messgröße $\vec{q}$ und den möglichen Messwerten $\vec{x}$ pedantisch unterscheiden wird sich später auszahlen.

Das charakteristische Merkmal von Massepunkten ist ihre Unteilbarkeit. Die Physik des Massepunktes, ob klassisch oder quantig, basiert auf der

Definition (Massepunkt) Sei $G \subset X$ ein Gebiet ein Konfigurationsraum $X = \mathbb{R}^3$. Bei einer idealen Ortsmessung wird ein Massepunkt entweder in G oder in $X \backslash G$, nicht aber in beiden Gebieten oder gar nirgendwo registriert.

Mit anderen Worten: quantenmechanische Massepunkte sind genauso unteilbar wie ihre klassischen Vettern.

1.1 Zustandspostulat und Superpositionsprinzip

Die Quantenmechanik des Massepunktes ist die Wellenmechanik. Auskunft über den Zustand des quantenmechanischen Massepunktes gibt seine Wellenfunktion – genauer

Zustandspostulat der Wellenmechanik Der physikalische Zustand eines Massepunktes ist, zu jedem beliebigen Zeitpunkt t, durch die Angabe einer komplexwertigen, normierbaren Funktion

$$\psi(\cdot, t) : X \rightarrow \mathbb{C} \tag{1.1}$$

$$\vec{x} \mapsto \psi(\vec{x}, t) \tag{1.2}$$

vollständig charakterisiert. Diese Funktion heißt *Wellenfunktion* des Massepunktes. [3]

[3] Vgl. allerdings die Diskussion in Abschn. 8. Dort wird gezeigt, daß auch eine Eichung (der

Die Funktion $\psi(\vec{x}, t)$ heißt auch *Ortswellenfunktion* oder Wellenfunktion in der *Ortsdarstellung*. Betrachtet man einen festen Zeitpunkt t, so schreibt man hier zuweilen $\psi(\vec{x})$ statt $\psi(\vec{x}, t)$, oder einfach ψ. Normierbarkeit bezieht sich auf die Forderung $\int |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x < \infty$, die in der Interpretation der Wellenfunktione ihre Rechtfertigung erfährt.

Interferenz- und Beugungsphänomene, die an Materiewellen beobachtet werden können, finden ihren Ausdruck im

Superpositionsprinzip Es gilt das *Superpositionsprinzip*: mit ϕ und χ Wellenfunktionen ist auch die Linearkombination $\psi = \alpha\phi + \beta\chi$ für beliebige komplexe Koeffizienten α, β Wellenfunktion, beschreibt also einen möglichen Zustand des Massepunktes.

Die Interpretation der Interferenz- und Beugungsmuster erfolgt gemäß

W'keitsprinzip (Ortsmessung) Sei $\psi(\vec{x}, t)$ normierte Wellenfunktion, $\int |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = 1$, und G ein Gebiet. Wird zum Zeitpunkt t eine Ortsmessung vorgenommen, dann ist

$$\mathsf{P}_\psi(G) := \int_G |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x \tag{1.3}$$

die Wahrscheinlichkeit, den Massepunkt im Gebiet $G \subset X$ zu finden.

Für nicht-überlappende Gebiete G_1 und G_2 garantiert die Integralrechnung $P_\psi(G_1 \bigcup G_2) = P_\psi(G_1) + P_\psi(G_2)$. Außerdem $\mathsf{P}_\psi(G) \geq 0$ für alle $G \subset X$, d.h. P_ψ ist ein Maß. Angesichts $\mathsf{P}_\psi(\emptyset) = 0$ und $P_\psi(X) = 1$ insbesondere ein W'keitsmaß – in der leeren Menge wird man sicherlich nicht fündig, aber irgendwo in X wird jeder Massepunkt schließlich zu finden sein.

elektromagnetischen Potentiale) spezifiziert werden muss.

Die Interpretation der Wellenfunktion, also die Verknüpfung eines mathematischen Konzepts (hier: Wellenfunktion) mit einem empirischen Konzept (hier: W'keit), ist damit festgelegt – schliesslich lassen sich W'keiten über relative Häufigkeiten objektiv ermitteln: wird aus einer Menge von Teilchen, die alle gleichartig präpariert wurden (nämlich im Zustand ψ), jeweils ein Teilchen herausgegriffen wird, um daran eine Ortsmessung durchzuführen, ergibt sich nach N-facher Wiederholung, dass im Limes $N \to \infty$ die relative Häufigkeit für das Ereignis "in G gefunden!" mit $\mathsf{P}_\psi(G)$ übereinstimmt. Die Wellenfunktion ist also keine irgendwie geartete "Quanteneigenschaft" eines einzelnen Teilchens (die W'keitsverteilung $p = 1/6$ ist ja auch keine Eigenschaft eines einzelnen Würfels). Vielmehr bezieht sich ψ auf ein statistisches Experiment wie oben beschrieben. statistische Gesamtheit gleichartig präparierter Massepunkte.

Das in (1.3) definierte W'keitsmaß ist offensichtlich durch die zu Grunde liegende Dichte $\varrho_\psi(\vec{x}, t) \equiv |\psi(\vec{x}, t)|^2$ vollständig charakterisiert. Die Dichte ϱ_ψ ist allerdings nicht Dichte einer Substanz, wie in den Anfangstagen der Quantenmechanik vermutet, sondern Dichte einer W'keit. An Stellen $\vec{x}$, wo $\varrho_\psi(\vec{x}, t) \neq 0$, findet sich nicht unbedingt "etwas", sondern möglicherweise "nichts". Das unterscheidet die Wellenfunktion bzw ihre Dichte von anderen Feldern und Dichten der klassischen Physik. Insofern ist die auch heute noch gebräuchliche Redeweise "Materiewelle" für die ψ-Funktion, die auf De Broglie zurückgeht, missverständlich. Da sie sich aber nun mal durchgesetzt hat, werden auch wir sie hin und wieder benutzen.

Die Ortsw'keitsdichte $\varrho_\psi(\vec{x}, t)$ ist nicht zu verwechseln mit $\psi(\vec{x}, t)$ die in diesem Zusammenhang auch (Orts-)Wahrscheinlichkeitsamplitude genannt wird. Wahrscheinlichkeitsamplituden lassen sich superponieren, W'keitsdichten nicht. Für die Überlagerung $\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}, t) + \chi(\vec{x}, t)$ zweier Wellenfunktionen ϕ, χ, ergibt sich die

W'keitsdichte

$$\begin{aligned} \varrho(\vec{x},t) &\propto |\phi(\vec{x},t)+\chi(\vec{x},t)|^2 && (1.4)\\ &= |\phi(\vec{x},t)|^2+|\chi(\vec{x},t)|^2+\underbrace{\phi(\vec{x},t)\chi^*(\vec{x},t)+\chi(\vec{x},t)\phi^*(\vec{x},t)}_{\text{Interferenzterm}} && (1.5)\end{aligned}$$

Im Young'schen Doppelspalt werden die ersten beiden Terme mit den klassischen Alternativen "Teilchen kam durch linken Spalt" bzw "Teilchen kam durch rechten Spalt" assoziiert. Der Interferenzterm entzieht sich einer solchen Interpretation, er wird daher gerne mit dem quantenmechanischen Wellencharakter von Materie assoziiert[4] Im Gegensatz zu den ersten beiden Termen, deren Wert nicht von den Phasen der Wellenfunktionen abhängt, hängt der Wert des Interferenzterms entscheidend von den relativen Phasen ab.

Häufig genügt es, von einer Wahrscheinlichkeitsdichte nur einige wenige ihrer Momente zu kennen (Mittelwert, Streuung). Wird an einer Gesamtheit von Massepunkten, die im Zustand $\psi(\vec{x},t)$ vorliegt, die i-te kartesische Koordinate q_i gemessen, kann aus den Messdaten ein statistischer Mittelwert ermittelt werden,

$$\langle\hat{q}_i\rangle_\psi := \int x_i|\psi(\vec{x},t)|^2 d^3x\,. \tag{1.6}$$

Die Zahl $\langle\hat{q}_i\rangle_\psi$ heisst auch das *erste Moment* der W'keitsverteilung (1.3). Höhere Momente sind auch von Bedeutung. Etwa für die *quadratische Varianz*

$$\delta^2_\psi(q_i) := \langle\hat{q}_i^2\rangle_\psi - \langle\hat{q}_i\rangle^2_\psi\,, \tag{1.7}$$

deren Quadratwurzel $\delta_\psi(q_i)$ ein Maß für die Breite der Verteilung, also die Streuung der Messwerte um den Mittelwert darstellt.

[4] Vgl. allerdings die kritische Diskussion des Begriffs "Materiewelle" im vorangegangenen Abschnitt.

Je nach Präparation ist die W'keitsdichte mehr oder weniger gut um ihren Mittelwert lokalisiert, man sagt der entsprechende Zustand sei im Ort mehr oder weniger scharf. Das heisst natürlich nicht, dass der Ort eines Teilchens unscharf ist, verschmiert oder ähnliches. Das heisst nur, dass man den Messwert einer Ortsmessung mehr oder weniger gut voraussagen kann. Die ψ-Funktion ist, wie gesagt, keine Eigenschaft eines Teilchens sondern charakterisiert ein statistisches Ensemble.

1.2 Schrödingergleichung des freien Teilchens

Die bisherigen Vereinbarungen betrafen ausschließlich gewisse Aspekte der *Kinematik* des Massepunktes: seine quantenmechanischen Zustände und deren Interpretation in Bezug auf eine Ortsmessung. Wie sich die Zustände zeitlich ändern, die *Dynamik* des Massepunktes, wird nun festgelegt. Zunächst aber nur für freie Teilchen.

Nach De Broglie werden freie Teilchen mit Impuls $\vec{p}$ und Energie $E = H(\vec{p})$ durch eine Wellenfunktion beschrieben,

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega(k)t)} \tag{1.8}$$

wobei Wellenzahl $\vec{k}$ und Frequenz ω gemß̈ *Planck-Einstein Beziehung* durch den Impuls $\vec{p}$ und die Energie E festgelegt sind,

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}\,, \qquad E = \hbar\omega\,, \tag{1.9}$$

und die klassische Energie-Impulsbeziehung $E = H(\vec{p})$ sich für die Hamiltonfunktion $H(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ in die *Dispersionsrelation* übersetzt,

$$\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar\vec{k}^2}{2m}\,. \tag{1.10}$$

Gemäß Superpositionsprinzip muss sich jeder mögliche Zustand des freien Teilchens als Superposition von DeBroglie Wellen schreiben lassen (der Vorfaktor ist Konvention),

$$\Psi(\vec{x},t) := \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]^3 \int \tilde{\Psi}_0(\vec{k}) e^{-i\omega(\vec{k})t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3k \tag{1.11}$$

wobei die Koeffizienten $\tilde{\Psi}_0(\vec{k})$ den Zustand zum Zeitpunkt $t = 0$ spezifizieren.

Die Superposition (1.11) genügt einer partiellen Differentialgleichung,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x},t)\,, \tag{1.12}$$

genannt die *freie Schrödingergleichung*.

Der Beweis ist schnell erbracht. Abkürzend setzen wir

$$\Psi(\vec{x},t) = \int f(\vec{k};\vec{x},t)d^3 \quad \text{wobei} \quad f = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]^3 \tilde{\Psi}_0(\vec{k}) e^{-i\omega(\vec{k})t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\,, \tag{1.13}$$

berechnen die Zeitableitung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = \int \hbar\omega(\vec{k}) f(\vec{k};\vec{x},t)d^3k\,. \tag{1.14}$$

und bilden wiederholt Gradienten

$$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\Psi(\vec{x},t) = \int \hbar\vec{k} f(\vec{k};\vec{x},t)d^3\,, \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{x},t) = \int \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} f(\vec{k};\vec{x},t)d^3k\,. \tag{1.15}$$

Vergleich der Resultate und ein kurzen Blick auf die Dispersionsrelation (1.10) bestätig, dass (1.11) in der Tat der Differentialgleichung (1.12) genügt.

1.3 Impulsdarstellung

Vom klassischen Punktteilchen ist man gewohnt, nicht nur den Aufenthaltsort abfragen zu können, sondern auch andere Größen wie beispielsweise den Impuls. "Ort" und "Impuls" sind in der klassischen Physik aber vollständig gleichberechtigte Zustandsgrößen. Wir hätten demnach die Verabredung **??** auch unter Bezug auf eine *Impulswellenfunktion* formulieren können. Allerdings ist nach dem Zustandspostulat der physikalische Zustand des Massepunkte durch die Angabe nur *einer* Funktion, sagen wir $\psi(x)$, schon eindeutig festgelegt. Wie also berechnet sich die Impulswellenfunktion aus der Ortswellenfunktion $\psi(x)$ (und umgekehrt)?[5]

Bekanntlich gestatte jede Wellenfunktion – unter milden Bedingungen an ihre Gutartigkeit – die Berechnung der Fouriertransformierten

$$\tilde{\Psi}(\vec{k},t) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]^3 \int \Psi(\vec{x},t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3x \,. \tag{1.16}$$

Quadratintegrabilität der Fouriertransformierten ist durch die Parseval-Plancherel Identiät garantiert

$$\int |\Psi(\vec{x},t)|^2 d^3x = \int |\tilde{\Psi}(\vec{k},t)|^2 d^3k \tag{1.17}$$

Insbesondere kann $|\tilde{\Psi}(\vec{k},t)|^2$ als W'keitsdichte interpretiert werden. Um herauszufinden welche Messgröße dabei involviert ist, werfen wir einen Blick auf die Umkehrung

$$\Psi(\vec{x},t) = \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right]^3 \int \tilde{\Psi}(\vec{k},t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3k \,. \tag{1.18}$$

[5] Dabei darf angenommen werden, dass sich der in 1 postulierte Teilchencharakter des Massepunktes auch auf Messungen seines Impulses bezieht: entweder wird sein Impuls im "Impuls"-Gebiet $\tilde{G} \subset \tilde{X}$ exclusiv-oder im Gebiet $\tilde{X} \backslash \tilde{G}$ gefunden, ein Drittes gibt es nicht.

Jede Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$ kann also als Superposition ebener Wellen dargestellt werden!

Vergleich mit () zeigt, dass für freie Teilchen die Zeitabhängigkeit der Fourieramplitude gegeben ist $\tilde{\Psi}(\vec{k},t) = \tilde{\Psi}_0(\vec{k})e^{-i\omega(\vec{k})t}$. Für eine bei $\vec{k}_0$ konzentrierte W'keitsdichte wäre $\Psi \approx e^{i(\vec{k}_0\cdot\vec{x}-\omega(\vec{k})t)}$. Eine solche Wellenfunktion beschreibt nach De Broglie aber ein Teilchen mit Impuls $\hbar\vec{k}_0$!

Die Identifikation des Arguments der Fourieramplitude $\tilde{\Psi}(\vec{k},t)$ mit den möglichen Messwerten einer Impulsmessung hängt aber – dem Fouriertheorem sei Dank – gar nicht von der Zeitabhängigkeit der Fourieramplitude ab, kann also unabhängig von der Dynamik vorgenommen werden. Wir kommen zu folgendem Schluss:

W'keitsinterpretation Impulsmessung Sei $\Psi(\vec{x},t)$ normierte Ortswellenfunktion eines Massepunktes. Dann ist die Fouriertransformierte (1.16) die Wellenfunktion in der *Impulsdarstellung* (Impuls-Wellenfunktion), und

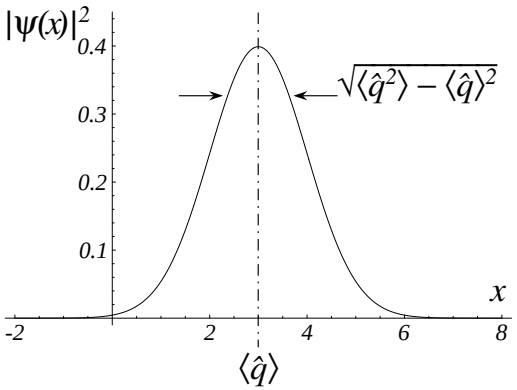
$$\mathsf{P}_{\tilde{\Psi}}(d^3k) \equiv |\tilde{\Psi}(\vec{k},t)|^2 d^3k \tag{1.19}$$

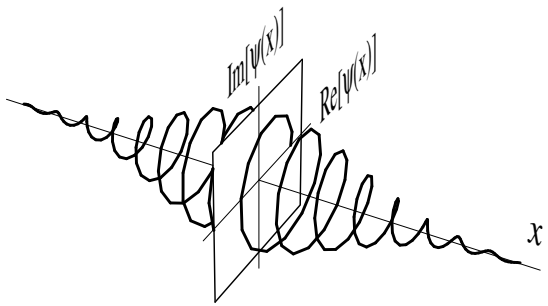
ist die Wahrscheinlichkeit, den Impuls in einer $\hbar^3 d^3k$-Umgebung von $\hbar\vec{k}$ zu registrieren.

Momente der Impulsverteilung sind in Analogie zu (1.6) erklärt, etwa

$$\langle \hat{p}_i \rangle_\Psi := \int \hbar k_i |\tilde{\Psi}(\vec{k})|^2 d^3k\,. \tag{1.20}$$

Eine Notiz für Studierende der Mathematik. Hier wird immer angenommen, dass die Fouriertransformierte existiert. Für absolut integrable Funktionen ist das auch der Fall – nur sind halt Wellenfunktionen aus dem $\mathcal{L}^2$,





und der enthält neben den absolut integrablen Funktionen auch solche Funktionen die nicht absolut integrabel sind. Beispielsweise $\psi(x) = 1/(x+a)$ für $a > 0$ quadratintegrabel über $\mathbb{R}_+$, aber nicht absolut integrabel. Der Ausweg besteht darin, die Fouriertransformation zunächst auf dem Schwartzraum der schnell abfallenden Funktionen zu definieren; der liegt dicht im $\mathcal{L}^2$, und das reicht für unsere Zwecke immer aus.

1.4 Freie Wellenpakete zerfließen

Ein Punktteilchen im $\mathbb{R}^1$ sei zum Zeitpunk $t = 0$ in einem Zustand präpariert, der durch die Ortswellenfunktion

$$\Psi(x, t=0) = \frac{1}{[2\pi\sigma_0^2]^{1/4}} e^{-(x-x_0)^2/[4\sigma_0^2]+ik_0x} \tag{1.21}$$

beschrieben wird. Die Orts-Wahrscheinlichkeitsdichte ist eine um x_0 zentrierte Gaußglocke der Breite σ,

$$\langle\hat{q}\rangle_{\Psi(0)} = x_0\,, \quad \langle\hat{q}^2\rangle_{\Psi(0)} - \langle\hat{q}\rangle^2_{\Psi(0)} = \sigma_0^2 \;\Rightarrow\; \delta_{\Psi(0)}(q) = \sigma_0\,. \tag{1.22}$$

Um Aussagen über die Verteilung der Messwerte bei einer Impulsmessung zu erhal-

ten, muss zunächst die Fouriertransformierte berechnet werden:

$$
\begin{aligned}
\tilde{\Psi}(k,t=0) &= \tfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\tfrac{1}{[2\pi\sigma_0^2]^{1/4}}\int e^{-(x-x_0)^2/[4\sigma_0^2]-i(k-k_0)x}dx \\
&\vdots \\
&\vdots \quad \text{Auswertung durch quadratische Ergänzung} \ldots \\
&\vdots \qquad -\tfrac{(x-x_0)^2}{4\sigma_0^2} - i(k-k_0)x \\
&\vdots \qquad = -\tfrac{[x-x_0+2i\sigma_0^2(k-k_0)]^2}{4\sigma_0^2} - \sigma_0^2(k-k_0)^2 - i(k-k_0)x_0 \\
&\vdots \quad \ldots\text{und Benutzung der Identität} \ldots \\
&\vdots \qquad \int e^{-(x-\alpha)^2/\beta}dx = \sqrt{\pi\beta} \\
&\vdots \quad \text{liefert das endgültige Resultat:} \\
&\vdots \\
&= \left[\tfrac{2\sigma_0^2}{\pi}\right]^{\frac{1}{4}} e^{-\sigma_0^2(k-k_0)^2-i(k-k_0)x_0}
\end{aligned}
\tag{1.23}
$$

Die Normierung ist aus höherer Sicht (Parseval-Plancherel) schon garantiert, aber man kann sicherheitshalber ja noch mal nachrechnen,

$$
\int |\Psi(k,t=0)|^2 = \left[\frac{2\sigma_0^2}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-2\sigma_0^2(k-k_0)^2} = 1\,. \tag{1.24}
$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\tilde{\Psi}(k,t=0)|^2$ ist wiederum eine Gaußglocke. Das Zentrum liegt bei $k=k_0$, d.h. Teilchen im Zustand (1.21) haben im Mittel einen Impuls $\hbar k_0$, wobei Abweichungen der Ordnung $\tilde{\sigma} = 1/(2\sigma)$ durchaus auftreten können,

$$
\langle\hat{p}\rangle = \hbar k_0\,, \quad \langle\hat{p}^2\rangle - \langle\hat{p}\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{4\sigma_0^2} \Rightarrow \delta_{\Psi(0)}(p) = \frac{\hbar}{2\sigma_0}\,. \tag{1.25}
$$

In jedem Fall verdient festgehalten zu werden: Die Fouriertransformierte einer Gaußfunktion ist eine Gaußfunktion.

Das Produkt von Orts- und Impulsunschärfen liefert

$$\delta_{\Psi(0)}(q)\delta_{\Psi(0)}(p) = \frac{\hbar}{2}\,, \tag{1.26}$$

also Spezialfall der Heisenbergschen Unschärferelation (genauer gesagt: Heisenberg gesättigt).

Um die Dynamik des Wellenpakets zu studieren, wird () in Gl. () eingesetzt. Im verbleibende Integral ist der Integrand wiederum vom Gaußschen Typ, das Integral kann daher mittels quadratischer Ergänzung leicht ausgeführt werden,

$$\Psi(x,t) = \mathcal{N}(t)\exp\left\{-\frac{1-it\delta_0/\sigma_0}{4\sigma^2(t)}[x-x_0-v_0t]^2 + ik_0x - i\frac{\hbar k_0^2}{2m}t\right\}\,, \tag{1.27}$$

wobei

$$v_0 := \frac{\hbar k_0}{m}\,, \tag{1.28}$$

und

$$\sigma(t) = \sqrt{\sigma_0^2 + \delta_0^2 t^2}\,, \tag{1.29}$$

mit $\delta_0 \equiv \delta_\Psi(p)/m = \hbar/(2m\sigma_0)$ Maß für (anfängliche=immerwährende, da Impulserhaltung) Geschwindigkeitsunschärfe.

Die Lösung des Anfangswertproblems ist wiederum eine Gaußfunktion.

Der Mittelwert des Wellenpaketes $|\Psi(x,t)|^2$ bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit $v_0 = \hbar k_0/m$ – der Gruppengeschwindigkeit – wobei die Breite $\sigma(t)$ mit der Zeit zunimmt. Anfänglich, d.h. für kleine Zeiten $t \ll \sigma_0/\delta_0 = 2m\sigma_0^2/\hbar$, wächst die Breite nur langsam – genauer: quadratisch $\sigma(t) \approx \sigma_0 + (\delta_0/\sigma_0)^2 t^2$. Nach hinreichend langer Zeit $t \gg \sigma_0/\delta_0$ wächst die Breite linear mit der Zeit – sog *ballistisches Regime*.

▷ **Aufgabe 1-1**

Für einen freien Massepunkt in einer Raumdimension lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t)\,. \tag{1.30}$$

Zeigen Sie, dass sich die allgemeine Lösung dieser Gleichung darstellen lässt

$$\Psi(x,t) = \int U(x,t;x',t')\Psi(x',t')dx'\,, \tag{1.31}$$

worin $\Psi(\cdot,t')$ eine für den Zeitpunkt t' spezifizierte Anfangsbedingung, und der Integralkern U gegeben ist

$$U(x,t;x',t') = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t')}}\exp\left\{\frac{im(x-x')^2}{2\hbar(t-t')}\right\}\,. \tag{1.32}$$

Bemerkung: Der Integralkern heißt in der allgemeinen Theorie der partiellen Differentialgleichungen auch *Green'sche Funktion*. Für den sepziellen Fall der (freien) Schrödingergleichung läuft U auch unter der Bezeichnung *Feynman-Propagator*.

Kapitel 2

Die ψ-Funktion in der Energiedarstellung

2.1 Zeitentwicklungspostulat und Hamiltonoperator

Die Herleitung der freien Schrödingergleichung ergab eine Korrespondenz zwischen den klassischen Größen E, $\vec{p}$, und Differentialoperatoren

$$E \quad \rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{2.1}$$

$$\vec{p} \quad \rightarrow \quad \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \tag{2.2}$$

mit deren Hilfe sich die klassische Energie-Impuls Beziehung übersetzt

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad \rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{2.3}$$

Die rechte Gleichung ist dabei nicht wörtlich zu nehmen, konstatiert also keine Identität der Zeitableitung mit dem Laplace-Opertor, sondern gewinnt erst in der Wirkung auf eine Wellenfunktion an Bedeutung (genannt freie Schrödingergleichung).

Verallgemeinert man hier die Energie-Impulsbeziehung gemäß $E = H(\vec{p}, \vec{q})$, worin $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q}, t)$ die klassische Hamiltonfunktion eines Teilchen in einem Potential V, so gelangt man zum

Zeitentwicklungspostulat der Wellenmechanik Die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion von der Präparation bis zur Messung ist durch eine *Schrödingergleichung* bestimmt. Für einen Massepunkt im skalaren Potential $V(\vec{q}, t)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}, t)\right]\Psi(\vec{x}, t)\,, \tag{2.4}$$

wobei $\Delta = \sum_{i=1}^{3} \partial^2/\partial x_i^2$ sog. *Laplace Operator*.

In Anlehnung an die klassische Mechanik nennt man den Differentialoperator auf der rechten Seite den *Hamiltonoperator*,

$$\hat{H} := -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}, t)\,, \tag{2.5}$$

wobei der Hut auf dem H vor Verwechslungen mit der klassischen Hamiltonfunktion schützen soll.

Mit Hilfe des Hamiltonoperators lässt sich die Schrödingergleichung (2.4) besonders prägnant formulieren (wir lassen Klammern und Argumente fort, lassen aber den Hut auf dem Hamiltonperator)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi\,. \tag{2.6}$$

Die Schrödingergleichung spielt in der Quantenmechanik eine hervorragende Rolle. Sie ist so etwas wie das legendäre "ef-gleich-em-mal-ah" der Newtonschen Mechanik.

2.2 Kontinuitätsgleichung und W'keitserhaltung

Die Schrödingergleichung ist eine "kritische" Gleichung – sie könnte den bislang getroffenen Vereinbarungen widersprechen (womit unser ganzes Unterfangen hinfällig wäre). Tut sie aber nicht.

Die Schrödingergleichung ist eine Differentialgleichung von *erster* Ordnung in der Zeit. Sie respektiert damit das *Zustandspostulat*. Ihre Lösung $\Psi(\vec{x},t)$ wird durch *eine* irgendwie gewählte Anfangsbedingung – sagen wir $\Psi(\vec{x},t_0) = \Psi_0(\vec{x})$ – eindeutig festgelegt. Gut so – bräuchte man mehr Angaben, etwa $\Psi|_{t_0}$ und $\dot{\Psi}|_{t_0}$, wäre man im Widerspruch zum Zustandspostulat. So ist man es nicht.

Die Schrödingergleichung respektiert des Superpositionsprinzip: genügen ihr Ψ_1 und Ψ_2 dann auch die Superposition $\alpha\Psi_1+\beta\Psi_2$ für beliebige komplexe Koeffizienten α,β.

Die Schrödingerdynamik respektiert aber auch das *W'keitsprinzip*. Ausgangspunkt ist dabei neben der Schr'gleichung (2.4) ihre konjugiert komplexe Schwester,

$$i\hbar\dot{\Psi}^*(\vec{x},t) = -\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x},t)\right]\Psi^*(\vec{x},t)\,. \tag{2.7}$$

Wie man leicht bestätigt genügt die Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{x},t) = |\Psi(\vec{x},t)|^2$ einer *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(\vec{x},t) + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{x},t) = 0\,, \tag{2.8}$$

mit einer sog. *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right]\,. \tag{2.9}$$

Durch Integration über den gesamten Konfigurationsraum $\frac{d}{dt}\int d^3x\varrho(\vec{x},t) = 0$, lies: Wahrscheinlichkeitserhaltung.

2.3 Der Massepunkt im unendlich tiefen Potentialtopf

Für einen Massepunkt in einer Dimension, der sich unter dem Einfluss einer Kraft mit Potential V bewegt, lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{2.10}$$

Geht man mit dem Separationsansatz

$$\Psi(x,t) = \chi(t)\varphi(x) \tag{2.11}$$

in die Schrödingergleichung, und beachtet dass $\hat{H}$ nur auf den x-abhängigen Anteil wirkt, schaut man nach Division durch Ψ zunächst auf

$$\frac{1}{\chi(t)}i\hbar\dot{\chi}(t) = \frac{1}{\varphi(x)}\hat{H}\varphi(x)\,. \tag{2.12}$$

Da hier definitionsgemäß die linke Seite nur von t abhängen kann, die rechte Seite nur von x, müssen beide Seiten gleich einer gemeinsamen Konstanten sein, genannt *Separationskonstante*:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\chi(t) = E\chi(t) \tag{2.13}$$

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x) \tag{2.14}$$

Letztere Gleichung heißt *stationäre Schrödingergleichung* und spielt in der Quantenmechanik eine prominente Rolle: sind alle ihre Lösungen bekannt, so kann durch Superposition dieser Lösungen die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung angegeben werden.

Um etwas vor Augen zu haben betrachten wir den Massepunkt im Kastenpotential

$$V(x) = \begin{cases} 0\,, & 0 \le x \le a \\ \infty\,, & \text{sonst} \end{cases} \tag{2.15}$$

Die unangenehmen "Unendlichkeiten" der Potentialfunktion können vermieden werden indem (i) der Konfigurationsraum X auf das Intervall $[0, a]$ eingeschränkt wird, und (ii) Randbedinungen $\Psi(0, t) = \Psi(a, t) = 0$ gestellt werden. Damit liest sich die stationäre Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = E\varphi(x)\,, \qquad \varphi(0) = \varphi(a) = 0\,. \tag{2.16}$$

Als Differentialgleichung ist das eine lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten – also leicht zu lösen .... Allerdings gilt es zu beachten, dass hier neben den $\varphi(x)$ auch die Zahlen E zu bestimmen sind – die stationäre Schrödingergleichung formuliert ein *Eigenwertproblem*: Gesucht sind die Eigenwerte von $\hat{H}$, also Zahlen E_n, $n = 0, 1, \ldots$, und die dazughörigen Eigenfunktionen φ_n

die der Gleichung $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$ genügen. Gefragt ist, mit anderen Worten, die *Diagonalisierung* des Hamiltonoperators $\hat{H}$.

Im vorliegenden Fall ist das Programm schnell abgearbeitet. Lösungen $E = E_n$, $\varphi = \varphi_n$ sind

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}\,, \tag{2.17}$$

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(k_n x)\,. \tag{2.18}$$

wobei k_n Wellenzahlen,

$$k_n = \frac{(n+1)\pi}{a}\,, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots\,. \tag{2.19}$$

Das Menge der Eigenwerte ist abzählbar, die Menge der Eigenfunktionen bildet ein sog. *vollständiges Orthonormalsystem*. Orthonormalität bedeutet

$$\int_0^a \varphi_m^*(x)\varphi_n(x)dx = \delta_{mn}\,. \tag{2.20}$$

Vollständigkeit bedeutet, dass jede Funktion $\psi(x)$ eine Reihendarstellung

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\varphi_n(x)\,, \tag{2.21}$$

mit eindeutig bestimmten Entwicklungskoeffizienten c_n gestattet,[1]

$$c_n = \int_0^a \varphi_n^*(x)\psi(x)dx\,, \tag{2.22}$$

[1] Angemerkt sei, dass die Summe i.A. nicht Punktweise konvergiert sondern nur im quadratischen Mittel: Summe und $\psi(x)$ können sich durchaus unterscheiden – allerdings nur auf einer Menge vom Maß Null.

wobei

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = \int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx\,, \tag{2.23}$$

was an die Parseval-Plancherel Identität der Fouriertheorie erinnert.

Betrachten wir die spezielle Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung $\Psi_n(x,t) = e^{-iE_n t/\hbar}\varphi_n(x)$. Für eine solche Lösung ist die räumliche W'keitsdichte zeitunabhänig

$$|\Psi_n(x,t)|^2 = |\varphi_n(x)|^2\,. \tag{2.24}$$

Man sagt daher auch, $\Psi_n(x,t)$ bezeichne einen *stationären Zustand*.

Die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.4) erhält man – ihrer Linearität sei Dank – durch durch Superposition, Eine Überlagerung

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\varphi_n(x)\,. \tag{2.25}$$

Im Gegensatz zu den speziellen stationären Zuständen ist die räumliche W'keitsdichte im allgemeinen Fall zeitabhängig,

$$|\Psi(x,t)|^2 = \sum_n |c_n|^2|\varphi_n(x)|^2 + \sum_{m,n;m\neq n} c_m^* c_n e^{-i(E_n-E_m)t/\hbar}\varphi_m(x)^*\varphi_n(x) \tag{2.26}$$

Die Zeitabhängigen Phasenfaktoren oszillieren mit Frequenzen $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ die man Niels Bohr zu Ehren *Bohrsche Übergangsfrequenzen* nennt. Die Höhenlinien von $|\Psi(x,t)|^2$ zeigen hübsche Muster in der xt-Ebene, sog. *Quantenteppiche* (engl.: quantum carpets) `[Wolfgang Schleich, Nature]`

Die Koeffizienten c_n der Lösung (2.25) sind gemäß Entwicklungssatz durch die Anfangsbedingung $\Psi(x,t)|_{t=0} = \Psi_0(x)$ festgelegt,

$$c_n = \int_0^a \varphi_n^*(x)\Psi_0(x)dx\,. \tag{2.27}$$

Statt durch eine Funktione $\Psi(x,t)$ kann der Zustand des Massepunktes ebensogut durch die Koeffizienten $c_n(t) = c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ angegeben werden. Man nennt die Gesamtheit $(c_n(t))$ daher auch die *Wellenfunktion in der Energiedarstellung*. Im nächsten Kapitel wird das Absolutquadrat $|c_n(t)|^2$ mit der W'keit identifiziert, bei einer Energiemessung den Messwert E_n abzulesen.

2.4 Mathematischer Exkurs: Hilbertraum ...

Die Nähe zur linearen Algebra wurde schon festgestellt: Funktionen spielen die Rolle von Vektoren, Superpositionen von Funktionen verhalten sich wie die Linearkombinationen von Vektoren, und der Hamiltonoperator wirkt wie eine lineare Abbildung, in der linearen Algebra gerne als Matrix dargestellt.

Funktionen ψ, für die $\int_X |\psi(x)|^2 dx < \infty$ heissen *quadratintegrabel*; sie sind Elemente eines *Funktionenraums* $\tilde{\mathfrak{L}}^2(X, dx)$.[2]

Der $\tilde{\mathfrak{L}}^2$ ist zunächst ein *linearer Raum*: mit ϕ und χ quadratintegrabel und α, β komplexe Zahlen ist auch die *Linearkombination* $\alpha\phi + \beta\chi$ quadratintegrabel (Beweis!). Das Superpositionsprinzip der Wellenmechanik findet im $\tilde{\mathfrak{L}}^2$ offensichtlich sein natürliches Habitat.

Um wie in der linearen Algebra über Winkel ("steht senkrecht auf"), Längen und Abstände sinnvoll reden zu können, hätte man gerne ein Skalarprodukt. Die Abbil-

[2] In diesem Abschnitt ist X der Konfigurationsraum mit Maß dx. Für ein Teilchen mit unbeschränkter Bewegungsfreiheit ersetze man also $X \to \mathbb{R}^3$ und $dx \to d^3x$.

dung

$$\langle\cdot,\cdot\rangle : \tilde{\mathcal{L}}^2 \times \tilde{\mathcal{L}}^2 \;\rightarrow\; \mathbb{C} \tag{2.28}$$

$$(\phi,\chi) \;\mapsto\; \langle\phi,\chi\rangle := \int_X \phi^*(x)\chi(x)dx\,, \tag{2.29}$$

erfüllt hier fast alle Voraussetzungen, muss aber an einer Stelle noch ein wenig poliert werden: ein Skalarprodukt verlangt $\langle\psi,\psi\rangle = 0 \Leftrightarrow \psi(x) = 0$. Im $\tilde{\mathcal{L}}^2$ gibt es aber viel mehr Funktionen als nur die Null-Funktion für die das Integral den Wert Null liefert. Funktionen, beispielsweise, die sich auf einer Menge von abzälbaren Punkten von der Null-Funktion unterscheiden sind zwar als Funktion verschieden von der Null-Funktion, liefern aber den gleichen Wert des Integrals, nämlich Null. Man sagt, solche Funktionen gleichen der Null-Funktion "fast überall".

"Fast-überall-Gleichheit" ist aus mathematischer Sicht eine Äquivalenzrelation, hier bezeichnet $\sim$, also $\phi \sim \chi$ genau dann wenn ϕ und χ fast überall gleich. Um weiterzukommen fasst man nun alle Funktionen, die sich fast überall gleichen, zu einer Äquivalenzklasse zusammen, bildet aus allen Äquvalenzklassen den sog *Faktorraum* $\mathcal{L}^2 := \tilde{\mathcal{L}}^2/\sim$, und fertig ist die Laube.[3]

Der so konstruierte Raum $\mathcal{L}^2$ ist ein *unitärer Raum* (komplexer Vektorraum mit Skalaraprodukt), in dem nun endlich sinnvoll über den Winkel, Länge und Abstand geredet werden kann. Rekonstruiert als Abbildung $\mathcal{L}^2 \times \mathcal{L}^2 \rightarrow \mathbb{C}$ weist (2.29) alle Eigenschaften eines (hermitschen) *Skalarprodukts* auf, die damit induzierte Abbildung $\|\cdot\| : \mathcal{L}^2 \rightarrow \mathbb{R}_+$,

$$\|\psi\| := \sqrt{\langle\psi,\psi\rangle}\,, \tag{2.30}$$

befriedigt alle Eigenschaften einer *Norm*, und die damit definierte Abbildung d :

[3] Der $\mathcal{L}^2$ ist also streng genommen kein Funktionenraum, sondern ein Klassenraum. Wir nehmen uns trotzdem die Freiheit, und reden weiter von Funktionen. Wir sagen "die Funktion ψ" und nicht "die durch ψ gegebene Äquivalenzklasse fast überall gleicher Funktionen".

$\mathcal{L}^2 \times \mathcal{L}^2 \to \mathbb{R}_+$,

$$d(\phi, \chi) := \|\phi - \chi\| \tag{2.31}$$

genügt allen Anforderungen an eine *Metrik*.

Schließlich ist der $\mathcal{L}^2$ vollständig und separabel. Vollständigkeit bedeutet, dass für jede Folge von Funktionen $\psi_n \in \mathcal{L}^2$, die "in sich" konvergiert, $\|\psi_m - \psi_n\| \to 0$, das Limeselement $\psi := \lim_n \psi_n$ existiert und im $\mathcal{L}^2$ liegt. Separabilität bedeutet, dass eine abzählbare Menge von Basisfunktionen $\varphi_n \in \mathcal{L}^2$ ausgewählt werden kann, bezüglich derer sich jede Funktion $\psi \in \mathcal{L}^2$ darstellen lässt

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x) \tag{2.32}$$

mit eindeutig bestimmten Entwicklungskoeffizienten $c_n \in \mathbb{C}$. Insbesondere sind bei Wahl einer *Orthonormalbasis*, auch genannt *vollständiges Orthonormalsystem (VONS)*

$$\langle \varphi_m, \varphi_n \rangle = \delta_{mn} \tag{2.33}$$

die Entwicklungskoeffizienten durch das Skalarprodukt bestimmt

$$c_n = \langle \varphi_n, \psi \rangle \,. \tag{2.34}$$

Ein linearer unitärer und vollständiger Raum heißt in der Mathematik ein *Hilbertraum*. Hilberträume spielen in einer axiomatischen Formulierung der Quantentheorie eine entscheidende Rolle.

Sie sollten nun allerdings nicht glauben, dass der $\mathcal{L}^2$ der einzige Hilbertraum ist, mit dem man es in der Quantenmechanik zu tun hat. Der Blick auf das Beispiel der Teilchen in der Kiste belehrt da schon eines Besseren: Nachdem im $\mathcal{L}^2$ durch Diagonalisierung von $\hat{H}$ ein VONS φ_n als Basis ausgezeichnet wurde, können Zustände

bezüglich dieser Basis auch als Folgen (c_n) dargestellt werden. Quadratintegrabilität übersetzt sich in Quadratsummabilität. Fasst man also alle quadratsummablen Folgen (c_n) zu einer Menge ℓ^2 zusammen, verabredet Regeln für die Addition $(a_n) + (b_n) := (a_n + b_n)$ und Skalarmultiplikation $\alpha(a_n) := (\alpha a_n)$, und benutzt die Vorschrift $\langle (a_n), (b_n) \rangle := \sum_n a_n^* b_n$ als Skalarproukt, erweist sich auch der ℓ^2 als Hilbertraum. Man sagt, der $\mathcal{L}^2$ und der ℓ^2 seien *isomorph*.

Die Darstellung im ℓ^2 wird gerne herangezogen, um eine *Matrixdarstellung* für quantenmechanische Zustände zu definierten. Für gegbene Basis $\{\varphi_n\}$ im $\mathcal{L}^2$ wird die durch $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$, $c_n = \langle \varphi_n, \psi \rangle$, definierte Folge $(c_n) \in \ell^2$ als *Spaltenvektor* aufgefasst,

$$D_\varphi : \mathcal{L}^2 \quad \to \quad \ell^2 \tag{2.35}$$

$$\psi \quad \mapsto \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}_\varphi , \tag{2.36}$$

wobei zu beachten ist, dass diese Darstellung basisabhängig ist. Matrixdarstellungen sind beliebt, weil sie doch stark an das erinnern, was man in Matrizenrechnung so gelernt hat ...

2.5 ... und Operatoren

Der Daseinszweck von Räumen sind die Operatoren, die auf ihnen definert werden können. Operatoren in der Quantenmechanik sind immer linear, soll heißen: Seien

V, W komplexe Vektorräume. Ein Operator $\hat{A} : V \to W$ heißt *linear*, genau dann wenn

$$\hat{A}(\alpha\chi + \beta\phi) = \alpha\hat{A}\chi + \beta\hat{A}\phi \tag{2.37}$$

für beliebige Vektoren $\chi, \phi \in V$ und beliebige Koeffizienten $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$.

Sei nun V normierter komplexer Vektorraum. Ein linearer Operator $\hat{A} : V \to V$ heißt *beschränkt*, falls es eine reelle Konstante $C \geq 0$ gibt mit $\|\hat{A}\phi\| \leq C\|\phi\|$ für alle $\phi \in V$. Die kleinste Beschränktheitszahl heißt *Norm* des Operators,

$$\|\hat{A}\| := \sup\{\|\hat{A}\phi\| \mid \|\phi\| \leq 1\}\,. \tag{2.38}$$

In der Mathematikvorlesung lernen Sie viele schöne Sätze über linear-beschränkte Operatoren kennen. Etwa den: ein Operator ist genau dann linear beschränkt, wenn er stetig ist. Mit ein wenig Politur lassen sich diese Sätze auch auf die Operatoren der Quantenmechanick übertragen – obwohl die meistens unbeschränkt sind, das fast überall, und daher eigentlich nirgendwo stetig. Um für die Gemeinheiten und Feinheiten der unbeschränkten Operatoren gewappnet zu sein, betrachten wir zunächst nur die beschränkten Operatoren. Da lernt man eigentlich alles – schließlich bedeutet "$\|\hat{A}\|$ ist unendlich" ziemlich genau dasselbe wie "$\|\hat{A}\|$ ist sehr sehr groß".

Von besonderem Interesse sind hier natürlich Operatoren, die auf einem Hilbertraum wirken. Da hat man dann sogar ein Skalarprodukt zur Verfügung das zur Charakterisierung der Operatoren herangezogen werden kann. Für zwei Vektoren χ, $\phi \in \mathcal{H}$ heißt die komplexe Zahl

$$A_{\chi\phi} := \langle \chi, \hat{A}\phi \rangle \tag{2.39}$$

das $\chi\phi$-*Matrixelement* von $\hat{A}$, im speziellen Fall $\chi = \phi$ das *Diagonalelement*. Zwei Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ sind genau dann gleich, $\hat{A} = \hat{B}$, wenn sie in allen ihren Matrixelementen übereinstimmen.

Ist auf $\mathcal{H}$ ein VONS $\{\varphi_n\}$ ausgewählt, kann mit Hilfe des Ismorphismus (2.36) eine Matrixdarstellung für $\hat{A}$ eingeführt werden, $\hat{A} \mapsto (A_{mn} := \langle \varphi_m, \hat{A}\varphi_n \rangle)$. Die Gleichung $\phi = \hat{A}\psi$ liest sich dann $d_m = \sum_n A_{mn} c_n$, wobei $c_n = \langle \varphi_n, \psi \rangle$, $d_n = \langle \varphi_n, \phi \rangle$. Wer will kann das auch so schreiben

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} & \\ \vdots & & \ddots & & \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} & \cdots \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}, . \tag{2.40}$$

Sei $\hat{A} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ linear-beschränkter Operator auf einem Hilbertraum $\mathcal{H}$. Der zu $\hat{A}$ *adjungierte* Operator $\hat{A}^\dagger : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ ist dann definiert über die Eigenschaft

$$\langle \chi, \hat{A}\phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \chi, \phi \rangle \qquad \text{für alle } \chi, \phi \in \mathcal{H}\,. \tag{2.41}$$

Mit $\hat{A}$ ist auch der adjungierte $\hat{A}^\dagger$ linear und beschränkt (Beweis in Mathe-Vorlesung). Hermitizität des Skalarprodukts besagt $\langle \hat{A}^\dagger \chi, \phi \rangle = \langle \phi, \hat{A}^\dagger \chi \rangle^*$, also $A^\dagger_{\phi\chi} = A^*_{\chi\phi}$. Lies: die dem Operator $\hat{A}^\dagger$ zugeordnete Matrix erhält man auch der dem Operator $\hat{A}$ zugeordeneten Matrix durch Transposition und konjugiert-komplex-Bildung der Matrixelemente.

Ein Operator $\hat{U} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ heißt *unitär* falls

$$\langle \hat{U}\chi, \hat{U}\phi \rangle = \langle \chi, \phi \rangle \qquad \text{für alle } \chi, \phi \in \mathcal{H}\,. \tag{2.42}$$

Kurzfassung: $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$. Ein auf ganz $\mathcal{H}$ unitärer ist wegen $\|\hat{U}\phi\| = \|\phi\|$ immer auch *isometrisch* (abstandstreu), $d(\hat{U}\chi, \hat{U}\phi) = d(\chi, \phi)$.

Unitäre begegnen Ihnen in der Quantenmechanik an drei Stellen: Zeitentwicklung, Darstellung von Symmetrieoperationen und Darstellungswechsel (Basiswechsel). Die

Schrödingergleichung $i\hbar\dot{\Psi} = \hat{H}\Psi$, beispielsweise, wird formal gelöst $\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\Psi(0)$. Der hier auftretende sog *Zeitentwicklungsoperator* $\hat{U}(t) := e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ ist unitär. Muss so sein – denn nur das garantiert W'keitserhaltung $\|\hat{U}(t)\Psi(0)\| = \|\Psi(0)\|$.

Ein auf ganz $\mathcal{H}$ definierte, dort linear-beschränkter Operator $\hat{A} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ heißt *hermitesch* falls $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. Es gilt

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \Longleftrightarrow A_{\chi\phi} = A^*_{\phi\chi}\,. \tag{2.43}$$

Insbesondere sind die Diagonalemenete eines hermiteschen Operators samt und sonders reell.

Das Paradebeispiel eines hermiteschen Operators ist der *Projektor* $\hat{P}_\varphi$ auf einen eindimensionalen Unterraum $\{\alpha\varphi|\alpha \in \mathbb{C}\} \subset \mathcal{H}$, worin $\varphi \in \mathcal{H}$ fester Vektor, normiert $\|\varphi\| = 1$. Für $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2$ ist die Wirkung von $\hat{P}_\varphi$ erklärt

$$(\hat{P}_\varphi\psi)(x) = \langle\varphi,\psi\rangle\varphi(x)\,. \tag{2.44}$$

Da $\langle\psi,\hat{P}\psi\rangle = |\langle\varphi,\psi\rangle|^2$ ist $\hat{P}$ doch sicherlich beschränkt. Fürderhin

$$\hat{P}^\dagger_\varphi = \hat{P}_\varphi\,, \qquad \hat{P}^2_\varphi = \hat{P}_\varphi\,, \tag{2.45}$$

das heißt $\hat{P}_\varphi$ ist hermitesch und *idempotent*. Hermitizität folgt aus $\langle\chi,\hat{P}_\varphi\psi\rangle = \langle\chi,\varphi\rangle\langle\varphi,\psi\rangle = \langle\hat{P}_\varphi\chi,\psi\rangle$ ist $\hat{P}_\phi$. Idempotenz ist garantiert da $\|\varphi\| = 1$ nach Voraussetzung.

Hermitesche Operatoren sind Ihnen aus der linearen Algebra vertraut. Dort haben Sie gelernt, dass hermitesche Matrizen durch eine sog *Hauptachsentransformation* immer *diagonalisiert* werden können, wobei die resultierenden Diagonalelemente nichts anderes sind als die sog *Eigenwerte* der Matrix.

Zur Erinnerung: Sei V (komplexer) Vektorraum. Der Vektor $\varphi \in V$ heißt *Eigenvektor* von $\hat{A} : V \to V$ zum *Eigenwert* $a \in \mathbb{C}$, falls

$$\hat{A}\phi = a\varphi \tag{2.46}$$

Der Nullvektor o ist ausdrücklich kein Eigenvektor von $\hat{A}$. Allerdings kann $a = 0$ durchaus Eigenwert sein, nämlich genau dann wenn es ein $\varphi \neq o$ gibt, das unter $\hat{A}$ auf den Nullvektor abgebildet wird $\hat{A}\varphi = o$. Sofern es zu einem Eigenwert a mehrere verschiedene Eigenvektoren gibt, heißt dieser Eigenwert *entartet*. Dabei werden nur linear unabhängige Vektoren als verschieden gewertet.

Für hermitesche Operatoren $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ können schöne Sätze formuliert werden. Etwa den: die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Der Beweis ist einfach. Sei $\hat{A}\varphi = a\varphi$. Zunächst $\langle\varphi, \hat{A}\varphi\rangle = a\|\varphi\|^2$. Andererseits, da $\hat{A}$ hermitesch, $\langle\varphi, \hat{A}\varphi\rangle = \langle\hat{A}\varphi, \varphi\rangle = \langle a\varphi, \varphi\rangle = a^*\|\varphi\|^2$. Für $\|\varphi\|^2 \neq 0$ also $a = a^*$ – der Eigenwert ist rell. Sei sodann $\hat{A}\chi = b\chi$. Zunächst $\langle\varphi, \hat{A}\chi\rangle = b\langle\varphi, \chi\rangle$. Andererseits $\langle\varphi, \hat{A}\chi\rangle = \langle\hat{A}\varphi, \chi\rangle = a\langle\varphi, \chi\rangle$. Für $a \neq b$ also $\langle\varphi, \chi\rangle = 0$ – Eigenvektoren zu verschiedneen Eigenwerten sind orthogonal.

Ein hermitescher Operator heißt *vollständig*, wenn seine Eigenvektoren ein vollständiges Orthonormalsystem (VONS) bilden. Ein vollständiger Operator lässt sich immer *spektral* darstellen

$$\hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n \tag{2.47}$$

worin a_n die Eigenwerte, und $\hat{P}_n$ eindimensionale Projektoren auf die zugehörigen (normierten) Eigenvektoren φ_n von $\hat{A}$, also $\hat{A}\varphi_n = a_n\varphi_n$. Vollständigkeit und Orthonormalität der Eigenvektoren übersetzen sich

$$\sum_n \hat{P}_n = \hat{1}\,, \qquad \hat{P}_m\hat{P}_n = \hat{P}_n\hat{P}_m = \delta_{mn}\hat{P}_n\,. \tag{2.48}$$

Ist der Hilbertraum endlichdimensional, ist jeder hermitesche Operator vollständig. Leider sind die Hilberträume in der Quantenmechanik zumeist unendlich-dimensional,

und da kann es vorkommen, dass ein Operator auf $\mathcal{H}$ zwar hermitesch, er aber keinen einzigen Eigenvektor in $\mathcal{H}$ hat, daher auch keine Eigenwerte.

Ein schönes Beispiel vermittelt der Ortsoperator des Teilchens in der Kiste, auf $\mathcal{L}^2([0,L],dx)$ erklärt

$$(\hat{q}\psi)(x) = x\psi(x)\,. \tag{2.49}$$

Offensichtlich ist $\hat{q}$ auf ganz $\mathcal{L}^2([0,L],dx)$ definiert, dort linear-beschränkt, und obendrein hermitesch. Was will man mehr! Trotzdem hat $\hat{q}$ keine Eigenvektoren im $\mathcal{L}^2([0,L],dx)$: die Gleichung $x\delta_\xi(x) = \xi\delta_\xi(x)$ hat allenfalls Lösungen im Raum der Distributionen, $\delta_\xi(x) = \delta(x-\xi)$, nur sind die halt alles andere als quadratintegrabel, und daher eben keine Eigenfunktion von $\hat{q}$.

Natürlich kann man aus den quadratintegrablen Funktionen des $\mathcal{L}^2$ solche Funktionen basteln, die von weitem so aussehen wie $\delta_\xi(x)$. Das wären dann "Fast-Eigenfunktionen", jede dieser Fast-Eigenfunktionen wäre bei einem bestimmten reellen Wert ξ lokalisiert, genannt der "Fast-Eigenwert" von $\hat{q}$, und die Menge der Fast-Eigenwerte wäre das relle Intervall $[0,L] \subset \mathbb{R}$.

MathematikerInnen mögen diese "Fast-Dinger" nicht. In einer sog *Spektratheorie* bereinigen sie die Situation mittels Einführung des sog *Spektrums* und einer sog *(kontinuierlichen) Spetralschar*.

Das Spektrum soll natürlich insbesondere die Eigenwerte umfassen – falls es denn welche gibt. Betrachten wir spaßeshalber den Operator $(\hat{A}-z)$, worin z eine komplexe Zahl, und nehmen an, dass $\hat{A}$ einen Eigenvektor φ zum Eigenwert a aufweist. Dann ist doch sicherlich $(\hat{A}-z)\varphi = (a-z)\varphi$, und also $(\hat{A}-z)^{-1}\varphi = \frac{1}{a-z}\varphi$. Für $z \neq a$ wirkt der Inverse $(\hat{A}-z)^{-1}$ auf φ wie ein beschränkter (also gutartiger) Operator. Erst wenn $z = a$, also $z =$Eigenwert, gibt es Probleme. Und die offenbaren sich offensichtlich, wenn man $(\hat{A}-z)^{-1}$ als Funktione von z untersucht ...

Der Operator $\hat{R}(z) := (\hat{A}-z)^{-1}$ heißt die *Resolvente* von $\hat{A}$ an der Stelle $z \in \mathbb{C}$.

Eine Stelle $z \in \mathbb{C}$ heißt *regulärer Punkt* von $\hat{A}$, wenn $\hat{R}(z)$ linear-beschränkt. Die Menge aller regulären Punkte bildet die sog *Resolventenmenge* von $\hat{A}$, bezeichnet ρ_A. Das Komplement $\sigma_A := \mathbb{C} \setminus \rho_A$ heißt das *Spektrum* von $\hat{A}$, bezeichnet σ_A.

Das Spektrum umfasst insbesondere alle Eigenwerte. Diesen Teil des Spektrum nennt man das *diskrete Spektrum*. Alle anderen Punkte bilden das kontinuierliche Spektrum.

In der Quantenmechanik hat sich eine etwas andere Einteilung des Spektrums bewährt. Die isoliert liegenden, endlich-vielfachen Eigenwerte bilden eine eigene Klasse, genannt das *simple Spektrum*. Den Rest nennt man dann *wesentliches Spektrum*. Das wesentliche Spektrum kann also – neben dem kontinuierlichen Anteil – auch Eigenwerte enthalten, nämlich unendlichfach entartete oder solche, die nicht isoliert sind, etwa weil sie Häufungspunkte von Eigenwerten sind, oder weil sie inmitten eines Kontinuums gelegen sind. Das wesentliche Spektrum eines Operator $\hat{A}$ ist gegenüber "kleinen" Abänderungen von $\hat{A}$ invariant, wohingegen die dicht gelegenen diskreten und die kontinuierlichen Teile meist ineinander übergehen und sich mischen.

Das Spektrum des Adjungierten ist das konjugiert-komplexe Spiegelbild von σ_A (Beweis in Mathe-Vorlesung). Das Spektrum eines hermiteschen ist also rein reell (eine Untermenge der rellen Zahlen).

Zurück zum Paradebeispiel $\hat{q}$ auf $\mathcal{L}^2([0, L], dx)$. Die Resolvente wirkt

$$((\hat{q} - z)^{-1}\psi)(x) = \frac{1}{x - z}\psi(x)\,. \tag{2.50}$$

Das geht schief für $z \in [0, L]$: nimmt man nämlich irgendein z aus diesem Intervall, zum Beispiel $z = L/2$, dann hat das Bild der Resolvente für diesen Wert von z bei $x = L/2$ eine Singularität, ist dort also nicht definiert und insgesamt gleich garnicht quadratintegrabel. Das Spektrum ist in der Tat ein Untermenge der rellen Zahlen (klar – $\hat{q}$ ist hermitesch), aber rein kontinuierlich, $\sigma_q = [0, L]$.

Wenn das Spektrum aber kontinuierlich ist, kann nicht erwartet werden, dass der Ortsoperator eine Spektradarstellung a la (2.47) erlaubt. Geleitet von der Erfahrung, dass Summen im Kontinuierlichen zu Integralen werden, und dass Integrale von problematischen Funktionen (z.B. Delta-Funktion) möglicherweise unproblematisch sind, führen wir erst mal alle Begriffe für den unproblematischen Fall (vollständige Operatoren) auf Summen zurück (das kann man dann leichter "kontinuumisieren"). Sei also $\hat{A} : \mathcal{H} \to \mathcal{H}$ ein vollständiger Operator mit Spektradarstellung (2.47). Von der Spektraldarstellung dürfen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehemn $a_n \leq a_{n+1}$ (sonst einfach umordnen). Dann definiert

$$\hat{E}_n := \hat{P}_1 + \hat{P}_2 + \ldots + \hat{P}_n \,, \qquad \hat{E}_0 := \hat{O} \,, \tag{2.51}$$

eine wachsende Schar von Projektoren, also idempotent $\hat{E}_n^2 = \hat{E}_n$, anwachsend $\hat{E}_n \subseteq \hat{E}_{n+1}$, insbesondere $\hat{E}_0 = \hat{O}$ und $\hat{E}_\infty = \hat{1}$. Offensichtlich $\hat{P}_n = \hat{E}_n - \hat{E}_{n-1}$, also kann Gl. (2.47) umgeschrieben werden

$$\hat{A} = \sum_{n=1} a_n (\hat{E}_n - \hat{E}_{n-1}) \,. \tag{2.52}$$

Mit ein wenig Phantasie wird hieraus für ein kontinuierliches Spektrum $\hat{A} = \int_{\sigma_A} a d\hat{E}_a$, genannt der *Spektralsatz* (für hermitesche) der Funktionalanalyis.

Für unser Paradebeispiel "Ortsoperator" können wir zwar die Projektoren $\hat{P}$ (zunächst) nicht angeben, aber ihre Summen (sprich: Integral) die die $\hat{E}$ definieren,

$$(\hat{E}_\xi \psi)(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } \xi < x \leq L \\ \psi(x) & \text{für } 0 \leq x \leq \xi \end{cases} \tag{2.53}$$

Die sind in der Tat projektionswertig, also idempotent $\hat{E}_\xi^2 = \hat{E}_\xi$ und hermitesch. Und sie sind wachsend. Infolgedessen

$$\hat{q} = \int \xi d\hat{E}_\xi \tag{2.54}$$

die gewünschte, wenn auch ziemlich lakonische, Spektraldarstellung des Ortsoperators.

Mal gucken, ob das stimmt. Von der Definition des Ortsoperators, Gl. (2.49), wissen wir schon

$$\langle \chi, \hat{q}\phi \rangle = \int_0^L x\chi^*(x)\phi(x)dx \tag{2.55}$$

Von der Definition seiner Spektralschar, Gl. (2.54), wissen wir

$$\begin{aligned} \langle \chi, d\hat{E}_\xi \phi \rangle &\equiv \langle \chi, \hat{E}_{\xi+d\xi}\phi \rangle - \langle \chi, \hat{E}_\xi \rangle && (2.56) \\ &= \int_0^{\xi+d\xi} \chi^*(x)\phi(x)dx - \int_0^{\xi} \chi^*(x)\phi(x)dx && (2.57) \\ &= \chi^*(\xi)\phi(\xi)d\xi && (2.58) \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} \langle \chi, \hat{q}\phi \rangle &= \int_0^L \xi\chi^*(\xi)\phi(\xi)d\xi && (2.59) \\ &= \int_0^L x\chi^*(x)\phi(x)dx && (2.60) \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt von "Namen (von Integrationsvariablen) sind Schall und Rauch" Gebrauch gemacht wurde. Vergleich von (2.58) und (2.60) zeigt: Gl. (2.54) vermittelt eine sinnvolle (Spektral-)Darstellung des Ortsoperators (2.49).

PhysikerInnen mögen Differentiale von Operatoren nicht (sie haben schon genug am Hut mit den Operatoren). Statt $d\hat{E}_\xi$ schreiben sie (und wir auch) $d\hat{E}_\xi = |\xi\rangle\langle\xi|d\xi$ beziehungsweise – Namen sind Schall und Rauch –

$$d\hat{E}_x = |x\rangle\langle x|dx\,, \tag{2.61}$$

verabreden die Regeln

$$\psi(x) := \langle x|\psi\rangle\,, \qquad \psi^*(x) =: \langle\psi|x\rangle\,, \tag{2.62}$$

behandeln $|x\rangle$ wie einen Vektor im $\mathcal{H}$ (was er nicht ist – deshalb wird er auf Nachfrage genannt: verallgemeinerter Vektor), schließen dass $|x\rangle\langle x|$ wie ein (verallgemeinerter) Projektor wirkt, und schreiben

$$\hat{q} = \int x|x\rangle\langle x|dx \tag{2.63}$$

was doch wunderschön zu der Formulierung für vollständige Operatoren passt.

Ausgerüstet mit dem Instrumentarium für die beschränkten Operatoren nun zu den unbeschränkten Operatoren. Die kommen in der typischen Mathevorlesung meist erst ganz am Schluss (wenn überhaupt), bilden in der Quantenmechanik aber die Mehrheit, müssen daher zumindest kurz abgehandelt werden ...

Ein Beispiel für einen unbeschränkten kennen wir schon – den Hamilton vom Teilchen in der Kiste. Wegen $\langle\varphi_n, \hat{H}\varphi_n\rangle = E_n$, die Menge der E_n aber nach oben unbeschränkt, ist $\hat{H}$ schlicht unbeschränkt.

Für unbeschränkte typisch ist, dass sie nicht auf ganz $\mathcal{H}$ definiert sind, sondern vielmehr einen etwas eingeschränkten Definitionsbereich haben. Beim Hamiltonoperator des Teilchen in der Kiste etwa müssen die Funktionen doch zumindest zweimal differenzierbar sein – sonst kann man doch garnicht zweimal ableiten. Das reicht aber nicht. Damit die Zeitentwicklung gut geht, muss $\hat{H}$ beliebig oft angewendet werden können: die fraglichen Funktionen müssen also sogar unendlich oft differenzierbar sein. Der Definitionsberich für den Hamiltonoperator eines Teilchen in der Kiste ist also $\mathcal{D}_H = \mathcal{L}^2 \cap \mathcal{C}^\infty$.

Um bei der Anwendung eines unbeschränkten Operators $\hat{A}$ nicht in Konflikt mit dem Zustandpostulat zu geraten, muss $\mathcal{D}_A$ selbst ein lineare Vektorraum sein (ein

Unterraum von $\mathcal{H}$), und es muss jeder Hilbertraumvektor beliebig gut durch ein Element aus $\mathcal{D}_A$ approximiert werden können. Ist das der Fall – und für physikalisch sinnvolle Operatoren ist das immer der Fall – heißt $\hat{A}$ auf $\mathcal{D}_A$) linear, dicht definiert.

Ein Operator $(\hat{A}, \mathcal{D}_A)$ heißt *selbstadjungiert*, falls $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ und $\mathcal{D} = \mathcal{D}_{A^\dagger}$, falls also sowohl die Operationsvorschrift von $\hat{A}$ mit der von $\hat{A}^\dagger$ zusammenfällt, als auch ihre Definitionsbereiche. Sollten sich nur die Operationsvorschriften auf $\mathcal{D}_A$ gleichen, heißt $\hat{A}$ lediglich *symmetrisch* (Mathematierjargon) bzw hermitesch (Physikerjargon). Da nach dem hier gesagtent die hermiteschen genau die selbstadjungierten mit $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{A^\dagger} = \mathcal{H}$ drückt sich im Physikerjargon aus, dass man in der Physik mit Bereichsfragen gerne non-chalant verfährt. Wir werden das auch tun (sonst kommt man zu nichts) und überlassen die Bereichsfragen den Spezialvorlesungen zur mathematischen Physik.

Die Selbstadjungierten sind für die Quantenmechanik von besonderem Interesse: ihr Spektrum ist reell, ihre Spektralschar ist vollständig. Das wurde für die hermiteschen oben schon skizziert; den genauen Beweis für die selbstadjungierten führen Sie in der Mathevorlesung.

Kapitel 3

Observable und Messprozess

Um die Notation nicht unnötig aufzublähen betrachten wir den Massepunkt in einer Raumdimension. Auch unterdrücken wir die Zeitabhängigkeit, und schreiben $\psi(x)$ um den Zustand unseres Massepunktes zu einem gegeben Zeitpunkt t zu charakterisieren.

3.1 Operatoren und Korrespondenzprinzip

Falls lediglich die Ortswellenfunktion bekannt ist erscheint die Berechnung von Momenten der Impulsverteilung ziemlich umständlich: erst müßte via Fouriertransformation die Impuls-Wellenfunktion bestimmt werden, um erst in einem zweiten Schritt die Momente zu berechnen. Es geht aber auch schneller, also ohne den Um-

weg über die Fouriertransformation:

$$\langle \hat{p}^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right]^n \psi(x) \tag{3.1}$$

Zum Beweis benutze man einfach die Fourierdarstellung von $\psi(x)$ in Gl. () und wälze die Ableitung in einer partiellen Integration auf die e-Funktion ab.

Momente der Impulsverteilung können also durchaus in der Ortsdarstellung berechnet werden. Ebensogut können Momente der Ortsverteilung in der Impulsdarstellung berechnet werden,

$$\langle \hat{q}^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\psi}^*(k) \left[i \frac{d}{dk} \right]^n \tilde{\psi}(k) \,. \tag{3.2}$$

Eine einheitliche Formulierung wird durch die Einführung von *Operatoren* erreicht.

Observable	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
$\hat{q}$	multiplizieren mit x	$i\frac{d}{dk}$
$\hat{p}$	$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$	multiplizieren mit $\hbar k$

Damit das Bild der in der Tabelle angeführten Operationsvorschriften, etwa $(\hat{q}\psi)(x) = x\psi(x)$ im Hilbertraum liegt, muß der Definitionsbereich der Operationsvorschrift i.A. eingeschränkt werden, also $D_{\hat{q}} := \{\psi(x) \in \mathcal{L}^2 | \int |x\psi(x)|^2 dx < \infty\}$.

Die Operatoren haben die folgenden wichtigen Eigenschaften:

1. Sie sind *linear*, etwa

$$(\hat{p}[\alpha\psi_1 + \beta\psi_2])(x) = \alpha(\hat{p}\psi_1)(x) + \beta(\hat{p}\psi_2)(x) \tag{3.3}$$

2. Sie sind *selbstadjungiert*. Zur Erinnerung: ein Operator $\hat{A}$ heißt selbstadjungiert wenn (i) die über $\langle \hat{A}^\dagger \phi, \psi \rangle := \langle \phi, \hat{A}\psi \rangle$ definierte Operationsvorschrift $\hat{A}^\dagger$ der Operationsvorschrift $\hat{A}$ gleicht, und (ii) die Definitionsbereiche von $\hat{A}$ und $\hat{A}^\dagger$ gleich sind. Falls lediglich (i) der Fall heißt A symmetrisch (Mathematikerjargon) bzw Hermitesch (Physikerjargon).

3. Für das Produkt der Operatoren $\hat{q}$ und $\hat{p}$ gilt $\hat{q}\hat{p} \neq \hat{p}\hat{q}$. Man sagt Ort und Impuls seien *nicht vertauschbar*. Einerseits

$$(\hat{p}\hat{q}\psi)(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}(x\psi(x)) = \frac{\hbar}{i}\psi(x) + x\frac{\hbar}{i}\psi\prime(x)\,, \tag{3.4}$$

andererseits

$$(\hat{q}\hat{p}\psi)(x) = x\frac{\hbar}{i}\psi\prime(x)\,. \tag{3.5}$$

Daher also $([\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q}]\psi)(x) = (i\hbar\psi)(x)$, oder, da ψ beliebig,

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\,. \tag{3.6}$$

mit $[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ der *Kommutator* der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$.

Nebe Ort und Impuls spielen in der klassischen Mechanik weitere Messgrßen, etwa die Energie, oder der Drehimpuls, eine wichtige Rolle. Allgemein werden Messgrößen durch Funktionen $F(q, p)$ von Ort und Impuls dargestellt, zuweilen genannt *dynamische Variable*. Für die Quantenmechanik gilt hier das

Korrespondenzprinzip Jedem wohlgeformten Ausdruck $F(p, q)$ wird der Operator $\hat{F} = F(\hat{p}, \hat{q})$ zugeordnet.

Das Adjektiv "wohlgeformt" soll dabei andeuten, dass man Ausdrücke nicht unnötig verkomplizieren sollte. Beispielsweise sollte man p^2 schreiben, nicht etwa $pqpq^{-1}$.

Klassisch ist das zwar die gleiche Phasenraumfunktion, quantenmechanisch werden daraus aber verschiedene Operatoren (denn $\hat{p}$ und $\hat{q}$ vertauschen nicht). Das Korrespondenzprinzip ist eben eher ein Kochrezept denn eine eindeutige Regel zur Übersetzung von klassicher Mechanik in Quantenmechanik. Eine genauere Analyse zeigt sogar, dass es so eine eindeutige Übersetzungsvorschrift gar nicht gibt.

Für die Übersetzung einer klassischen Hamiltonfunktion in die Quantenmechanik sollte zunächst die Hamiltonfunktion in kartesischen Koordinaten aufgeschrieben werden, sofern Produkte von Koordinaten und Impulsen, wie etwa pq, auftreten sollten diese symmetrisiert werden, also $pq = (pq + qp)/2$, und dann erst sollte das Korrespondenzprinzip angewendet werden.

Betrachten wir ein Teilchen im konservativen Potential $V(\vec{q})$. Nach dem Korrespondenzprinzip wird der klassischen Hamiltonfunktion $H(\vec{p}, \vec{q}) = \vec{p}^2/(2m) + V(\vec{q})$ der *Hamiltonoperator*

$$\hat{H} = H(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{q}}) \tag{3.7}$$

zugeordnet. Mit der Übersetzungsvorschrift aus Abschn. **??** in der Ortsdarstellung

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x})\,, \tag{3.8}$$

bzw. in der Impulsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V\left(i\frac{\partial}{\partial \vec{k}}\right)\,. \tag{3.9}$$

Man beachte, dass in der Impulsdarstellung die kinetische Energie einer einfachen Multipolikation mit einer Zahl entspricht. Beim Teilchen im konstanten Kraftfeld zahlt sich diese Erkenntnis aus ...

3.2 Observablenpostulat und Messprozess

Die Identifikation von Observablen mit Operatoren gestattet es, statistische Mittelwerte von Observablen als Diagonalelemente der zugeordneten Operatoren zu schreiben, etwa

$$\langle \hat{p} \rangle_\psi \equiv \langle \psi, \hat{p}\psi \rangle \tag{3.10}$$

eine Regel, die sich auch auf Funktionen von Ort und Impuls überträgt.

Observablenpostulat Jeder physikalischen Messgröße A ist ein selbstadjungierter Operator $\hat{A}$ zugeordnet, genannt Observable. Wird an einem System, das zum Zeitpunkt t in einem Zustand ψ vorliegt, eine A-Messung vollzogen, so ist der statistische Mittelwert der Messresultate gegeben durch den quantenmechanischen Erwartungswert

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi, \hat{A}\psi \rangle \,. \tag{3.11}$$

Betrachten wir ein Teilchen das in einem Eigenzustand φ_n einer Observablen $\hat{A}$ zum Eigenwert a_n präpariert ist, $\psi = \varphi_n$. Dann ist doch $\langle \hat{A} \rangle_\psi = a$ und $\langle \hat{A}^2 \rangle_\psi = a^2$, also $\delta_\psi A = 0$. Letzteres bedeutet, dass die Verteilung der Messwerte von $\hat{A}$ im Zustand $\psi = \varphi_n$ scharf ist, bei jeder einzelnen Messung wird mit Sicherheit der Wert a_n abgelesen.

Betrachten wir nun ein Teilchen, das in einer linearen Überlagerung von $\hat{A}$-Eigenzuständen präpariert ist, $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$. Die φ_n bilden ein VONS (denn $\hat{A}$ ist selbstadjungiert). Der Erwartungswert von $\hat{A}$ im Zustand ψ berechnet sich zu

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \sum_n |c_n|^2 a_n \,. \tag{3.12}$$

Das ist doch aber genau der Erwartungswert eines Zufallsexperiments, bei dem Ereignisse(=Messwerte) a_n mit einer W'keit $p_n = |c_n|^2$ angetroffen werden. Zusammenfassend

Korellar Observablenpostulat Die Eigenwerte einer Observablen $\hat{A}$ sind die möglichen Messwerte, die bei einer A-Messung angetroffen werden können. Die Eigenfunktionen sind die möglichen Zustände, in der das System nach einer A-Messung zu finden ist. Die W'keit bei einer A-Messung das Resultat (a_n, φ_n) anzutreffen ist gegeben

$$\mathsf{P}_\psi(a_n) = |\langle \varphi_n, \psi \rangle|^2 \tag{3.13}$$

Eine Messung bedeutet also immer eine Zustandsänderung,

$$\psi \to \varphi_n \quad \text{mit W'keit } |\langle \varphi_n, \psi \rangle|^2 \,. \tag{3.14}$$

zuweilen genannt *Kollaps der Wellenfunktion*. Diese Zuständsänderung ist *irreversibel*: liest man bei einer individuellen Messung einen Wert a_n ab, weiß man zwar, dass das Teilchen jetzt in einem Zustand φ_n, aber man weiß nicht, in welchem Zustand ψ es sich vor der Messung befand. Das einzige was man weiß ist $\langle \varphi_n, \psi \rangle \neq 0$. Aber das ist nicht viel.

Im Fall einer Observablen mit kontinuierlichem Spektrum wird das Korellar unter Rückgriff auf Dichten formuliert. Etwa so. Der Impulsoperator hat bekanntlich verallgemeinerte (da nicht quadratintegrable) Eigenfunktionen $\varphi_k(x) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ zu "Eigenwerten" $\hbar k$. Das Spektrum ist das Kontinuum der reellen Zahlen, $\sigma_p = \mathbb{R}$. Die W'keit, einen Impulswert im Intervall $[\hbar k, \hbar(k + dk)]$ abzulesen ist gegeben

$$\mathsf{P}_\psi(\hbar[k, k + dk]) = |\langle \varphi_k, \psi \rangle|^2 dk = |\tilde{\psi}(k)|^2 dk \tag{3.15}$$

wobei man sich in der letzten Gleichung an die Definition der Fouriertransformierten erinnert hat.

Analog für den Ortsoperator. Führt man abkürzend ein

$$\delta_\xi(x) := \delta(x-\xi)\,, \tag{3.16}$$

worin $\delta(x-\xi)$ die Diracsche Delta-Funktion, stellt man fest:

$$\begin{aligned}(\hat{q}\delta_\xi)(x) &= x\delta_\xi(x)\\ &= \xi\delta_\xi(x)\end{aligned} \tag{3.17}$$

Lies: die bei ξ lokalisierte Diracsche Deltafunktion δ_ξ ist verallgemeinerte (da nicht quadratintegrable) Eigenfunktion des Ortsoperators zum "Eigenwert" ξ, sog *Orts-Eigenfunktion*. Auch in diesem Fall ist Spektrum das Kontinuum der rellen Zahlen, $\sigma_q = \mathbb{R}$.

Die Tautologie

$$\psi(x) = \int \psi(\xi)\delta_\xi(x)d\xi \tag{3.18}$$

lässt sich jetzt quantenmechanisch interpretieren: Die Zustandsfunktion ψ (linke Seite) ist eine Superposition von ξ-lokalisierten Orts-Eigenfunktionen mit Amplitude $\psi(\xi)$ (rechte Seite). Die W'keit bei einer Ortsmessung einen Messwert im Intervall $[\xi, \xi + d\xi]$ abzulesen ergibt sich wie gehabt,

$$\mathsf{P}_\psi([\xi, \xi + d\xi]) = |\langle\delta_\xi, \psi\rangle|^2 d\xi = |\psi(\xi)|^2 d\xi\,, \tag{3.19}$$

wobei man sich in der letzten Gleichung an die Definition der Delta-Funktion erinnert hat.

3.3 Unschärferelation

In Gl. (1.7) hatten wir die Varianz (Unschärfe) des Orts-Operators kennengelernt, $\delta_\psi q = [\langle(\hat{q} - \langle\hat{q}\rangle)^2\rangle]^{1/2}$, und in Bsp. **??** eine Gleichung für das Produkt von Orts-

und Impulsunschärfe im Gauss'schen Zustand berechnet. Hier wollen wir das verallgemeinern.

Satz (Unschärferelation) Seien $\hat{A}$, $\hat{B}$ zwei selbstadjungierte Operatoren mit Kommutator

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}\,. \tag{3.20}$$

Dann gilt für das Produkt der Varianzen

$$\delta A \delta B \geq \frac{1}{2}|\langle \hat{C} \rangle|\,. \tag{3.21}$$

Zum Beweis zunächst ein kleiner

Hilfssatz Sei $\hat{T}$ linearer Operator in $\mathcal{H}$, und $\hat{T}^\dagger$ der zu $\hat{T}$ adjungierte Operator. Dann gilt

$$\langle \hat{T}^\dagger \hat{T} \rangle \geq 0 \tag{3.22}$$

Der Beweis ist schnell erbracht: Mit der Definition des Adjungierten ist $\langle \psi | \hat{T}^\dagger \hat{T} | \psi \rangle = \langle \hat{T}\psi | \hat{T}\psi \rangle = \|\hat{T}\psi\| \geq 0$.

Setzen wir nun $\hat{T} = \hat{A}_0 + i\lambda \hat{B}_0$ mit $\hat{A}_0 = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ und $\hat{B}_0 = \hat{B} - \rangle \hat{B} \langle$ liest sich die Ungleichung wie

$$\langle \hat{T}^\dagger \hat{T} \rangle = \langle \hat{A}_0^2 \rangle + i\lambda \langle [\hat{A}_0, \hat{B}_0] \rangle + \lambda^2 \langle \hat{B}_0^2 \rangle \geq 0 \tag{3.23}$$

Der Ausdruck wird minimal für $\lambda = \langle \hat{C} \rangle / (2\langle \hat{B}_0^2 \rangle)$; die Ungleichung liest sich nun $\langle \hat{A}_0^2 \rangle \langle \hat{B}_0^2 \rangle - \langle \hat{C}^2 \rangle / 4 \geq 0$ woraus die Behauptung folgt.

Für ein Punktteilchen im $\mathbb{R}$ mit kanonischem Kommutator $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ wird aus (3.21) die *Heisenberg'sche Unschärferelation*,

$$\delta_\psi q \delta_\psi p \geq \frac{\hbar}{2} \tag{3.24}$$

Ein Zustand ψ bei dem hier Gleichheit herrscht heißt *Zustand minimaler Unschärfe* (engl: minimum uncertainty state). Der allgemeinste Zustand minimaler Unschärfe hat die Form einer Gaussfunktion.

Zum Beweis betrachte man den Beweis zu Satz 3.3. Setze o.B.d.A. $\langle \hat{q} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0$; minimal heißt dann neben $\lambda = \hbar/(2\delta^2 p)$ auch $\langle \hat{T}^\dagger \hat{T} \rangle_{\psi_{\min}} = 0$, also $\hat{T}\psi_{\min} = 0$. Auswertung in Ortsdarstellung liefert Gaussfunktion.

Die Heisenbergsche Unschärfebeziehung ist eine Unmöglichkeitsaussage über die Statistik von Quantenteilchen: Es ist unmöglich, ein Ensemble zu präparieren, so dass das Produkt der statistischen Varianzen einer Ortsmessung und einer davon unabhängig durchgeführten Impulsmessung kleiner ist als $\hbar/2$.

3.4 . . . and their (mis)interpretations

The Heisenberg uncertainty relation is probably one of the most fantastic relations of all physics. The spectrum of its interpretation ranges from utterly wrong through pretty bizarre to simply misleading. Utterly wrong the interpretations in terms of a "measurement error" which, if only we were capable of improving our setup, could in principle be avoided. This does not hold, as any educated physicist knows, but I must confess that among all the wrong interpretations, it has my greatest sympathies: at least it does not introduce any obscure metaphysics which most of the new-age mumbo jumbo does.

Pretty bizarre the interpretation which assigns each particle "more or less" precise position and momentum, where the "more or less" (1) obeys the Heisenberg, and (2) its partition between position and momentum is governed by the measurement apparatus. This interpretation, which surprinsingly many physicist in fact subscribe to, has the funny implication that all these physicist, in order to avoid internal inconsistencies, must subscribe to a "hidden variable" interpretation of quantum mechanics (the hidden variable ist the ψ-function). There may be nothing wrong with such interpretation, but I personally doubt whether all those who subscribe to Kopenhagen really want to pay that kind of price. To be a hidden variable physicist is not very fashionable these days.

Simply misleading the statement "you can not simultaneously measure position and momentum better than Heisenberg". This is misleading for two reasons. The first reason is that time-ordering (of measurements) has nothing to do with Heisenberg: Heisenberg refers to two different measurements – one for position, the other one for momentum. The second reason is that you can easily design a measurement device which simultaneously (better: jointly) measures something like position and momentum. It yields a distribution in some qp-plane which covers an area at least $\hbar/2$.[1]

Quite widespread, related, and equally misleading, is the perturbation-interpretation of the Heisenberg uncertainty relation. This interpretation, which was born with the Heisenberg microscope, states that any attempt to determine the position of a particle with a precision δq necessarily involves a non-controllable collision with a photon, say, which scrambles the particle momentum by at least $\hbar/(\delta q)$ as a result of the measurement. In this interpretation only the position uncertainty refers to the experiment, and this position uncertainty is in fact the resolution of the device, not

[1] The phrase "something like position and momentum" refers to the fact that the observables measured in such measurement devices are related to – but not equal to – the particles' momentum and position.

the position spread of the state. The other delta, the momentum uncertainty, refers to the situation after the measurement. Yet "before" and "after" do not play any role in Heisenberg, where the situation after the measurement simply is of no concern. The perturbation interpretation is a whistle in the dark which, however, does neither ban nor exorcise the demons. Heisenberg just *is*, to use the jargon of existential philosophy. It applies even if any perturbation, affecting either momentum or position, is excluded.

3.5 Kompatible Observable

Satz Seien $\hat{A}$, $\hat{B}$ selbstadjungiert mit Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ (sog *kompatible Observable*). Dann besitzen $\hat{A}$ und $\hat{B}$ ein gemeinsames System von Eigenvektoren.

Beweis: Sei $|a\rangle$ Eigenvektor von $\hat{A}$ zum Eigenwert a, also $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$. Dann ist auch $\hat{B}|a\rangle$ Eigenvektor von $\hat{A}$ zum selben Eigenwert a, denn wegen $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt $\hat{A}(\hat{B}|a\rangle) = \hat{B}(\hat{A}|a\rangle) = a(\hat{B}|a\rangle)$. Weiter mit Fallunterscheidung. (i) Falls a nicht entartet bedeutet $\hat{B}|a\rangle$ Eigenvektor von $\hat{A}$ zum Eigenwert a, dass $\hat{B}|a\rangle \propto |a\rangle$, d.h. $|a\rangle$ auch Eigenvektor von $\hat{B}$. (ii) Falls a entartet mit Vielfachheit g_a spannen die $\hat{A}$-Eigenvektoren $|a, k\rangle$, $k = 1, \ldots, g_a$ zum Eigenwert a einen g_a-dimensionalen Unterraum auf. Wegen $0 = \langle a, k|[\hat{A}, \hat{B}]|a', k'\rangle = (a - a')\langle a, k|\hat{B}|a', k'\rangle$ also $\langle a, k|\hat{B}|a', k'\rangle \propto \delta_{aa'}$, das heißt $\hat{B}$ ist in der $\hat{A}$-Darstellung Blockdiagonal mit Blockgröße $g_a \times g_a$. Durch geeignet gewählte Linearkombinationen der $|a, k\rangle$ bei festem a können diese Blöcke diagonalisiert werden. Das Resultat ist ein VONS $|a, b, c\rangle$ mit $\hat{A}|a, b, c\rangle = a|a, b, c\rangle$ und $\hat{B}|a, b, c\rangle = b|a, b, c\rangle$, wobei c mögliche verbleibende Entartungen von $\hat{B}$ (und $\hat{A}$) berücksichtigt. Das VONS $\{|a, b, c\rangle\}$ ist in jedem Fall ein gemeinsames System von Eigenvektoren von $\hat{A}$ und $\hat{B}$. *End-of-proof*

Eine Menge von kompatiblen Observablen heißt *vollständig*, wenn ihre gemeinsamen Eigenvektoren nicht entartet sind. Wenn also die Angabe der aller Eigenwerte der Observablen den Zustand eindeutig festlegt.

Für ein Teilchen mit einem räumlichen Freiheitsgrad ist die Menge die nur ein einziges Element "Impuls" umfasst bereits eine vollständige Menge.

Für ein Teilchen mit drei räumlichen Freiheitsgraden bilden $\{\hat{q}_x, \hat{q}_y, \hat{q}_z\}$ oder $\{\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z\}$ eine vollständige Menge, aber auch $\{\hat{q}_x, \hat{q}_y, \hat{p}_z\}$ oder gar $\{\hat{q}_x, \hat{q}_y, \mathrm{sgn}(\hat{p}_z)\hat{p}_z^2\}$.

3.6 Übung: Ehrenfest'sches Theorem

Bewegen sich die Zustände, so bewegen sich auch die Erwartungswerte. Für den Massepunkt mit Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{p}^2/(2m) + V(\hat{q})$ gilt hier das

Satz (Ehrenfest'sches Theorem I) Die klassische Bewegungsgleichung der Newton'schen Mechanik gilt *im Mittel*,

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{q}\rangle = \langle\hat{F}\rangle \tag{3.25}$$

mit $\hat{F} \equiv F(\hat{q})$ Kraftoperator,

$$\hat{F} = -\frac{\partial V(\hat{q})}{\partial \hat{q}}\,. \tag{3.26}$$

Beweis: Wegen $[\hat{p}^2, \hat{q}] = \frac{\hbar}{i}\hat{p}$ und $[V(\hat{q}), \hat{p}] = i\hbar\partial V/\partial\hat{q}$ (Nachweis!) folgt mit Heisenberg zunächst

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{q}\rangle_\psi = \frac{1}{m}\langle\hat{p}\rangle_\psi\,, \tag{3.27}$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle_\psi = \langle\hat{F}\rangle\,, \tag{3.28}$$

und durch Ableiten von (3.25) nach der Zeit unter Verwendung von (3.25) folgt sodann die Behauptung (3.25). *End-of-proof*

Genießen Sie hier die formale Analogie zur klassischen Mechanik. Für ein freies Teilchen, ein Teilchen im konstanten Kraftfeld, und den harmonischen Oszillator wird aus Ehrenfest sogar genau die Newton'sche Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik. In allen anderen Fällen, also in Fällen wo $\langle F(\hat{q})\rangle \neq F(\langle\hat{q}\rangle)$, gilt dies zwar nicht genau – aber möglicherweise näherungsweise:

Satz (Ehrenfest'sches Theorem II) Für genügend langsam veränderlicher Kraftfelder

$$\varepsilon := \frac{\delta_\psi^2 q F''(q)}{2F(q)} \ll 1 \tag{3.29}$$

bewegt sich der Erwartungswert $\langle\hat{q}\rangle_\psi := q$ gemäß der Newton'schen Bewegungsgleichung, $m\ddot{q} = F(q)$.

Beweis: Mit der Bezeichnung $q := \langle\psi|\hat{q}|\psi\rangle$, $\delta\hat{q} := \hat{q} - q$ und $F^{(n)} := \frac{d^n}{dx^n}F(x)|_{x=q}$ erhält man für die Taylorentwicklung von $\hat{F} \equiv F(\hat{q})$ um q,

$$\hat{F} = F(q) + F'\delta\hat{q} + \frac{1}{2!}F''(\delta\hat{q})^2 + \dots\,. \tag{3.30}$$

Mittelwertbildung unter Berücksichtigung von (i) $F^{(n)}$ ist c-Zahl, (ii) $\langle\delta\hat{q}\rangle = 0$ und (iii) der Bezeichnung $\delta_\psi^2 q := \langle(\delta\hat{q})^2\rangle$ liefert $\langle\hat{F}\rangle = F(q)[1+\varepsilon+\ldots]$ mit ... Korrekturen der Ordnung ε^2. *End-of-proof*

"Genügend langsam veränderlich" heißt übrigens, dass sich die Stärke der Kraft über die (räumliche) Ausdehnung des Wellenpaketes $|\psi(x,t)|^2$ nicht wesentlich ändert. In diesem Fall darf das quantenmechanische Punktteilchen als klassisches Punktteilchen am Ort $q = \langle\hat{q}\rangle_\psi$ aufgefasst werden.

3.7 Übung: Der Massepunkt im konstanten Kraftfeld

`[im SS06 entfallen]`

Wir betrachten ein Elektron (Ladung $e = -e_0$, Masse m) auf der reellen Achse, der sich unter dem Einfluss eines konstanten elektrischen Feld $\mathcal{E}$ bewegt. Mit der Abkürzung $f := e_0\mathcal{E}$ lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + f\hat{q} \tag{3.31}$$

In der Impulsdarstellung liest sich die stationäre Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\tilde{\varphi}_E(k) + if\frac{\partial}{\partial k}\tilde{\varphi}_E(k) = E\tilde{\varphi}_E(k)\,, \tag{3.32}$$

also gewöhnliche DGL erster Ordnung. Die Lösung

$$\tilde{\varphi}_E(k) = \exp\left\{\frac{i}{f}\left[\frac{\hbar^2 k^3}{6m} - kE\right]\right\}\tilde{\varphi}_E(k=0) \tag{3.33}$$

ist zwar nicht normierbar, aber dennoch nützlich – etwa zur Lösung des Anfangswertproblems der Schr'gleichung.

Mit dem integrierenden Faktor $\tilde{\varphi}^*_{E=0}(k)$ liest sich die zeitabhängige Schr'gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\tilde{\varphi}^*_0\tilde{\psi}\right) = if\frac{\partial}{\partial k}\left(\tilde{\varphi}^*_0\tilde{\psi}\right)\,, \tag{3.34}$$

also homogene partielle DGL erster Ordnung. Die Lösung ist leicht gefunden,

$$\tilde{\varphi}^*_0(k)\tilde{\psi}(k,t) = \tilde{\Psi}(k + ft/\hbar)\,, \tag{3.35}$$

wobei die zunächst beliebige Funktion $\tilde{\Psi}$ durch die Anfangsbedingung $\tilde{\psi}_0(k) := \tilde{\psi}(k, t = 0)$ festgelegt wird, $\tilde{\varphi}^*_0(k)\tilde{\psi}_0(k) = \tilde{\Psi}(k)$. Die Lösung des Anfangswertproblems damit

$$\tilde{\psi}(k,t) = \tilde{\psi}_0(k + ft/\hbar)\exp\left\{-\frac{i\hbar t}{2m}\left(k^2 + \frac{f}{\hbar}kt + \frac{f^2}{3\hbar^2}t^2\right)\right\}\,. \tag{3.36}$$

Die inverse Fouriertransformation liefert die Wellenfunktion in der Orstdarstellung. In denÜbungen werden Sie dieses Programm am Beispiel des Gauss'schen Wellenpaketes durchexerzieren.

Die Lösungen der statationären Schr'gleichung offenbaren eine Besonderheit des lineare Potentials: Lösungen $\tilde{\varphi}_E(k)$ zu verschiedenen E unterscheiden sich nur durch einen in k linearen Phasenfaktor. Darartige Phasenfaktoren wurden früher schon mit der Translation im Ortsraum in Verbindung gebracht. In der Tat, in der Ortsdarstellung lautet die stationäre Schr'gleichung (3.32)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + f\,(x - x_0)\right]\varphi_E(x) = 0\,, \tag{3.37}$$

mit $x_0 = E/f$ sog. *klassischer Umkehrpunkt*. Aus Gl. (3.37) lesen wir ab $\varphi_E(x) = \varphi_0(x - x_0)$, es genügt also $\varphi_0(x)$ zu berechnen. Die Fouriertransformierte kennen wir

zwar schon – siehe Gl. (3.33)–, es ist aber instruktiv, die Rechnung noch mal, diesmal in der Ortsdarstellung durchzuführen. Um hier nicht dauernd von irgendwelchen Konstanten geplagt zu werden, empfiehlt sich zunächst eine angemessene Skalierung. Setzt man $z := x/\xi$, $w(z) := \varphi_0(\xi z)$, und wählt die Längenskala $\xi = [\hbar^2/(2mf)]^{1/3}$, so liest sich die stationäre Schr'gleichung (3.37) in der Form

$$w'' - zw = 0\,, \tag{3.38}$$

sog. Airy'sche Differentialgleichung. Als DGL zweiter Ordnung hat sie zwei linear unabhängige Lösungen, genannt $\mathrm{Ai}(z)$, $\mathrm{Bi}(z)$. Die Funktion $\mathrm{Bi}(z)$ wächst für große positive z über alle Grenzen. Selbst als "verallgemeinerte" Wellenfunktion kommt sie damit nicht in Frage. Die Funktion $\mathrm{Ai}(z)$, hingegen, bleibt für alle (reellen) Werte z beschränkt, ist also ein Kandidat für eine "verallgemeinerte" Wellenfunktion. Sie gestatte die Integraldarstellung (z reell)

$$\mathrm{Ai}(z) = \frac{1}{\pi} = \int_0^\infty \cos\left(\frac{k^3}{3} + kz\right) dk\,, \tag{3.39}$$

was nach geeigneter Skalierung als Fouriertransformierte der Funktion $\tilde{\varphi}_0(k)$ identifiziert werden kann.

Kapitel 4

1D Potentialprobleme

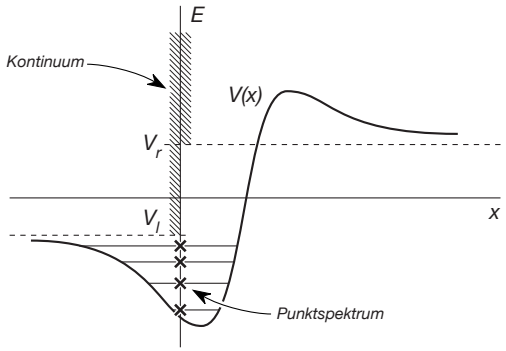
4.1 Gebundene und Streuzustände

Wir betrachten ein Punktteilchen im Potential $V(\hat{q})$. Die stationäre Schr'gl wird, in der Ortsdarstellung, zur gewöhnlichen linearen DGL 2.-ter Ordnung. [1]

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x)\right]\psi(x) = 0\,, \tag{4.1}$$

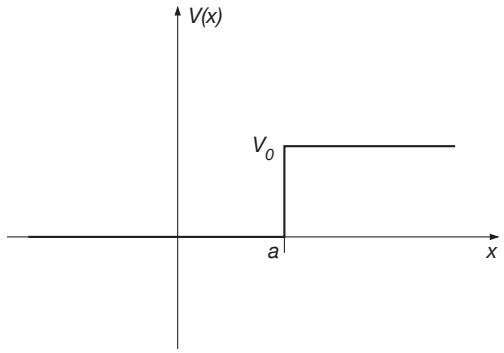
Ergänzt um die Randbedingungen "ψ quadratintegrabel, mindestens aber polynomial beschränkt" stellt sie ein Eigenwertproblem, im vorliegenden Fall ein Eigenwertprobelm von Typ Sturm-Liouville, bei dem neben den Funktionen ψ auch die erlaubten Energiewerte E gesucht sind. Die Menge der E, für die das Eigenwertproblem unter Beachtung der Randbedinungen lösbar ist, bilden das sog *Spektrum* von $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, bezeichnet σ_H.

Da $\hat{H}$ selbstadjungiert ist das Spektrum in jedem Fall reell, $\sigma_H \subset \mathbb{R}$. Die weiteren



Details hängen vom Typ der Potentialfunktion ab:

- Wächst die Potentialfunktion $V(x)$ im Unendlichen positiv über alle Grenzen, ist das Spektrum von $\hat{H}$ diskret und einfach – man spricht von einem reinen *Punktspektrum* ("einfach" bezieht sich auf die Abwesenheit von Entartung). Die dazugehörigen Eigenfunktionen sind quadratintegrabel; sie beschreiben sog *gebundene Zustände*. Das Beispiel schlechthin ist das Teilchen in der Kiste.
- In allen anderen Fällen, wenn also die Potentialfunktion für $x \to \pm\infty$ beschränkt ist oder – wie im Falle des konstanten Kraftfeldes – verschiedene unbeschränkte Werte annimmt, ist das Spektrum von $\hat{H}$ reell kontinuierlich, oder hat zumindest einen reell kontinuierlichen Anteil. Die dazugehörigen Eigenfunktionen sind im Sinne der Hilbertraumtheorie zwar nicht normierbar, aber dennoch nützlich – man denke an die ebenen Wellen des freien Teilchens oder die Airyfunktionen beim Teilchen im konstanten Kraftfeld. Sie beschreiben sog *Streuzustände* bei denen Teilchen aus dem Unendlichen kommend am Potential $V(x)$ gestreut werden um schließlich wieder ins Unendliche zu entschwinden.



4.2 Streuung an der Potentialstufe

Viele quantenmechanische Effekt lassen sich sehr schön mit einer stückweise konstanten Potentialfunktionen illustrieren. Das Paradebeispiel ist die sog *Potentialstufe*

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < a \\ V_0 & \text{für } x \geq a \end{cases} \tag{4.2}$$

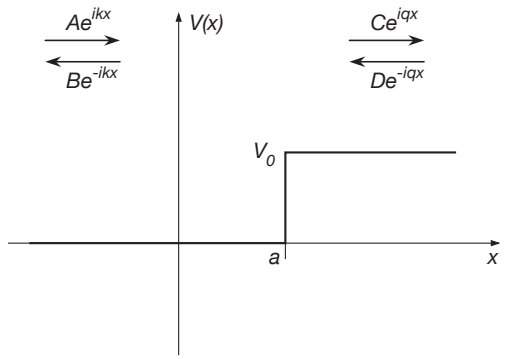
wo $V_0 \geq 0$. Eine derartige Potentialstufe ist zwar nicht stetig aber äusserst nützlich – sie gestatte es nämlich, die stationäre Schrödingergleichung mit Methoden der

lineare Algebra zu lösen. Der Schlüssel ist hier der

Satz Falls V bei $x = x_0$ beschränkt und stetig, oder allenfalls unstetig von erster Art, ist ψ – sofern beschränkt – bei $x = x_0$ stetig und differenzierbar.[2]

Zum Beweis integriere man (4.2) über ein kleines Intervall um x_0, also $\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx$, und rufe sich die Epsilontik aus den frühen Mathevorlesungen in Erinnerung.

Das weitere Vorgehen liegt jetzt auf der Hand: wir schreiben die Lösungen in den jeweiligen Bereichen wo V konstant ist einfach hin, und kleben die einzelnen Teile an der Sprungstelle mit Hilfe der Stetigkeits- und Differenzierbarkeitsforderungen zusammen.



Wir wählen irgedein $E \in \mathbb{R}$, führen Wellenzahlen k, q ein[3]

$$k := \sqrt{2mE/\hbar^2}\,, \qquad q := \sqrt{2m(E-V_0)/\hbar^2}\,, \tag{4.3}$$

und machen den Ansatz

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < a \\ Ce^{iqx} + De^{-iqx} & \text{für } x > a \end{cases} \tag{4.4}$$

Die stationäre Schrödingergleichung (4.1) ist damit in den Bereichen $x < a$ und $x > a$ bereits gelöst! Fehlt nur noch das Aneinanderkleben bei $x = a$.

Stetigkeit und Differenzierbarkeit bei $x = a$ verlangt

$$e^{ika}A + e^{-ika}B = e^{iqa}C + e^{-iqa}D\,, \tag{4.5}$$

$$ik\left(e^{ika}A - e^{-ika}B\right) = iq\left(e^{iqa}C - e^{-iqa}D\right) \tag{4.6}$$

Eine kompakte Notation ist

$$\begin{pmatrix} e^{ika}A \\ e^{-ika}B \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{k+q}{2k} & \frac{k-q}{2k} \\ \frac{k-q}{2k} & \frac{k+q}{2k} \end{pmatrix}}_{:= \mathsf{T}(k,q)\ \text{Transfermatrix}} \begin{pmatrix} e^{iqa}C \\ e^{-iqa}D \end{pmatrix} \tag{4.7}$$

Die hier auftretende Transfermatrix $\mathsf{T}(k,q)$ verknüpft die Amplituden von $\psi(x)$ auf der einen Seite der Stufe, hier die rechte Seite, mit den Amplituden auf der anderen Seite, hier ist das die linke Seite. Transfermatrizen sind nützliche Bausteine für kompliziertere Potentiale. [4]

Für die physikalische Analyse der Streuung ist die sog *Streumatrix* von Bedeutung. Diese Matrix, auch S-Matrix genannt, verknüpft die Amplituden der einfallenden Wellen, hier A und D, mit den Amplituden der auslaufenden Wellen, hier sind das C und B. Ein kleine Umstellung in (4.7) führt auf

$$\begin{pmatrix} C \\ B \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \tau_l & \rho_r \\ \rho_l & \tau_r \end{pmatrix}}_{:= \mathsf{S} \text{ Streumatrix}} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

worin

$$\tau_l = \frac{2k}{k+q} e^{i(k-q)a} \qquad \rho_r = -\frac{k-q}{k+q} e^{-2iqa} \tag{4.9}$$

$$\rho_l = \frac{k-q}{k+q} e^{2ika} \qquad \tau_r = \frac{2q}{k+q} e^{i(k-q)a} \tag{4.10}$$

Die Buchstabenwahl leiten sich aus der Bedeutung ab – die τ's werden gleich mit der Transmission, die ρ's mit der Reflektion in Verbindung gebracht. [5]

Ob mit der Transfermatrix oder der Streumatrix – in Bezug auf die Amplituden A, B, C, D haben wir zwei Gleichungen für vier Unbekannte. Wegen der Linearität der Schr'gl ist eine dieser Unbekannten frei wählbar, zB $A = 1$ (oder $D = 1$). Verbleiben drei Unbekannte – für die aber nur zwei Gleichungen zur Verfügung stehen. Wie mit dieser Unterbestimmtheit umzugehen ist, wird durch die Randbedinungen bestimmt. Drei Fälle sind zu unterscheiden (i) $E < 0$, (ii) $0 < E < V_0$, und (iii) $E > V_0$.

$\boldsymbol{E < 0}$ In diesem Fall sind die Wellenzahlen k, q beide rein imaginär, mit der hier verwendeten Konvention positiv imaginär, $k = i\sqrt{-2mE/\hbar^2}$ und $q = i\sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Entsprechend muss $A = D = 0$ garantiert werden, damit die Lösung für $x \to \pm\infty$ nicht exponentiell explodiert. Weil die S-Matrix im vorliegenden Fall aber für alle $E < 0$ regulär, insbesondere invertierbar, ist damit doch auch $C = B = 0$, mit anderen Worten für $E < 0$ gibt es nur die triviale Lösung $\psi(x) = 0$. Das Spektrum zu $E < 0$ ist leer, $\sigma_H \cap \mathbb{R}_- = 0$.

$\boldsymbol{0 < E < V_0}$ Nun ist k reell, aber q nach wie vor rein imaginär, in unserer Konvention

$$q = i\kappa \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2} > 0\,. \tag{4.11}$$

Entsprechend muss $D = 0$ gefordert werden – andernfalls würde ψ ja für $x \to \infty$ exponentiall explodieren. Außer $D = 0$ ist keine zusätzliche Forderung zu stellen. Das Gleichungssystem (4.8) ist, nach Wahl von A (Linearität!), für jedes E im Intervall $0 < E < V_0$ eindeutig lösbar: das Spektrum ist diesem Intervall also kontinuierlich einfach. Wählt man o.B.d.A $A = 1$ lauten die zugehörigen Eigenfunktionen

$$\varphi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + \rho_l e^{-ikx} & \text{für } x < a \\ \tau_l e^{-\kappa x} & \text{für } x \geq a \end{cases}, \qquad 0 < E < V_0\,. \tag{4.12}$$

wobei, noch einmal zur Erinnerung,

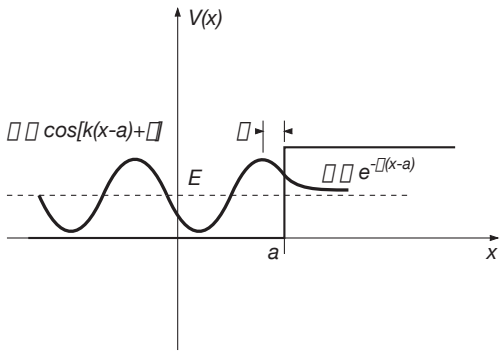
$$\rho_l = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} e^{2ika}\,, \qquad \tau_l = \frac{2k}{k + i\kappa} e^{ika + \kappa a}\,. \tag{4.13}$$

$\boldsymbol{E > V_0}$ In diesem Falle verbleiben drei Unbekannte. Die können von zwei Gleichungen nicht eindeutig festgelegt werden. Es gibt, für festes $E > V_0$, zwei linear unabhängige Lösungen! Das Spektrum ist für $E > V_0$ zweifach entartet. Die beiden linear unabhängigen Lösungen, die sog *Streulösungen*, erhält man

mit der Wahl $A = 1, D = 0$ – physikalisch "Teilchenstrahl von links" – bzw $A = 0, D = 1$ – physikalisch "Teilchenstrahl von rechts",

$$\begin{aligned} \varphi_{k,l}(x) &= \begin{cases} e^{ikx} + \rho_l e^{-ikx} & \text{für } x < a \\ \tau_l e^{iqx} & \text{für } x \geq a \end{cases} \\ \varphi_{k,r}(x) &= \begin{cases} \tau_r e^{-ikx} & \text{für } x < a \\ \rho_r e^{iqx} + e^{-iqx} & \text{für } x \geq a \end{cases} \end{aligned} \qquad E > V_0 \tag{4.14}$$

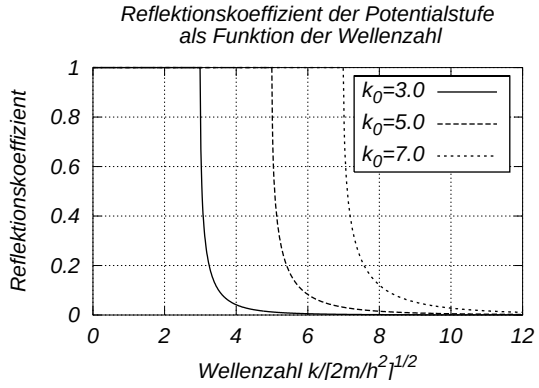
Die allgemeine Löung, für festes $E > V_0$, ist eine Linearkombination der beiden Streulösungen $\varphi_{k,l}$ und $\varphi_{k,r}$. Ein Beispiel vermittel unser Ansatz (4.4) worin A, B, C, D gemäß (4.8) über die Streumatrix verknüpft sind.



Unsere Lösung besagt, dass quantenmechanische Teilchen sich durchaus auch da aufhalten können wo es für ihre klassischen Vettern verboten ist: für $E < V_0$ dürfen die sich nur im Bereich $x < a$ aufhalten, nicht allerding in $x > a$. Klassiker müssen, von links kommend, am sog *klassischen Umkehrpunkt* $x = a$ kehrt machen und zurückfliegen. Quantenmechaniker dürfen noch ein wenig in den klassisch verbotenen Bereich vordringen, ungefär über eine Distanz κ^{-1}, bevor auch sie wieder umkehren müssen. Dieser Effekt heißt *Tunneleffekt*. Er wird uns in der Vorlesung wieder und wieder begegnen.

Die Streulösungen, für $E > V_0$, zeigen einen weiteren quantenmechanischen Effekt – die "Reflektion oberhalb der Schwelle". Selbst Teilchen, deren Energie groß genug ist, die Stufe zu überwinden, werden an der Stufe reflektiert. Und das nicht nur wenn sie, aus dem Flachland kommend, also von links kommend, die Stufe "hoch" müssen, und dabei natürlich langsamer werden, sondern auch, wenn Sie – von der anderen Seite kommend – die Stufe hinunterfallen, und dabei schneller werden. Klassische Teilchen kennen derartige Reflektion oberhalb der Schwelle natürlich nicht. Sie werden nur langsamer oder schneller, je nach Einfallrichtung. An Umkehren denken die nie,

auch nicht wenn sie, von rechts kommend, auf einmal einen Abgrund vor sich sehen. Insofern sind die Klassiker also mutiger als die Quantenmechaniker. Ausgleichende Gerechtigkeit: beim Betreten verbotener Zonen sind die Quantenmechaniker dafür mutiger.



Damit ist das Problem der Streuung an der Potentialstufe vollständig gelöst. Das Spektrum ist gegeben $\sigma_H = \{E|E \in \mathbb{R}_+\}$, einfach für $0 < E < V_0$, zweifach entartet für $E > V_0$. Die Eigenfunktionen φ_k, für $0 < E < V_0$, und $\varphi_{k,l}$, $\varphi_{k,r}$, für $E > V_0$, sind normiert

$$\langle \varphi_k \varphi_{k'} \rangle = 2\pi\delta(k - k') \tag{4.15}$$

$$\langle \varphi_{k,s}, \varphi_{k',s'} \rangle = 2\pi\delta_{ss'}\delta(k - k') \tag{4.16}$$

$$\langle \varphi_{k,s}, \varphi_{k'} \rangle = 0 \tag{4.17}$$

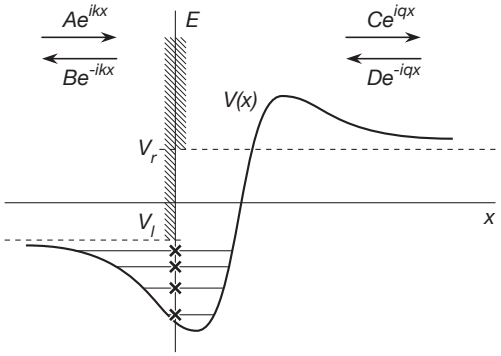
und vollständig

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{K_0} dk\varphi_k(x)\varphi_k^*(x) + \frac{1}{2\pi}\sum_{s=l,r}\int_{K_0}^{\infty} dk\varphi_{k,s}(x)\varphi_{k,s}^*(x) = \delta(x - x') \tag{4.18}$$

Der Beweis ist ein bischen fummelig. Das wesentliche Werkzeug ist die Identität $\int_0^\infty e^{ipx}dx = \lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{i}{k+i\varepsilon}$.

4.3 Allgemeine Eigenschaften der S-Matrix

Für Potentialfunktionen, die schneller als $1/|x|$ ihre asymptotischen Werte annehmen, kann zumindest die asymptotische Form der Wellenfunktion hingeschrieben werden. Und die sieht genauso aus wie (4.4), nur dass hier "für $x \to -\infty$" statt



"für $x < a$" etc zu setzen ist, also

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x \to -\infty \\ Ce^{iqx} + De^{-iqx} & \text{für } x \to +\infty \end{cases} \tag{4.19}$$

Die Koeffizienten A, B, C, D sind gemäß (4.8) auch wieder über eine Streumatrix verknüpft, nur dass halt deren Elemente nicht mehr so wie in (4.9)–(4.10) aussehen. Macht nichts – hier sind wir ja auch nur an den generellen Eigenschaften der S-Matrix interessiert.

Und da hilft uns die W'keitserhaltung gehörig weiter. Der Schlüssel ist die Feststellung, dass $j(x,t)$ für die stationäre(n) Lösunge(n) der Schrödingergleichung, $\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$, für fest gewähltes E, nicht nur unabhängig von t, sondern unabhängig von x, also konstant ist. Wäre dem nämlich nicht so, wäre ja div$j \neq 0$, und demzufolge auch $\dot{\varrho} \neq 0$, und also hätten wirs doch garnicht mit einer stationären Lösung zu tun!

$E < 0$ In diesem Falle ist, um exponentielle Explosion zu vermeiden, $A = D = 0$ zu fordern. Das aber bedeutet für alle $E < 0$, bei denen S regulär ist, automatisch $C = B = 0$. Ausnahmen kann es nur bei den Polstellen von S geben. Die (diskreten) Stellen E, wo S Polstellen hat, bilden das Punktspektrum von $\hat{H}$. Ist die Potentialfunktion beschränkt sind die Postellen immer einfach, und damit auch das Punktspektrum. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die gebundenen Zustände. Da die stationäre Schrödingergleichung eine relle Gleichung, können diese Wellenfunktionen o.B.d.A reell gewählt werden.

$0 < E < V_0$ Wiederum ist $D = 0$ zu fordern. Die $x \to \infty$ Asymptotik $\psi = \tau_l A e^{-\kappa x}$ liefert eine W'keitsstromdichte $j = 0$. Die $x \to \infty$ Asymptotik liefert $j = \hbar k m(1 - |\rho_l|^2)|A|^2$. W'keitserhaltung impliziert

$$|\rho_l|^2 = 1 \quad \text{für } 0 < E < V_0\,, \tag{4.20}$$

sog *Totalreflektion* – übrigens eine Forderung, die sich mit der Streuung an der Potentialstufe bestens verträgt.

$\boldsymbol{E > V_0}$ Hier liefert die $x \to \infty$ Asymptotik unserer Wellenfunktion $j = \frac{\hbar k}{m}(|A|^2 - |B|^2)$. Die $x \to +\infty$ Asymptotik liefert $j = \frac{\hbar q}{m}(|C|^2 - |D|^2)$. Und weil doch W'keitserhaltung gilt also $k(|A|^2 - |B|^2) = q(|C|^2 - |D|^2)$. Umstellen liefert $k|A|^2 + q|D|^2 = k|B|^2 + q|C|^2$, lies: Summe der einlaufenden Ströme gleich Summe der auslaufenden Ströme. Unter Verwendung der S-Matrix können die Amplituden B, C durch A, D ausgedrückt werden. Man erhält dann $(k - k|\rho_l|^2 - q|\tau_l|^2)|A|^2 + (q - q|\rho_r|^2 - k|\tau_r|^2)|D|^2 = (k\rho_l\tau_r^* + q\tau_l\rho_r^*)AD^* + c.c.$ Da hier Gleichheit für beliebige A, D herrschen muss,

$$|\rho_l|^2 + \frac{q}{k}|\tau_l|^2 = 1 \tag{4.21}$$

$$|\rho_r|^2 + \frac{k}{q}|\tau_r|^2 = 1 \tag{4.22}$$

$$k\rho_l\tau_r^* + q\tau_l\rho_r^* = 0 \tag{4.23}$$

$$q\tau_l - k\tau_r = 0 \qquad [\text{Falls } \hat{H} \text{ reell}] \tag{4.24}$$

Die ersten drei Beziehungen zwischen den Matrixelementen der S-Matrix sind universell, das heißt Gl. (4.21)–(4.23) gelten, unabhängig vom konkreten Hamiltonoperator, einzig und allein aufgrund der W'keitserhaltung. Für die vierte Beziehung (4.24), auch genannte *Reziprozitätsbeziehung*, bedarf es einer kleinen Zusatzannahme: der Annahme, dass der Hamiltonoperator in Ortsdarstellung reell ist. Dann ist nämlich mit ψ automatisch auch ψ^* eine Lösung der stationären Schr'gl, zum gleichen Energiewert, wird also von der gleichen S-Matrix regiert wie ψ. Im Endeffekt kann damit die Gültigkeit von (4.24) bewiesen werden – für Details sei auf die Ergänzungen verwiesen. Dort lernen Sie dann auch, dass die "Reellität" des Hamiltonoperators eine Konsequenz der Zeitumkehrinvarianz der Schrödingergleichung ist, die Reziprozitätsrelation (4.24) also Ausdruck einer Zeitumkehrinvarianz.

Die Streulösungen werden zuweilen herangezogen, um sog *Transmissionskoeffizienten* zu definieren,

$$T_l := \frac{\text{nach rechts transmittierter Strom}}{\text{von links einfallender Strom}} = \frac{q}{k}|\tau_l|^2\,, \tag{4.25}$$

und analog $T_r := \frac{k}{q}|\tau_r|^2$. Gilt die Reziprozitätsbeziehung (4.24), so gilt offensichtlich auch die Gleichheit der Transmissionskoeffizienten, $T_r = T_l := T$.

Ebenso können sog *Reflektionskoeffizienten* verabredet werden,

$$R_l := \frac{\text{nach links reflektierter Strom}}{\text{von links einfallender Strom}} = |\rho_l|^2\,, \tag{4.26}$$

und analog $R_r = |\rho_r|^2$. In jedem Fall $R_l + T_l = 1$ und $R_r + T_r = 1$. Gilt obendrein die Reziprozitätsbezieung, dann gilt offensichtlich auch die Gleichheit der Reflektionskoeffizienten, $R_r = R_l := R$, und die Streuung kann in dem schönen Merksatz

$$R + T = 1 \tag{4.27}$$

zusammengefasst werden.

Für den besonders häufig anzutreffenden Fall $\lim_{x\to-\infty} V = \lim_{x\to+\infty} V$, also $k = q$, sind die Beziehungen (4.21)–(4.23) äquivalent der Feststellung, dass die S-Matrix für die Streuzustände unitär ist.[6] In der Elementarteilchenphysik, wo man selten einen Hamiltonoperator hinschreibt, ist die Unitarität der S-Matrix von hervorragender Bedeutung. Ihre Koeffizienten sind nämlich experimentell direkt zugänglich, und wenn Sie dann aus ihren Messdaten auf Matrixelemente kommen, für die S nicht unitär ist, haben Sie entweder falsch gemessen, oder Sie dürfen auf den Nobelpreis hoffen.

Anmerkungen

[1]Vom gleichen Typ sind die Newton'sche Bewegungsgleichung des harmonischen Oszillators mit zeitabhängeger Frequenz, $\ddot{q}(t) + \omega^2(t)q(t) = 0$, und die Helmholtzgleichung der skalaren Wellenoptik mit inhomogenem Brechungsindex, $\mathcal{E}''(x) + \frac{n^2(x)\omega^2}{c^2}\mathcal{E}(x) = 0$. Im Unterschied zu diesen Gleichungen ist hier aber nicht nur die Funktion ψ gesucht, sondern eben auch die Energiewerte E. Als DGL 2.-ter Ordnung hat sie, für bliebiges $E \in \mathbb{C}$, generell 2 linear unabhängige Lösungen. Durch die Randbedinungen, denen die Lösungen ψ zu genügen haben, wird aber der Wertebereich der zulässigen Energiewerte auf das Spektrum des Hamiltonoperators eingeschränkt.

[2]Falls $V(x) = \alpha\delta(x - x_0) + f(x)$ mit $f(x)$ reguläre Funktion, ist ψ bei $x = x_0$ stetig, aber ϕ' ist bei $x = x_0$ unstetig ($\Rightarrow$ sog *Sprungbedingung*, vgl Übungen)

[3]Im Falle negativer Argumente in den Wurzeln ist auf die positive imaginäre Achse fortzusetzen, also $k = i\sqrt{-2mE/\hbar^2}$ für $E < 0$ bzw $q = i\sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$ für $E < V_0$.

[4]Dass man hier die Phasenfaktoren e^{ika} bei den Amplituden lässt, und nicht mit in die Transfermatrix einarbeitet, hat seinen Sinn darin, dass – um als nützlicher Baustein zu fungieren – die Transfermatrix keinen Bezug darauf nehmen sollte, *wo* der Sprung stattfindet, sondern nur *wie* der Sprung erfolgt. Und das wie ist hier in der Reihenfolge der Argumente (k, q) kodiert – lies: "von q-ebenen Wellen nach k-ebenen Wellen". Beide Argumente, k und q hängen natürlich, bei festem V_0 und m, nur von E ab. Funktional ist die T-Matrix also eine Funktion von E. In der Literatur sehen Sie daher zuweilen $\mathsf{T}(E)$ statt $\mathsf{T}(k, q)$. Allerdings sehen Sie in dieser Notation nicht, ob die angegebene Matrix den Sprung von q nach k oder von k nach q beschreibt.

[5]Bei der S-Matrix hat man nun die Phasenfaktoren, die bei der T-Matrix noch außen vor blieben, miteingearbeitet. Der Grund ist, dass die $\mathbf{S}$-Matrix *alle* Eigenschaften des Potentials beschreibt, und dazu gehört eben auch "wo" es relativ zum willkürlich gewählten Koordinatenursprung $x = 0$ ist.

[6]Unitarität gilt nur im Fall elastischer Streuung, wenn also weder im Projektil noch im Target innere Freiheitsgrade angeregt werden können. Das kann hier aber nicht passieren: das Projektil ist ja ein Massepunkt ohne innere Freiheitsgrade, und das Target hat, da als externes Potential beschrieben, gar keine dynamischen und also überhaupt keine inneren Freiheitsgrade.

4.4 Ergänzung: Wronski and all that

Ein nützliches Hilfsmittel ist die sog *Wronskideterminante*,

$$W[f,g](x) := f'(x)g(x) - g'(x)f(x) \tag{4.28}$$

Offensichtlich gilt ganz allgemein

$$W[f,g] = 0 \Leftrightarrow f \text{ und } g \text{ sind linear abhängig}\,. \tag{4.29}$$

"Dass zwei Funktionen linear abhängig sind seh'ich doch auf einen Blick", werden Sie einwenden, "dazu brauch' ich doch keine Wronskideterminante!". Na ja, meistens sieht man das wirklich auf einen Blick. Aber nicht immer. Ich persönlich sähe – wenn ich's nicht besser wüsste – nicht auf einen Blick, dass $\cos[\arcsin(ix)]$ und $\sqrt{1+x^2}$ linear abhängig, ja sogar gleich.

In Bezug auf auf die stationäre Schrödingergleichung von unschätzbarem Wert ist das

Wronskische Theorem Sind f_1 und f_2 jeweils Lösungen der Gleichungen $f_1'' + F_1(x)f_1 = 0$ und $f_2'' + F_2(x)f_2 = 0$ in einem Intervall (a,b), in dem die Funktionen F_1 und F_2 stetig sind oder allenfalls Unstetigkeiten erster Art aufweisen, so gilt

$$W[f_1,f_2]|_a^b = \int_a^b [F_1(x) - F_2(x)]f_1(x)f_2(x)dx\,. \tag{4.30}$$

Ein nützliches Korrelar ist

Korrelar I Für zwei Lösungen ψ_1 und ψ_2 der stationären Schrödingergleichung () zu Energiewerten E_1 und E_2

$$W[\psi_1^*,\psi_2]|_a^b = \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_2)\int_a^b \psi_1^*\psi_2 dx \tag{4.31}$$

Für ψ_1 und ψ_2 quadratintegrabel und $a \to -\infty$ und $b \to \infty$ lesen wir hier ab: Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Korrelar II Sind ψ_1 und ψ_2 zwei Lösungen der stationären Schrödingergleichung zum gleichen Eigenwert $E_1 = E_2 = E$, so ist ihre Wronskideterminante unabhängig von x, also $W[\psi_1, \psi_2] = constans$.

Für ψ_1 und ψ_2 quadratintegrabel schließen wir $W[\psi_1, \psi_2] = 0$, also ψ_1 und ψ_2 notwendigerweise linear abhängig. Die Eigenwerte der gebundenen Zustände sind einfach. Aber auch für einseitig ungebundene Zustände ist $W = 0$, das dazugehörige Spektrum daher ebenso einfach.

Knotensatz

Unschätzbar Aussagen über die Nullstellen – auch genannt *Knoten* – für die gebundenen Zustände. Die Formulierung übernehmen wir direkt aus Messiah, Bd I, S. 105:

Satz (Knotensatz): Ordnet man die Eigenzustände nach wachsender Energie $E_0, E_1, \ldots, E_n, \ldots$, so sind die Eigenfunktionen auch nach wachsender Knotenzahl geordnet. Die n-te Eigenfunktione φ_n hat n Knoten, und zwischen je zwei Knoten haben alle folgenden Eigenfunktionen mindestens einen Knoten.

Parität

Wir verabreden einen *Paritätsoperator*

$$(\mathcal{P}\psi)(x) := \psi(-x)\,. \tag{4.32}$$

Offensichtlich ist $\mathcal{P}$ *unitär*, $\langle \mathcal{P}\phi, \mathcal{P}\psi \rangle = \langle \phi, \psi \rangle$, und *idempotent*, $\mathcal{P}^2 = \hat{1}$. Wegen Unitarität sind seine Eigenwerte vom Betrag 1, da idempotent sogar $\lambda = \pm 1$. Eigenfuntkionen zum Eigenwerte $\lambda = +1$ sind alle *geraden* Funktionen $\psi(-x) = \psi(x)$. Eigenfunktionen zum Eigenwert $\lambda = -1$ sind alle *ungeraden* Funktionen $\psi(-x) = -\psi(x)$.

Parität ist nützlich, es gilt nämlich der wichtige

Satz (Paritätssatz): Für Hamiltonoperatoren mit spiegelsymmetrischem Potential $V(x) = V(-x)$ haben die Eigenfunktionen definierte Parität, $\varphi_n(-x) = (-1)^n \varphi(x)$, $n = 0, 1, \ldots$. Der Grundzustand $\varphi_0(x)$ ist immer von gerader Parität.

Der Beweis ist denkbar einfach: Spiegelsymmetrie im Potential bedeutet $[\hat{H}, \mathcal{P}] = 0$, also Parität ist "gute" Quantenzahl, und $\hat{H}$ und $\mathcal{P}$ haben gemeinsames System von Eigenfunktionen. Da das Punktspektrum von $\hat{H}$ i.A. einfach, ist damit die Parität definiert – gerade oder ungerade – im Grundzustand in jedem Fall gerade.

Floquet und Bloch

Periodische Potentiale begegnen einem häufig in der Festkörperphysik. Zeit, sich darum zu kümmern ...

Floquet'sches Theorem: Die Differentialgleichung

$$y''(x) + q(x)y(x) = 0\,, \tag{4.33}$$

mit a-periodischer Koeffizentenfunktion $q(x + a) = q(x)$ hat zwei linear unabhängige Lösungen von der Form

$$v_i(x + a) = \lambda_i v_i(x)\,, \qquad i = 1, 2\,. \tag{4.34}$$

worin Koeffizienten $\lambda_{1,2}$, sog *Floquetkoeffizienten*

$$\lambda_1\lambda_2 = 1\,. \tag{4.35}$$

Zum Beweis stellt man zunächst fest, dass (4.33) eine DGL zweiter Ordnung und damit zwei linear unabhängige Lösungen, etwa $y_1(x)$ und $y_2(x)$. Wegen der Periodizität $q(x+a) = q(x)$ sind aber mit $y_{1,2}(x)$ auch $\tilde{y}_{1,2}(x) := y_{1,2}(x+a)$ Lösungen. Aufgrund der Linearität der DGL (4.33) müssen sich die $\tilde{y}_{1,2}$ als Linearkombinationen der $y_{1,2}$ schreiben lassen,

$$y_1(x+a) = C_{11}y_1(x) + C_{12}y_2(x) \tag{4.36}$$
$$y_2(x+a) = C_{21}y_1(x) + C_{22}y_2(x) \tag{4.37}$$

Durch geeignete Wahl der $y_{1,2}$ lässt sich die Matrix (C_{ij}) diagonalisieren: es gibt Lösungen $v_i(x) := A_iy_1(x)+B_iy_2(x)$ für die $v_{1,2}(x+a) = \lambda_{1,2}v_{1,2}(x)$, worin $\lambda_{1,2}$ die Eigenwerte der Matrix (C_{ij}). Berechnet man jetzt die Wronskideterminante findet man zunächst $W[\tilde{v}_1, \tilde{v}_2](x) = \lambda_1\lambda_2 W[v_1, v_2](x)$. Da nun aber einerseits $W[\tilde{v}_1, \tilde{v}_2](x) = W[v_1, v_2](x+a)$, die Wronskideterminante anderseits nicht von x abhängt, findet man $\lambda_1\lambda 2 = 1$ wie versprochen.

In der Quantenmechanik wird mit der Substitution $q(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))$ aus (4.33) die stationäre Schrödingergleichung. Erlaubte Lösungen sind jetz nur solche, die für $x \to \pm\infty$ polynomial beschränkt bleiben. Diese Randbedingung übersetzt sich in eine Bedingung, der die Floquetkoeffizienten genügen müssen.

Bloch'sches Theorem Die Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)\,, \tag{4.38}$$

zum a-periodischen Potential $V(x+a) = V(x)$ können in der Form gewählt werden,

$$\psi(x) = e^{i\kappa x} u(x) \tag{4.39}$$

mit κ reell, sog *Kristallimpuls*, und u periodisch, $u(x+a) = u(x)$, sog *Blochfunktion*.

Zum Beweis stellt man zunächst fest, dass die Floquetkoeffizienten λ_1, λ_2 der akzeptabeln Lösungen notwendig unimodular. Wäre nämlich $|\lambda_1| > 1$, und damit $|\lambda_2| < 1$, würden ψ_1 für $x \to \infty$ und ψ_2 für $x \to -\infty$ exponentiell explodieren. Nur Lösungen mit $|\lambda| = 1$ sind also von physikalischer Bedeutung, und für die lassen sich die Floquet-Koeffizienten parametrisieren $\lambda_1 = e^{i\kappa a}$ und $\lambda_2 = e^{-i\kappa a}$ mit κ reell. Die physikalische akzeptablen Lösungen genügen jetzt $\psi(x+a) = e^{i\kappa a}\psi(x)$. Das ist eine Funktionalgleichung mit Lösungen von der Form $\psi(x) = e^{i\kappa x}u(x)$, wobei u periodisch.

Die Forderung $|\lambda| = 1$ – bzw κ reell – schränkt den Wertebreich der erlaubten Eigenwerte E auf gewisse Intervalle, genannt *Energiebänder*, ein. Innerhalb der erlaubten Intervalle sind die Floquetkoeffizienten vom Betrag 1; ausserhalb dieser Intervalle, in den sog *Bandlücken*, sind die Floquetexponenten betragsmässig verschieden von 1.

Die Floquetkoeffizienten $\lambda = e^{i\kappa a}$ sind wegen $e^{2\pi i n} = 1$ periodisch in κ. Man darf den Kristallimpuls daher auf ein beliebiges Intervall der Länge $2\pi/a$ beschränken. Beliebt ist

$$-\frac{\pi}{a} \leq \kappa < \frac{\pi}{a} \tag{4.40}$$

genannt die *erste Brillouin-Zone*. Zu festem κ gibt es dann einen abzählbar unendlichen Satz diskreter Energien $E_\nu(\kappa)$, mit $\nu = 0, 1, \ldots$ sog *Bandindex*.footnoteDas ist die Darstellung im sog *reduzierten Zonenschema*. Gebräuchlich ist aber auch eine Darstellung im erweiterten Zonenschema $-\infty < \kappa < \infty$. In diesem Fall gibt es

für festes κ nur einen Energiewert. Für festes ν umfasst die kontinuierliche Menge $\sigma_\nu := \{E_\nu(\kappa)| -\pi/a \leq \kappa < \pi/a\}$ die erlaubten Energien im ν-ten Energieband. Die Familie aller Energiebänder, $\sigma_H := \{\sigma_\nu|\nu = 0, 1, \ldots\}$ bildet das Spektrum des Hamiltonoperators. Sie vermittelt die sog *Bandstruktur* des Festköpers. In den Übungen berechnen Sie die Bandstruktur für ein einfaches Modell eines "Dirac-Kamms" (Kronig-Penney Modell).

Sei $\mathcal{T}_a$ linearer Operator der eine Translation um die Strecke a bewirkt, $(\mathcal{T}_a\phi)(x) = \phi(x + a)$. Dann ist mit ψ Lösung der stationären Schrödingergleichung $(\hat{H}\psi)(x) = E\psi(x)$ auch $\mathcal{T}_a\psi$ ein Lösung zum gleichen Eigenwert E. Der Beweis basiert auf der simplen Feststellung dass mit $V(x)$ a-periodisch der Hamiltonoperator invariant unter Verschiebungen um a,

$$[\hat{H}, \mathcal{T}_a] = 0\,. \tag{4.41}$$

Da $\hat{H}$ und $\mathcal{T}_a$ kommutieren, besitzen sie ein gemeinsames System von Eigenvektoren. Die Eigenvektoren von $\mathcal{T}_a$ sind leicht konstruiuert. Da $\mathcal{T}_a$ unitär sind die Eigenwerte unimodular, $|\lambda| = 1$. Es hat sich eingebürgert, die Eigenwerte zu parametrisieren $\lambda_\kappa = e^{i\kappa a}$ mit reellwertigem κ sog *Kristallimpuls*. Lösungen des Eigenwertproblems $\mathcal{T}_a\phi_\kappa = \lambda_\kappa\phi_\kappa$ sind von der Form $\phi_\kappa(x) = e^{i\kappa x}u_\kappa(x)$ mit $u_\kappa(x)$ periodisch, $u_{kappa}(x + a) = u_\kappa(x)$.

Zeitumkehrinvarianz und Reziprozität

Die meisten Hamiltonoperatoren mit denen wir es in dieser Vorlesung zu tun haben glänzen durch eine besondere Eigenschaft: sie sind, in der Ortsdarstellung, rell. Dahinter verbirgt sich eine gewisse Symmetrie, die sog *Zeitumkehrinvarianz*.

Erfüllt die Funktion $\Psi(x, t)$ die Schrödingergleichung $i\hbar\dot{\Psi}(x, t) = H(\partial_x, x)\Psi(x, t)$, dann erfüllt $\Phi(x, t) := \Psi^*(x, -t)$ eine Schrödingergleichung $i\hbar\dot{\Phi}(x, t) = H(\partial_x, x)^*\Phi(x, t)$.

Falls nun $H(\partial_x, x)$ reellwertig, also $H = H^*$, erfüllt Φ die gleiche Schrödingergleichung wie Ψ. In diesem Fall ist die Schrödingergleichung also invariant unter einer anti-linearen (!) Transformation $\Psi(x,t) \mapsto \Phi(x,t) = \Psi^*(x,-t)$, genannt *Zeitumkehrtransformation*.

Ist Zeitumkehrinvarianz garantiert, $H(\partial_x, x)$ also reell, bedeutet das für die stationäre Schrödingergleichung $H(\partial_x, x)\psi(x) = E\psi(x)$ dass mit $\psi(x)$ auch $\psi^*(x)$ eine Lösung dieser Gleichung, und zwar zum gleichen Energiewert E – die Energiewerte sind schließlich reell! Für die gebundenen Zustände aus dem Punktspektrum und die halbseitig beschränkten Streuzustände aus dem einfachen kontinuierlichen Spektrum bedeutet Rellität von H lediglich, dass ψ^* und ψ linear abhängig, dass also die Lösung immer reell gewählt werden kann.

Für das zweifach entartete kontinuierliche Spektrum der beidseitig ungebundenen Streuzustände bedeutet die Reellität aber eine nicht-triviale Beziehung zwischen den Koeffizienten der S-Matrix.

Um diese Beziehung zu erhalten nimmt man sich das ψ in der Paramentrisierung (4.19), bildet ψ^*, und sortiert wieder nach einlaufenden und auslaufenden Wellen. Die Funktion ψ^* ist genau dann auch wieder eine Lösung von (4.1), wenn die entsprechenden Amplituden von der gleichen S-Matrix regiert werden, wie die von ψ,

$$\begin{pmatrix} D^* \\ A^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_l & \rho_r \\ \rho_l & \tau_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B^* \\ C^* \end{pmatrix} \tag{4.42}$$

Diese Gleichung können wir umstellen,

$$\begin{pmatrix} C^* \\ B^* \end{pmatrix} = \frac{1}{\det\mathsf{S}} \begin{pmatrix} \tau_l & -\rho_l \\ -\rho_r & \tau_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^* \\ D^* \end{pmatrix} \tag{4.43}$$

worin $\det\mathsf{S} = \tau_l\tau_r - \rho_r\rho_l$ die Determinante der S-Matrix.

Andererseits, durch die Bildung des konjugiert-komplexen von (4.8), gilt ganz allgemein – also auch ohne Zeitumkehrinvarianz –

$$\begin{pmatrix} C^* \\ B^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_l^* & \rho_r^* \\ \rho_l^* & \tau_r^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^* \\ D^* \end{pmatrix} \tag{4.44}$$

Zeitumkehrinvarianz bedeutet nun, dass die Koeffizienten der beiden Matrizen in (4.43) und (4.44) sich gleichen; für das 11-Element etwa $\tau_l = (\tau_l\tau_r - \rho_l\rho_r)\tau_l^*$, oder – unter Verwendung von (4.23), $k\tau_r = q\tau_l$, wie in (4.24) behauptet. Vergleich der anderen Koeffizienten bringt übrigens keine neue Erkenntnis.

Optisches Theorem

Die exakte Lösung lässt sich natürlich immer schreiben

$$\varphi_{k,l}(0) = \varphi_{k,l}^{(0)}(x) + \upsilon_{k,l}(x) \tag{4.45}$$

worin $\varphi_{k,l}^{(0)}$ Lösung der freien stationären Schr'gl, also $\varphi^{(0)} = e^{ikl}$, und $\upsilon_{k,l}(x)$ die gestreute Welle beschreibt. Über die kann man natürlich, ohne das Streupotential zu spezifizieren, nur asymptotische Aussagen machen. Mit einem Auge auf (4.19)

$$\upsilon_{k,l}(x) = \begin{cases} \rho_l e^{-ikx} & \text{für } x \to -\infty \\ (\tau - 1)e^{ikx} & \text{für } x \to +\infty \end{cases} \tag{4.46}$$

Nach diesen Vorbemerkungen können wir jetzt den sog *Wirkungsquerschnitt* der Streuung einführen,

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{j_{\text{str}}}{j_{\text{ein}}} = |\rho_l|^2 + |\tau - 1|^2 \tag{4.47}$$

worin $j_{\text{ein}} = \frac{\hbar k}{m}$ der W'keitsstrom der einfallenden Teilchen, und $j_{\text{str}} = \frac{\hbar k}{m}(|\rho_l|^2 + |\tau - 1|^2)$ der W'keitsstrom der gestreuten Teilchen. Unitarität der S-Matrix impliziert

$$\sigma_{\text{tot}} = -2\text{Re}(\tau - 1) \tag{4.48}$$

sog *optisches Theorem*. Das optische Theorem verknüpft den Realteil der Amplitude der Vorwärtsstreuung mit dem totalen Wirkungsquerschnitt. Bei der "echten" Streuung, also in drei räumlichen Dimensionen, wird es uns wieder begegnen.

Streuung von Wellenpaketen

`[Muss noch ausgearbeitet werden; Ziel ist, die Bedeutung der Phasen von rho und tau für die Dynamik zu verstehen]`

$$\Psi(x,t) = \int_0^{K_0} \tilde{\Psi}_0(k) e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}} \varphi_k(x) dk \tag{4.49}$$

$$= \underbrace{\int_0^{K_0} \tilde{\Psi}_0(k) e^{ikx - i\frac{\hbar k^2}{2m}} dk}_{:=I_1(x,t)} + \underbrace{\int_0^{K_0} \tilde{\Psi}_0(k) e^{-ikx + 2ika - 2i\Phi(k) - i\frac{\hbar k^2}{2m}} dk}_{:=I_2(x,t)} \tag{4.50}$$

$$\tilde{\Psi}_0(k) \propto e^{-\frac{(k-k_0)^2}{4\tilde{\sigma}^2} - ikx_0} \tag{4.51}$$

Kapitel 5

Harmonischer Oszillator

5.1 Erzeuger und Vernichter

Der Hamiltonoperator des Harmonischen Oszillators,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\hat{q}^2 \tag{5.1}$$

kann durch Einführung sog. *Leiteroperatoren*

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{q} + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{p}\right] \tag{5.2}$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{q} - \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{p}\right] \tag{5.3}$$

auch so geschrieben werden

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1/2)\,, \tag{5.4}$$

wobei die Vertauschungsrelation

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = \hat{1} \tag{5.5}$$

benutzt wurde. Die Vertauschungsrelation beweist man durch Einsetzen der Definitionen (5.2), (5.3) unter Berücksichtigung der kanonischen Vertauschungsrelation für Ort und Impuls, Gl. (3.6).

5.2 Spektrum

Die potentielle Energie des harmonischen Oszillators wächst für $x \to \pm\infty$ über alle Grenzen, das heißt es können nur gebundene Zustände als Lösungen der stationären Schrödingergleichung erwartet werden. Da das Spektrum in jedem Fall diskret ist, lassen sich die Eigenfunktionen, bezeichnet $\varphi_n(x)$ (Ortsdarstellung) bzw. $\tilde{\varphi}_n(k)$ (Impulsdarstellung) sicherlich abzählen, $n = 0, 1, 2, \ldots$.

Motiviert durch die Vereinfachung, die die Hüte für die Operatoren gebracht haben, führen wir konsequenterweise auch eine abstrakte Schreibweise für die (noch zu bestimmenden) Funktionen $\varphi_n(x)$ bzw. ihre Fouriertransformierten $\tilde{\varphi}_n(k)$ ein: Wir nennen Sie einfach $|n\rangle$, wobei die Notation uns daran erinnern soll, dass $|n\rangle$ keine Zahl, sondern einen Vektor des Hilbertraums benennt – eben den $n$ten Eigenvektor des Hamiltonoperators.

Die Aussage, dass das Energiespektrum diskret, und die gesuchten Eigenvektoren $|n\rangle$ abzählbar sind, gilt natürlich für alle Potentiale, die für $x \to \pm\infty$ über alle Grenzen wachsen. Das Besondere am Spektrum des harmonischen Oszillators ist, daß seine Energieeigenwerte äquidistant sind, $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, 2, \ldots$. Es gilt nämlich der wichtige

Satz (Harmonischer Oszillator) Die Eigenwerte des Operators $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ sind die nicht-negativen ganzen Zahlen,

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle\,, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots\,. \tag{5.6}$$

Die Leiteroperatoren wirken gemäß

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle\,, \tag{5.7}$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle\,. \tag{5.8}$$

Beweis: Zunächst ist klar, daß die Eigenwerte λ reell sind, denn $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ ist selbstadjungiert. Ausserdem sind die Eigenwerte nicht-negativ, denn aus $\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \lambda|n\rangle$ folgt $\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \lambda\langle n|n\rangle$, und da hier die linke Seite leicht als Normquadrat des Vektors $\hat{a}|n\rangle$ erkannt wird – in jedem Fall also nicht-negativ – muß auch die rechte Seite, insbesondere der Eigenwert λ nicht-negativ sein. Um abschließend zu zeigen, daß für die Werte von λ nur die natürlichen Zahlen, einschließlich 0, in Frage kommen, benutzen wir die Vertauschungrelation (5.5) um zu beweisen $\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|n\rangle = (\lambda-1)\hat{a}|n\rangle$ – das heisst mit $|n\rangle$ ist auch $\hat{a}|n\rangle$ Eigenvektor von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$, und zwar zum Eigenwert $\lambda-1$. Wiederholtes Anwenden von $\hat{a}$ ergibt Eigenvektoren $\hat{a}^2|n\rangle$, $\hat{a}^3|n\rangle$ usw. zu Eigenwerten $\lambda-2$, $\lambda-3$ und so weiter. Diese Folge muß aber abbrechen, um nicht in Konflikt mit der Nicht-Negativität der Eigenwerte zu gelangen, d.h. es muss einen Vektor $|0\rangle$ geben mit der Eigenschaft $\hat{a}|0\rangle = 0$. Multiplikation mit $\hat{a}^\dagger$ ergibt $\hat{a}^\dagger\hat{a}|0\rangle = 0$, d.h. 0 ist der kleinste Eigenwert von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$. Geht man nun die Leiter aufwärts, statt wie bisher abwärts, so erkennt man leicht, daß mit $|0\rangle$ auch $\hat{a}^\dagger|0\rangle$, $\hat{a}^{\dagger 2}|0\rangle$ usw. Eigenvektoren von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ sind, und zwar zum Eigenwert 1, 2 und so weiter . Damit ist (5.6) und die Proportionalität $\hat{a}|n\rangle \propto |n-1\rangle$ bzw. $\hat{a}^\dagger|n\rangle \propto |n+1\rangle$ schon bewiesen. Um die Proportionalitätskonstanten $\sqrt{n}$ bzw. $\sqrt{n+1}$ zu bestäteigen betrachte man einfach die Normquadrate der zuletzt genannten Gleichungen, und wähle die zunächst unbestimten Phasen konventionsgemäss gleich null.

Die Operatoren $\hat{a}^\dagger$, $\hat{a}$ heissen sinnfälligerweise *Auf-* und *Absteigeoperator*. Angelsachsen nennen sie martialisch *Erzeugungs-* und *Vernichtungsoperator* (engl. "creation and annihilation operator"). Sie erzeugen respektive vernichten Schwingungsquanten.

Um die Ortswellenfunktion des Grundzustandes zu bestimmen, werten wir die Bestimmungsgleichung des Grundzustandes, $\hat{a}|0\rangle = 0$ in der Orstdarstellung aus. Unter Berücksichtigung der Regeln aus Abschn. **??** erhalten wir die lineare Differentialgleichung

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{m\omega}{\hbar}x + \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right]\varphi_0(x) = 0 \tag{5.9}$$

bzw. $\frac{m\omega}{\hbar}xdx + d\varphi_0/\varphi_0 = 0$. Die Lösung ist eine Gaussfunktion,

$$\left[\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right]^{\frac{1}{4}} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right\}\,, \tag{5.10}$$

wobei der Vorfaktor (Normierungskonstante) die Normierung $\int dx|\varphi_0|^2 = 1$ garantiert. Nach Bsp. **??** ist auch die Impulsdarstellung eine Gaussfunktion, und nach () handelt es sich beim Grundzustand des harmonischen Oszillators um einen Zustand minimaler Unschärfe.

Einen Ausdruck für die Ortsdarstellung des n-ten angeregten Zustandes, $\varphi_n(x) \equiv \langle x|n\rangle$ erhält man nach Gl. (5.8) durch wiederholtes Anwenden des Erzeugers $\hat{a}^\dagger$,

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^{\dagger^n}\varphi_0(x)\,, \tag{5.11}$$

wobei in der Ortsdarstellung $\hat{a}^\dagger$ ein Differentialoperator erster Ordnung, $\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{b} - b\frac{d}{dx}\right)$. Hier

Offensichtlich ist die Wellenfunktion des $n$ten angeregten Zustands das Produkt aus

einem Polynom $n$ter Ordnung, sog *Hermitepolynom*, und einer Gaussfunktion,

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} b}} H_n(x/b) e^{-(x/b)^2/2} \,. \tag{5.12}$$

worin

$$b = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \,. \tag{5.13}$$

die charakteristische Längenskala des HO.

Funktionen der Gestalt fallen in die wichtige Klasse der parabolischen Zylinderfunktionen. Allgemein handelt es sich dabei um Lösungen der Gleichung $\psi'' + (ax^2 + bx + c)\psi = 0$.

Die hier eingeführen Hermitepolynome H_n können aus () abgelesen werden,

$$H_n(y) = e^{y^2/2} \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{-y^2/2} \,. \tag{5.14}$$

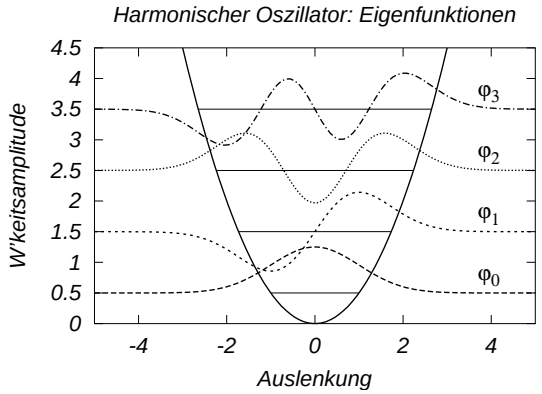
Alternativ, mittels sog *Rodriguezformel*,

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \tag{5.15}$$

bewiesen über (5.14)$= e^{y^2} \left[e^{-y^2/2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{y/2} \right]^n e^{-y^2}$ und Beachtung der Produktregel $e^{-y^2/2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{y/2} f(y) = f'(y)$.

Die niedrigsten Hermitepolynome lesen sich

$$\begin{aligned} H_0(y) &= 1 & H_1(y) &= 2y \\ H_2(y) &= 4y^2 - 2 & H_3(y) &= 8y^3 - 12y \\ H_4(y) &= 16y^4 - 48y^2 + 12 & H_5(y) &= 32y^5 - 160y^3 + 120y \end{aligned} \tag{5.16}$$



Weitere Eigenschaften lernen Sie in den Übungen kennen.

Die Eigenfunktionen sind reell. In Übereinstimmung mit dem Knotensatz hat der $n$te Eigenzustand n Nullstellen. Eigenfunktionen zu geradem (ungeradem) n haben gerade (ungerade) Parität. Die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem.

5.3 Ergänzung: Sturm-Liouville

`[Bedarf noch des Ausbaus; wurde im SS06 nicht erwähnt]`

In der theoretischen Physik stößt man häufig auf Eigenwertprobleme, die in Form einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung formuliert sind,

$$Lu = \alpha(x)u^{''} + \beta(x)u^{'} + \gamma(x)u = \lambda u\,. \tag{5.17}$$

Die Sesquilinearform

$$\langle f, g\rangle := \int f^*(x)g(x)w(x)dx \tag{5.18}$$

erfüllt alle Anforderungen an ein Skalarprodukt. Wegen

$$\langle f, Lg\rangle - \langle Lf, g\rangle = \Big[\alpha(f^*g^{'} - f^{*'}g)w\Big]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}[(\alpha w)^{'} - (\beta w)](f^*g^{'} - f^{*'}g)dx \tag{5.19}$$

ist L genau dann selbstadjungiert mit Gewicht w sofern

$$1.\quad [\alpha(f^*g^{'} - f^{*'}g)w]_{-\infty}^{\infty} \tag{5.20}$$

$$2.\quad (\alpha w)^{'} = \beta w \tag{5.21}$$

Wird die Gewichtsfunktion gemäß () gewählt, schreibt sich die DGL in der alternativen Form

$$\frac{d}{dx}\left[w\alpha\frac{du}{dx}\right] + (\gamma - \lambda)wu = 0\,, \tag{5.22}$$

Eine DGL von der Form (), ergänzt um die Randbedingunen (), nennt man ein *Sturm-Liouville* System. Besonders verbreitet sind *polynomiale* Sturm-Liouville Systeme. Das sind Systeme, deren Lösungen $u_n(x)$ Polynome vom Grad n. Die Koeffizientenfunktionen sind in diesem Fall notewendig von der Form

$$\alpha(x) = \alpha_0 x^2 + \alpha_1 x + \alpha_2 \tag{5.23}$$

$$\beta(x) = \beta_0 x + \beta_1 \tag{5.24}$$

$$\gamma(x) = \gamma_0 \tag{5.25}$$

5.4 Ergänzung: Bras and Kets and Rock'n Roll

In vielen Rechnungen kommt es nur auf die Linearität der Operatoren und ihre algebraische Eigenschaften (Vertauschungrelationen) an, nicht aber auf die "konkrete Form" (Ableiten, Malnehmen). Die Einführung von Hüten auf den Operatoren $\hat{p}$, $\hat{q}$ etc spart hier viel Schreibarbeit und schützt vor Verwechslungen (bei behüteten Größen muss man auf der Hut sein, schließlich sind sie i.A. nicht kommutativ). Aber auch das Skalarprodukt zweier Funktionen $\phi(\cdot)$, $\psi(\cdot)$ hatten wir, um Schreibarbeit zu sparen, notiert

$$\langle \phi, \psi \rangle = \int dx \phi^*(x) \psi(x) \,. \tag{5.26}$$

Hier werden wir nun, auf den Spuren Diracs, eine weitere Variante abkürzender Notation einführen, und Sie gleichzeitig mit einem nützlichen Instrument, der sog *Linearform* vertraut machen.

Für festes ϕ vermittelt (5.26) eine lineare Abbildung $\mathcal{H} \to \mathbb{C}$. Allgemein nennt man eine lineare Abbildung von einem Vektorraum in den Körper eine *Linearform*, auch genannt *lineares Funktional* wenn es sich bei dem Vektorraum um einen Funktionenraum handelt. Das Skalarprodukt, für festes ϕ, fungiert also auch als Linearform. Um diesen Aspekt zu betonen geben wir der Linearform einen eigene Bezeichnung. Statt des etwas länglichen $\langle \phi, \cdot \rangle$ schreiben wir, auf den Spuren von Dirac, einfach $\langle \phi |$. Tja, und für die Hilbertraumelemente schreiben wir statt ψ nun $| \psi \rangle$.

Die $| \psi \rangle$ heissen nach Dirac "ket", die $\langle \phi |$ heißen "bra", und die Wirkung der Linearform $\langle \phi |$ auf das Hilbertraumelement $| \psi \rangle$ notieren wir $\langle \phi | \psi \rangle$, also "bra(c)ket", deutsch "Klammer". [1] Die neue Notation – und mehr ist es nicht – vereinfacht zumindest das Lesen. Hatten wir früher geschrieben $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$ konnte man nicht

[1] Man beachte, dass bei der bracket-Bildung aus ökonomischen Gründen ein | rausgenommen wird. Gut so, $\langle \phi \| \psi \rangle$ sähe ja auch zu verwirrend aus.

ohne weiteres erkennen was hier Zahl (die c_n) und was Vektor (die φ_n). Mit der neuen Notation $|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle$ ist diese Unklarheit beseitigt.

Für zwei Linearformen $\langle\phi|$, $\langle\chi|$ wird mittels $(\langle\phi| + \langle\chi|)|\psi\rangle := \langle\phi|\psi\rangle + \langle\chi|\psi\rangle$ die Addition zweier Linearformen, und mittlels $(\alpha\langle\phi|)|\psi\rangle := \alpha\langle\phi|\psi\rangle$ die Skalarmultiplikation von Linearformen mit Zahlen $\alpha \in \mathbb{C}$ aus dem Koeffizientenkörper definiert. Man überzeugt sich nun leicht, dass die Menge aller (beschränkten) Linearformen über $\mathcal{H}$ mit der soeben eingeführten Addition und Skalarmultiplikation selbst wieder einen Vektorraum bilden, genannt der *Dualraum*, bezeichnet $\mathcal{H}^\dagger$.

Damit haben wir es also mit zwei Vektorräumen zu tun, $\mathcal{H}$ und $\mathcal{H}^\dagger$. Diese beiden Vektorräume sind aber isomorph, $\mathcal{H} \simeq \mathcal{H}^\dagger$, sogar normisomorph. Das ist der Inhalt des berühmten Darstellungssatzes von Risz-Fischer: *alle* beschränkten Linearformen über $\mathcal{H}$ können über das Skalarprodukt dargestellt werden. Der Normisomorphismus kann als (anti-)lineare Abbildung angegeben werden, $^\dagger : \mathcal{H} \to \mathcal{H}^\dagger$, die jedem Ket $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ eine Linearform bzw Bra $\langle\phi| = (|\phi\rangle)^\dagger \in \mathcal{H}^\dagger$ zuordnet.

Mit Hilfe der Linearformen lassen sich viele schöne linear-beschränkte Operatoren basteln. Ein nützliches Hilfsmitteld ist dabei das sog *Dyadische Produkt*, auch genannt *äußeres Produkt*,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \times \mathcal{H}^\dagger &\to \mathcal{B}(\mathcal{H}) && (5.27)\\ (|\phi\rangle, \langle\chi|) &\mapsto |\phi\rangle\langle\chi| && (5.28) \end{aligned}$$

Die Wirkung des Operators $|\phi\rangle\langle\chi|$ auf einen Ket $|\psi\rangle$ ist dabei erklärt

$$\begin{aligned} (|\phi\rangle\langle\chi|)|\psi\rangle &= \underbrace{|\phi\rangle}_{\text{Vektor!}}\ \underbrace{\langle\chi|\psi\rangle}_{\text{Zahl!}} && (5.29)\\ &= \langle\chi|\psi\rangle|\phi\rangle && (5.30) \end{aligned}$$

Besonders wichtig sind die Operatoren $\hat{P}_\phi := |\phi\rangle\langle\phi|$ worin ϕ normiert, $\|\phi\| = 1$. Offensichtlich $\hat{P}_\phi^2 = \hat{P}_\phi$. Operatoren mit dieser Eigenschaft nennt man einen *Projektor*.

Projektoren sind äußerst nützlich. Sie gestatten beispielsweise die *Spektraldarstellung* ganz übersichtlich zu schreiben, für das Teilchen in der Kiste etwa

$$\hat{H} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \,. \tag{5.31}$$

Ohne Dirac's Bras und Kets hätten wir hier etwas umständlicher, weil nicht ganz so schön symmetrisch, schreiben müssen $\hat{H} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \varphi \langle\varphi_n, \cdot\rangle$.

Übersichtlich nun auch die Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelation. In der Dirac'schen Notation

$$\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle = \delta_{mn} \tag{5.32}$$

$$\hat{1} = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \tag{5.33}$$

Bras liefern komplexe Zahlen. Welches bra liefert die komplexe Zahl "Funktion $\psi(\cdot)$ am Ort x"? Dazu verabreden wir

$$\psi(x) := \langle x|\psi\rangle \tag{5.34}$$

Da die "Stellen" x, für die eine Orts-Wellenfunktion definiert ist, ein Kontinuum bilden, gibt es überabzählbar unendlich viele verschiedene solcher bras. Welche Bedeutung haben die entsprechenden kets $|x\rangle = (\langle x|)^\dagger$? Dazu erinnern wir uns zunächst an die Hermitizität des Skalarprodukts, $\langle x|\psi\rangle^* = \langle\psi|x\rangle$, also $\psi^*(x) = \langle\psi|x\rangle$, schreiben die Norm $\langle\psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle\psi|x\rangle\langle x|\psi\rangle$, und lesen hier eine Spektraldarstellung des Identitätsoperators $\hat{1}$ ab,

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle\langle x|. \tag{5.35}$$

Der Vergleich mit der Spektraldarstellung mittels einer Hilbertraumbasis zeigt, dass die Menge der $|x\rangle$ soetwas wie eine "kontinuierliche" (nicht abzählbare) Basis von $\mathcal{H}$ bilden. Wenden wir die Eins in der Form (5.35) auf einen ket $|x'\rangle$ an, und fordern $\hat{1}|x'\rangle = |x'\rangle$ (was jeder Einheitsoperator leisten sollte), finden wir

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')\,. \tag{5.36}$$

Die dem ket $|x'\rangle$ zugeordnete Wellen"funktion" $\xi_{x'}(x) := \langle x|x'\rangle$ ist sicherlich nicht quadratintegrabel, insbesondere keine Funktion sondern eine Distribution. Entsprechend ist $|x'\rangle$ kein Element im Hilbertraum, und $\rangle x|$ ist keine (beschränkte) Linearform auf $\mathcal{H}$.

Statt nun aber die $|x\rangle$ und $\langle x|$ als sinnlos zu verwerfen, ärgern wir die MathematikerInnen ein bischen und behalten sie bei. Es zeigt sich nämlich dass eine saubere Formulierung, etwa mittels sog *Spetkralscharen*,

Das Bild von $|\psi\rangle$ unter dem Ortsoperator $\hat{q}$ sei bezeichnet $|\phi\rangle$, in der neuen Schreibweise also $|\phi\rangle = \hat{q}|\psi\rangle$. Welcher Funktion entspricht $|\phi\rangle$? Antwort: In der Ortsdarstellung $\phi(x) = x\psi(x)$, in der Impulsdarstellung $\tilde{\phi}(k) = i\frac{d}{dk}\tilde{\psi}(k)$. Gewarnt sei hier vor Umformungen wie $\hat{q}|\psi\rangle = x|\psi\rangle$ – etwa begründet mit "weil halt der Ortsoperator multiplizieren mit x ist". Das "ist" er in der Tat – aber eben nur in der Ortsdarstellung. Und $|\psi\rangle$ ist ein abstrakter Vektor, und eben keine Funktion (was wäre denn das Argument? Das könnte ja auch "Impulswertig" sein!). Solange man keine Darstellung aufruft, lässt man halt einfach $\hat{q}|\psi\rangle$ stehen. Dann kann zumindest nichts schiefgehen.

Zuweilen weiß man aber schon ein bischen mehr. Zum Beispiel die Vektoren $|\varphi_n\rangle$, die in der Ortsdarstellung durch $\varphi_n(x)$ gegeben sind, sind Eigenvektoren des Hamiltonoperators $\hat{H}$ eines Teilchens in der Kiste. In diesem Fall also durchaus $\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$. Hier scheint die neue Notation nicht viel zu bringen – schließlich "hatten wir ja schon alles ausgerechnet". Es gibt aber durchaus Beispiele, wo man ohne

Lösen einer Differentialgleichung (Ortsdarstellung), eben ganz abstrakt, ein gehöriges Stück weit kommt. Das Paradebeispiel ist die Bestimmung des Spektrums beim harmonischen Oszillator.

 ©Martin Wilkens

Kapitel 6

Drehimpuls

Wir betrachten ein Punktteilchen im $\mathbb{R}^3$. Die kartesischen Koordinaten $\hat{q}_i$ des Ortes $\hat{\vec{q}}$ und Komponenten $\hat{p}_i$ des Impuls $\hat{\vec{p}}$ genügen den Vertauschungsrelationen,

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}\,, \qquad [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0\,. \tag{6.1}$$

6.1 Bahndrehimpuls und Korrespondenzprinzip

Der Drehimpuls der Bahnbewegung ist eine wichtige Größe – denken Sie nur an die Vereinfachungen, die sich bei der Lösung des klassischen Keplerproblems aufgrund der Drehimpulserhaltung ergeben haben. Zeit also, sich den Drehimpuls näher anzusehen ...

Im Korrespondenzprinzip wird der kanonische Drehimpuls $\vec{\ell}(\vec{p}, \vec{q}) = \vec{q} \times \vec{p}$ zum Dre-

himpulsoperator befördert,

$$\hat{\vec{\ell}} := \hat{\vec{q}} \times \hat{\vec{p}}. \tag{6.2}$$

Für seine kartesischen Komponenten $\hat{\ell}_i$, $i = x, y, z$bestätigt man durch einfaches Nachrechenen die wichtigen Vertauschungsrelationen,

$$\left[\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_y\right] = i\hbar\hat{\ell}_z\,, \qquad (xyz \text{ zyklisch})\,, \tag{6.3}$$

Beim Nachrechnen hilfreich ist die Ortsdarstellung

$$\hat{\vec{\ell}} = \frac{\hbar}{i}\vec{x} \times \nabla\,, \tag{6.4}$$

in Komponenten

$$\hat{\ell}_x = \hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\,, \tag{6.5}$$

$$\hat{\ell}_y = \hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\,, \tag{6.6}$$

$$\hat{\ell}_z = \hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\,, \tag{6.7}$$

aber die abstrakten Heisenbergkommutatoren (6.1) tuns natürlich auch.

6.2 Drehimpuls algebraisch

Wenn Sie glauben, nur die Komponenten des Bahndrehimpulses genügen den Vertauschungsrelationen (6.3), irren Sie sich. Wie Sie durch direktes Nachrechnen leicht

bestätigen genügen auch die folgenden 2×2-Matrizen den gleichen Vertauschungsrelationen

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6.8}$$

Die $\hat{s}_i$ sind die kartesischen Komponenten eines "drehimpulsartigen" Operators, genannt *Spin-1/2*.

Definition: Drei Operatoren $\hat{J}_a$, $a = x, y, z$ selbstadjungiert, $\hat{J}_a^\dagger = \hat{J}_a$, mit

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hbar\hat{J}_z \qquad (xyz \text{ zyklisch}) \tag{6.9}$$

heißen die kartesischen Komponenten eines Drehimpulsoperators $\hat{\vec{J}}$. Man sagt die $\hat{J}_a$ genügen der *Drehimpulsalgebra*.

Klar, der Bahndrehimpuls (**??**) ist ein Drehimpuls. Aber auch die drei Matrizen (6.8) oder gar

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{6.10}$$

genügen der Drehimpulsalgebra (Nachrechnen!).

Von unschätzbarem Wert ist der

Satz: Sei $\hat{\vec{J}}$ Drehimpulsoperator. Dann kommutieren die kartesischen Komponenten $\hat{J}_i$, $i = x, y, z$ mit der Quadratlänge $\hat{\vec{J}}^2 := \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$,

$$\left[\hat{J}_i, \hat{\vec{J}}^2\right] = 0 \qquad i = x, y, z\,. \tag{6.11}$$

Später werde die Komponenten des Drehimpulses mit den Generatoren der Drehgruppe identifiziert. In diesem Zusammenhang sagt man $\hat{\vec{J}}^2$ sein ein *Casimiroperator* der Drehgruppe.

Die Quadratlänge ist ein hermitescher Operator, obendrein nicht-negativ: für alle ψ ist $\langle\psi, \hat{J}_i^2\psi\rangle = \|\hat{J}_i\psi\|^2 \geq 0$, und daher $\langle\psi, \hat{\vec{J}}^2\psi\rangle = \sum_{i=x,y,z}\langle\psi\hat{J}_i^2\psi\rangle \geq 0$. Seine Eigenwerte lassen sich daher parametrisieren $\hbar^2 j(j+1)$ mit $j \geq 0$ dimensionslos.

Ruft man sich nun den Satz über kompatibel Observable in Erinnerung, kommt man zum Schluss: Der Casimiroperator $\hat{\vec{J}}^2$ und irgendeine kartesische Komponente $\hat{J}_a = \vec{e}_a \cdot \hat{\vec{J}}$, üblicherweise die z-Komponente, haben gemeinsame Eigenvektoren (sind gemeinsam scharf messbar). Das gemeinsame Eigenwertproblem

$$\hat{\vec{J}}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle\,, \tag{6.12}$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle \tag{6.13}$$

für rellwertige j und m ist wohldefiniert. Es bleibt, den Wertebereich der j und m zu bestimmen.

Führen wir sog *Leiteropertaoren* ein,

$$\hat{J}_\pm := \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \tag{6.14}$$

übersetzen sich die Drehimpulsalgebra

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm\right] = \pm\hbar\hat{J}_\pm\,, \tag{6.15}$$

$$\left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] = 2\hbar\hat{J}_z\,, \tag{6.16}$$

$$\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_\pm\right] = \left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z\right] = 0\,. \tag{6.17}$$

Außerdem die nützlichen Beziehungen

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar)\,, \tag{6.18}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{\vec{J}}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar)\,. \tag{6.19}$$

- Wegen $\left[\hat{J}_\mp\hat{J}_\pm, \hat{\vec{J}}^2\right] = 0$ und $\left[\hat{J}_\pm\hat{J}_\mp, \hat{\vec{J}}^2\right] = 0$ sind die $|jm\rangle$ auch Eigenvektoren von $\hat{J}_\pm\hat{J}_\mp$. Einerseits, unter Zuhilfenahme von ()

  $$\hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle = \hbar^2[j(j+1) - m(m+1)]|jm\rangle = \hbar^2(j-m)(j+m+1)|jm\rangle \tag{6.20}$$

  $$\hat{J}_+\hat{J}_-|jm\rangle = \hbar^2[j(j+1) - m(m-1)]|jm\rangle = \hbar^2(j+m)(j-m+1)|jm\rangle \tag{6.21}$$

  Andererseits $\langle jm|\hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle = \|\hat{J}_+|jm\rangle\|^2 \geq 0$ bzw $\langle jm|\hat{J}_+\hat{J}_-|jm\rangle = \|\hat{J}_-|jm\rangle\|^2 \geq 0$. Daher $(j-m)(j+m+1) \geq 0$ bzw $(j+m)(j-m+1)$ und also $-j \leq m \leq j$.

- Mit $|jm\rangle$ ist auch $\hat{J}_\pm|jm\rangle$ Eigenvektor von $\hat{\vec{J}}^2$ bzw $\hat{J}_z$, und zwar zu Eigenwerten $\hbar^2 j(j+1)$ bzw $\hbar(m \pm 1)$. Aus () folgt nämlich $\hat{\vec{J}}^2\hat{J}_\pm|jm\rangle = \hat{J}_\pm\hat{\vec{J}}^2|jm\rangle = \hbar j(j+1)|jm\rangle$, und aus () $\hat{J}_z\hat{J}_\pm|jm\rangle = \hat{J}_\pm\hat{J}_z|jm\rangle \pm \hbar\hat{J}_\pm|jm\rangle = \hbar(m\pm1)\hat{J}_\pm|jm\rangle$.

- Mehrfaches Anwenden dieses Arguments führt auf $\hat{J}_z\hat{J}_\pm^k|jm\rangle = \hbar(m\pm k)\hat{J}_\pm^k|jm\rangle$. Beide Folgen müssen, damit die Eigenwerte von $(m \pm k)$ nicht in Konflikt mit () geraten, nach endlich vielen Schritten abbrechen. Insbesondere muss es, für festes j einen minimalen und einen maximalen m-Wert geben, für die jeweils $\hat{J}_+|jm_{\max}\rangle = 0$ bzw $\hat{J}_-|jm_{\min}\rangle = 0$. Multiplkiation mit $\hat{J}_-$ bzw $\hat{J}_+$ und Vergleich mit () zeigt $m_{\min} = -j$ bzw $m_{\max} = j$. Da mit m von $m_{\min}$ nach $m_{\max}$ in ganzzahligen Schritten, liegen damit auch die erlaubten Werte von j fest, $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$.

Wir fassen unser Ergebnis zusammen

Satz: Das Eigenwertproblem der Drehimpulsalgebra wird gelöst

$$\hat{\vec{J}}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle\,, \qquad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots \tag{6.22}$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle\,, \qquad m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j\,. \tag{6.23}$$

Die $|jm\rangle$ spannen, für festes j, einen $2j+1$ dimensionalen Vektorraum auf, bezeichnet $\mathcal{D}_j$. Orthogonalität und Vollständigkeit lesen sich, für festes j,

$$\langle jm|jm'\rangle = \delta_{mm'}\,, \qquad \sum_{m=-j}^{j} |jm\rangle\langle jm| = \hat{1}_{\mathcal{D}_j} \tag{6.24}$$

Der Vektorraum $\mathcal{D}_j$ ist unter der Wirkung der Operatoren $\hat{J}_a$ invariant,

$$\hat{J}_\pm|jm\rangle = \hbar\sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)}|j, m \pm 1\rangle\,. \tag{6.25}$$

Ausserdem ist $\mathcal{D}_j$ irreduzebel: es gibt in ihm keinen echten Unterraum, der unter der Wirkung der $\vec{J}_a$ invariant bliebe.

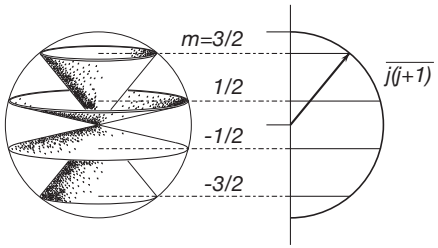


Abb 6.1 *Vektormodell des quantenmechanischen Drehimpulses am Beispiel $j = 3/2$.*

Offensichtlich sind grundsätzlich sowohl ganzzahlige als auch halbzahlige Werte für die Drehimpulsquantenzahl erlaubt. Für den Bahndrehimpuls, also die Darstellung im $\mathcal{L}^2(S^2, d\Omega)$, kommen wegen der Forderung nach stetiger Differenzierbarkeit über der Kugeloberfläche aber nur ganzzahlige Werte $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ in Frage. Für die Eigenvektoren notiert man $|lm\rangle$, $l = 0, 1, \ldots$ und $m = -l, -l+1, \ldots, l$. In Kugelkoordinaten, $\langle\vartheta, \varphi|lm\rangle = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$.

6.3 Bahndrehimpuls in Kugelkoordinaten

Der Drehimpuls kommt insbesondere bei zentralsymmetrischen Problemen zum Einsatz, und da empfehlen sich bekanntlich Kugelkoordinaten,

$$x = r\cos\varphi\sin\vartheta\,, \qquad y = r\sin\varphi\sin\vartheta\,, \qquad z = r\cos\vartheta\,. \tag{6.26}$$

In solchen Koordinaten

$$\vec{x} = r\vec{e}_r \tag{6.27}$$

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \vec{e}_\varphi\frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\,, \tag{6.28}$$

$$\Delta = \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\right]^2 + \frac{1}{r^2}\underbrace{\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]}_{:=\Delta_{S^2}}\,, \tag{6.29}$$

womit die kartesischen Komponenten von $\hat{\vec{\ell}}$ leicht bestimmt werden können,

$$\hat{\ell}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \cot\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\,, \tag{6.30}$$

$$\hat{\ell}_y = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \cot\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\,, \tag{6.31}$$

$$\hat{\ell}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\,, \tag{6.32}$$

Für die Quadratlänge findet man nach ein wenig Fummelei

$$\hat{\vec{\ell}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\,, \tag{6.33}$$

kurz $\hat{\vec{\ell}}^2 = -\hbar^2 \Delta_{S^2}$, mit Δ_{S^2} der in (6.29) definierte Laplace-Operator auf der Oberfläche der Einheitskugel.

Zugegebenermaßen ziemlich kompliziert .... Wichtig ist hier zunächst die Erkenntnis, dass die $\hat{\ell}_i$ unabängig vom Abstand r: Sie wirken auf Funktionen $f(\vartheta, \varphi)$, also Funktionen, die auf der Oberfläche der (Einheits-)Kugel S^2 definiert sind. Im Hinblick auf den Hilbertraumaspekt der Quantenmechanik sollten diese Funktionen zumindest quadratintegrabel sein. Als Hilbertraum dient also

$$\mathcal{L}^2(S^2, d\Omega) := \{f : S^2 \to \mathbb{C} | \int |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega < \infty\} \tag{6.34}$$

wobei das Skalarprodukt definitionsgemäß

$$\langle f, g \rangle = \int_{S^2} f^*(\varphi, \vartheta) g(\varphi, \vartheta) d\Omega \,. \tag{6.35}$$

worin $d\Omega$ das differentielle Maß eines infinitesimalen Flächenelements der Einheitskugel

$$d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi \,, \tag{6.36}$$

und $\int_{S^2} d\Omega = \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$.

Die z-Komponente $\hat{\ell}_z$ ist selbstadjungiert für Funktionen f die auf $[0, 2\pi]$ stetig differenzierbar, und sich insbesondere stetig periodisch fortsetzen lassen, $f(\vartheta, \varphi + 2\pi) = f(\vartheta, \varphi)$. Da die z-Richtung durch nichts (als Bequemlichkeit) ausgezeichnet, trifft das Argument auf jede beliebige Richtung zu. Der Operator $\hat{\vec{\ell}}^2$, andererseits, involviert zweifache Ableitungen – alles berücksichtigt: Der Bahndrehimpuls und sein Quadrat sind selbstadjungiert für zweimal stetig differenzierbare periodische quadratintegrable Funktionen auf der Kugeloberfläche.

Gemäß Satz über kompatible Observable können die Quadratlänge und irgendeine kartesische Komponente von $\hat{\vec{\ell}}$, üblicherweise die z-Komponente, gemeinsam diagonalisiert werden. Nennen wir die gesuchten Eigenfunktionen $Y(\vartheta, \varphi)$, und paramtrisieren die Eigenwerte von $\hat{\vec{l}}^2$ gemß̈ $\lambda = \hbar^2 \ell(\ell+1)$ mit ℓ reell (wegen Selbstadjungiertheit von $\hat{\vec{\ell}}^2$) und $\ell \geq 0$ (wegen nicht-negativität von $\hat{\vec{\ell}}^2$), lautet das Eigenwertproblem (EWP) $\hat{\vec{\ell}}^2 Y = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y$, ausgeschrieben in voller Schönheit[1]

$$-\left(\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) Y(\vartheta,\varphi) = \ell(\ell+1) Y(\vartheta,\varphi) \tag{6.37}$$

und $\hat{\ell}_z Y = \hbar m Y$, mit m reell (da $\hat{l}_z$ selbstadjungiert) ausgeschrieben

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} Y(\vartheta,\varphi) = imY(\vartheta,\varphi)\,. \tag{6.38}$$

Die Eigenfunktionen von $\hat{\ell}_z$ sind schnell gefunden – es sind dies die 2π-periodischen Funktionen $\propto e^{im\varphi}$, also $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$. Für die Konstruktion der Y legt das einen Separationsansatz nahe,

$$Y(\vartheta,\varphi) = e^{im\varphi}\theta(\vartheta)\,. \tag{6.39}$$

Mit der Variablentransformation $\xi := \cos\vartheta$ und der Bezeichung $u(\xi) := \theta(\vartheta(\xi))$ erscheint das EWP (6.37) in Form der *Legendre'schen Differentialgleichung*,

$$(1-z^2)u'' - 2zu' + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-z^2}\right) u = 0\,, \tag{6.40}$$

[1] Wie sich herausstellen wird ist ℓ ganzzahlig $\ell = 0, 1, 2, \ldots$; für festes ℓ heißt jede Lösung von (6.37), zweimal stetig diff'bar auf der 2-Sphäre S^2, Kugelflächenfunktion ℓ-ten Grades. Weiterhin wird sich herasusstellen, dass jede Kugelflächenfunktion ℓ-ten Grades durch Linearkombination von $2\ell+1$ Basisfunktionen $Y_{\ell m}$, $m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell$ dargestellt werden kann.

die wir gleich mal im komplexen formuliert haben, $z = \xi + i\eta$.

Die Legendre'sche DGL ist eine DGL vom Riemann'schen Typ[2] mit isolierten Singularitäten bei $z = \pm 1$ und $z = \infty$ (via Variablentrafo $z \mapsto \frac{1}{z}$).

Zu lösen ist diese DGL (6.40) auf dem Intervall $[-1, 1]$, wobei u an den Intervallgrenzen wegen der geforderten Selbstadjungiertheit von $\hat{\vec{\ell}}^2$ endlich und insbesondere zweimal stetig differenzierbar.

Schaut man sich die Legendre'sche DGL mit $m = 0$ einmal genauer an, stellt man fest, dass für u ein Polynom vom Grad k, die linke Seite wiederum ein Polynom vom Grad k ergibt – der Grad wird nicht erhöht, man "bleibt unter sich". Für $m = 0$ naheliegend ist daher ein Potenzreihenansatz

$$u(z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \tag{6.41}$$

Mit diesem Ansatz liest sich Gl .(6.40) mit $m = 0$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+1)(k+2)a_{k+2} - [k(k+1) - \ell(\ell+1)]a_k\}\, z^n = 0\,. \tag{6.42}$$

Da die z^n linear unabhängige Funktionen, muss jeder Term der Summe Null ergeben: die Koeffizienten a_k genügen einer Rekursion

$$a_{k+2} = -\frac{(\ell - k)(\ell + k + 1)}{(k+1)(k+2)} a_k\,. \tag{6.43}$$

Offensichtlich $\lim_{k\to\infty} a_{k+2}/a_k = 1$. Für ℓ nicht ganzzahlig konvergiert die Reihe (6.41) zwar in der Einheitsscheibe $|z| < 1$, nicht jedoch auf dem Einheitskreis $|z| = 1$,

[2] Weil die DGL (nicht unbedingt die Lösungen!) an den Intervallenden Singularitäten aufweist ist das EWP nicht vom Typ Sturm-Liouville

insbesondere nicht an den Intervallenden $z = \pm 1$. Eine Lösung die bei $z = \pm 1$ singulär ist, ist aber nach Voraussetzung nicht akzeptabel. Vermieden werden kann die Singularität nur wenn die unendliche Reihe abbricht, wenn also ℓ quantisiert $\ell = 0, 1, 2, \ldots$. Die so bestimmten Funktionen $u_\ell^{m=0}(z)$, eindeutig bis auf Normierung, sind Polynome vom Grad ℓ. Wird die Normierung gewählt $u_\ell^{m=0}(1) = 1$, sind das die *Legendrepolynome*, bezeichnet $P_\ell(z)$.

Schaut man sich nun die Legendre'sche Gleichung mit $m \neq 0$ an, stellt man fest, dass notwendigerweise $\lim_{z\to\pm 1} u = 0$ um der Forderung "u bei den Intervallenden $z = \pm 1$ nicht singulär!" gerecht zu werden. Um herauszufinden was bei, sagen wir, $z = 1$ los ist, schauen wir uns die DGL bei $z \approx 1$ an, $2(1-z)u'' - 2u' - \frac{m^2}{2(1-z)} u \approx 0$. Benutzen wir hier den Ansatz $u \approx (1-z)^\sigma$ mit einer zunächst unbestimmten Potenz $\sigma > 0$ finden wir zunächst $[2\sigma(\sigma-1) + 2\sigma - m^2/2]\,(1-z)^{\sigma-1} \approx 0$, was mit der Wahl $4\sigma^2 = m^2$ bzw $\sigma = +|m|/2$ offensichtlich erfüllt ist.[3]

Die "Asymptotologie" legt den Ansatz nahe (o.B.d.A $m \geq 0$)

$$u(z) = (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \underbrace{\sum_{k=0}^{\infty} b_k z^k}_{:=\tilde{u}(z)} \tag{6.44}$$

also $u = (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \tilde{u}(z)$ mit $\tilde{u}$ ganze Funktion. Die Legendre'sche DGL (6.40) wird zur DGL für die Funktion $\tilde{u}$,

$$\underbrace{(1-z^2)\tilde{u}'' - 2(m+1)z\tilde{u}' + [\ell(\ell+1) - m(m+1)]\,\tilde{u}}_{:=L_\ell^m \tilde{u}} = 0\,. \tag{6.45}$$

[3] Von den beiden Möglichkeiten $\sigma = \pm|m|/2$ kommt hier nur $\sigma = |m|/2$ in Frage um eine Singularität bei $z = 1$ zu vermeiden.

bzw Rekursion für die Koeffizienten b_n,

$$b_{k+2} = -\frac{\ell(\ell+1) - (m+k)(m+k+1)}{(k+1)(k+2)} b_k \,. \tag{6.46}$$

Im Falle einer unendlichen Reihe ist Konvergenz nun innerhalb der Einheitsscheibe $|z| < 1$ garantiert mit Singularität für $z \to \pm 1$. Um eine Lösung zu erhalten, die auch bei $z = \pm 1$ regulär ist, muss die Reihe abbrechen, also ℓ weiterhin nicht-negativ ganzzahlig mit $\ell \geq m$. Entsprechende Lösung $\tilde{u}_\ell^m$, eindeutig bis auf Normierung, ist Polynome vom Grad $\ell - m$. Wir kennen das Polynom sogar schon – es ist einfach die m-te Ableitung des ℓ-ten Legendre-Polynoms: einfaches Ableiten der Gleichung $L_\ell^0 P_\ell = 0$ gibt nämlich $L_\ell^1 P_\ell' = 0$, und das ganze m-mal gemacht liefert $L_\ell^m P_\ell^{(m)} = 0$ wie versprochen.

Damit also Lösungen von (**??**),

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dz}\right)^m P_l(z) \,. \qquad 0 \leq m \leq \ell \,, \tag{6.47}$$

genannt *zugeordnete Legendrefunktionen*.

Auch die zugeordneten Legendrefunktionen weisen eine Reihe von interessanten Eigenschaften auf. Beispielsweise sind sie für festes m orthogonal

$$\int_{-1}^{1} P_\ell^m(\xi) P_{\ell'}^m(\xi) d\xi = \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \frac{1}{1+\frac{\ell}{2}} \delta_{\ell\ell'} \,. \tag{6.48}$$

Wietere Eigenschaften, insbesondere Rekursionsformeln, werden in den Übungen erarbeitet.

Mit der Lösung der Legendreschen DGL ist nun aber auch das gemeinsame EWP von $\hat{\vec{\ell}}^2$ und $\hat{\ell}_z$ gelöst:

Satz Das Eigenwertproblem von $\hat{\vec{\ell}}^2$, $\hat{\ell}_z$ hat die Lösung

$$\hat{\vec{\ell}}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}\,, \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots\,, \tag{6.49}$$

$$\hat{\ell}_z Y_{\ell m} = \hbar m Y_{\ell m}\,, \qquad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm\ell\,, \tag{6.50}$$

wobei $Y_{\ell m} \equiv Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ *Kugelflächenfunktionen*

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} e^{im\varphi} P_\ell^{|m|}(\cos\vartheta) \tag{6.51}$$

mit P_ℓ^m zugeordnete Legendrefunktion (6.47).

Die $Y_{\ell m}$ sind orthonormal

$$\langle \ell m | \ell m' \rangle := \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d\cos(\vartheta) Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}\,. \tag{6.52}$$

und vollständig

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\varphi, \vartheta) Y_{\ell m}^*(\varphi', \vartheta') = \frac{1}{\sin\vartheta'} \delta(\varphi - \varphi') \delta(\vartheta - \vartheta') \tag{6.53}$$

Die Vollständigkeit bedeutet insbesondere dass für jede Funktion $f \in \mathcal{L}_2(S^2, d\Omega)$ im quadratischen Mittel

$$f(\varphi, \vartheta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \tilde{f}_{\ell m} Y_{\ell m}(\varphi, \vartheta)\,, \qquad \tilde{f}_{\ell m} = \int_{S^2} Y_{\ell m}^* f \, d\Omega \tag{6.54}$$

Ist f zweimal stetig differenzierbar, so ist die Konvergenz hier sogar absolut und gleichmäßig. In jedem Fall $\sum_{\ell m} |\tilde{f}_{\ell m}|^2 = \langle f | f \rangle = \|f\|^2$ (Parseval'sche Gleichung), Ausdruck der *Vollständigkeit* der $Y_{\ell m}$.

QuZahl ℓ	QuZahl m	$Y_{\ell m}$	Spektr.
$\ell = 0$	$m = 0$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	s-Zustand
$\ell = 1$	$m = 0$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$	p-Zustände
	$m = \pm 1$	$Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$	
$\ell = 2$	$m = 0$	$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\vartheta - 1\right)$	d-Zustände
	$m = \pm 1$	$Y_{2,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$	
	$m = \pm 2$	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	

Für festes ℓ bilden die $2\ell + 1$ Funktionen $Y_{\ell m}$ eine Orthonormalbasis für die Kugelflächenfunktionen ℓ-ten Grades: offensichtlioch ist der Hilbertraum der Kugelflächenfunktionen ℓ-ten Grades, bezeichnet $\mathcal{H}_\ell$, ein $(2\ell + 1)$-dimensionaler Raum.

6.4 Ergänzung: Legendre-Polynome und zugeordnete Legendrefunktionen

`[Dieses Segment muss noch ausgebaut werden]`

Ein Legendrepolynom $P_\ell(z)$ ist ein Polynom ℓ-ter Ordnung, $P_\ell(z) = \sum_{k=0}^{\ell} a_k z^k$, dessen Koeffizienten rekursiv definiert sind,

$$a_{k+2} = -\frac{(\ell - k)(\ell + k + 1)}{(k + 1)(k + 2)} a_k \,. \tag{6.55}$$

und dessen Funktionswert an der Stelle $z = 1$ vereinbarungsgemäß

$$P_\ell(1) = 1\,. \tag{6.56}$$

Aus der Vorlesung wissen Sie schon, dass P_ℓ der Legendreschen Differentialgleichung genügt,

$$(1 - z^2)P_\ell''(z) - 2zP_\ell'(z) + \ell(\ell+1)P_\ell(z) = 0\,. \tag{6.57}$$

Mit Hilfe der Koeffizientenrekursion (6.55) können die Legendre-Polynome, zumindest für kleine ℓ, leicht angegeben werden:

$$P_0(z) = 1\,, \qquad P_1(z) = z\,, \tag{6.58}$$

$$P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1)\,, \qquad P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z)\,, \tag{6.59}$$

$$P_4(z) = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3)\,, \qquad P_5(z) = \frac{1}{8}(63z^5 - 70z^3 + 15z)\,. \tag{6.60}$$

Für allgemeine Überlegungen von hervorragender Bedeutung sind eine Rodriguez-Darstellung und eine Integraldarstellung mit einem sog *Schlaefli-Integral*,

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{d^\ell}{dz^\ell}(z^2-1)^\ell \tag{6.61}$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{(\zeta^2-1)^\ell}{2^\ell(\zeta - z)^{\ell+1}}d\zeta\,. \tag{6.62}$$

Um die Formel von Rodriguez zu beweisen erinnert man sich zunächt an die Identität $(z^2-1)^\ell = \sum_{k=0}^{\ell}\binom{\ell}{k}(-1)^{\ell-k}z^{2k}$, differenziert ℓ-mal, und weist nach, dass die Koeffizienten von $\frac{1}{2^\ell \ell!}\frac{d^\ell}{dz^\ell}(z^2-1)\ell = \frac{1}{2^\ell \ell!}\sum_{k=0}^{\ell}\binom{\ell}{k}(-1)^{\ell-k}(2k)(2k-1)\cdots(2k-\ell+1)z^{2k-\ell}$ die Koeffizientenrekursion (6.55) erfüllen. Der Nachweis der korrekten

Normierung, $\frac{d^\ell}{dz^\ell}(z^2-1)^\ell\Big|_{z=1} = 2^\ell \ell!$, erfolgt durch Anwenden der Leibnitz-Formel $(fg)^{(\ell)} = \sum_{k=0}^{\ell} \binom{\ell}{k} f^{(k)} g^{(\ell-k)}$, angewendet auf $f = (z-1)^\ell$ und $g = (z+1)^\ell$. Zum Beweis der Integraldarstellung (6.62) erinnert man sich an Cauchys Integralformel $f(z) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{f(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta$, setzt hier $f(z) = (z^2-1)^\ell$, erhält $(z^2-1)^\ell = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{(\zeta^2-1)^\ell}{\zeta - z} d\zeta$, differenziert ℓ mal nach z, multipliziert mit $1/(2^\ell \ell!)$, und fertig ist die Laube.

Auch nicht zu verachten ist die Erzeugende

$$g(\zeta, z) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\zeta z + \zeta^2}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell(z)\zeta^\ell\,, \qquad |\zeta| < 1\,. \tag{6.63}$$

und die damit verbundene Integraldarstellung

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1}{(1 - 2\zeta z + \zeta^2)^{1/2} z^{\ell+1}} d\zeta\,. \tag{6.64}$$

Die Funktione $g(\zeta, z)$ ist eng verknüpft mit dem Coulmboptential einer Punktladung am Ort $\vec{r}$, $\Phi(\vec{x}, \vec{r}) \propto \frac{e}{|\vec{x} - \vec{r}|} = \frac{e}{\sqrt{\vec{r}^2 - 2\vec{r}\cdot\vec{x} + \vec{x}^2}}$. Mit den Abkürzungen $r_> := \max(|\vec{r}|, |\vec{x}|)$, $r_< := \min(|\vec{r}|, |\vec{x}|)$ und $u := \cos[\angle(\vec{r}, \vec{x})]$ ist $\Phi = \frac{e}{r_>} g(r_</r_>, u)$.

Der Beweis dieser Identität wird geführt indem man die Funktion $g(\zeta, z)$ in einer Taylorreihe in den Variablen z und ζ entwickelt, Terme zur gleichen Potenz von ζ zusammenfasst und mit der Reihendarstellung () vergleicht. Alternativ erinnert man sich zunächst, dass mit Hilfe des Legendreschen Differentialoperator $D := \frac{d}{dz}(z^2-1)\frac{d}{dz}$ die Legendresche DGL in der Form $Dy = \ell(\ell+1)y$ geschrieben werden kann, überzeugt sich sodann $Dg(\eta, z) - \zeta \frac{d^2}{d\zeta^2}\zeta g(\zeta, z) = 0$, in der Reihendarstellung also $\sum [D - \ell(\ell+1)] P_\ell \zeta^\ell = 0$ was nur möglich falls P_ℓ Lösung der Legendreschen DGL.

Durch Lösung der Koeffizienten-Rekursion (6.55) lassen sich auf- und absteigende

Reihendarstellungen angeben

$$P_\ell(z) = \begin{cases} \sum & \ell = 0, 2, 4, \ldots \\ \sum & \ell = 1, 3, 5, \ldots \end{cases} \tag{6.65}$$

$$= \sum_{k=0}^{[\ell]} (-1)^k \frac{(2\ell - 2k)!}{2^n k!(n-k)!} \frac{z^{\ell-2k}}{(\ell - 2k)!}\,, \tag{6.66}$$

wobei $[\ell/2] = \ell/2$ für ℓ gerade, und $[\ell/2] = (\ell - 1)/2$ für ℓ ungerade.

Die Legendre-Polynome genügen einer Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-1}^{1} P_\ell(x) P_{\ell'}(x) dx = \frac{1}{\ell + \frac{1}{2}} \delta_{\ell\ell'} \tag{6.67}$$

und bilden ein vollständiges Funktionensystem auf dem Intervall $[-1, 1]$. Orthogonalität und Vollstandigkeit gründen auf der Selbstadjungiertheit der Legendreschen DGL. Den Wert des Normierungsintegrals berechnet man via quadrieren Erzeugende, integrieren, auf rechter Seite Orthogonalität der P_ℓ beachten, Integral auf linker Seite nach ζ entwickeln, Potenzvergleich mit recher Seite.

Legendre-Polynome genügen einer Vielzahl von Rekursions- und Differential-Formeln

$$P'_{n+1} - P'_{n-1} - (2n+1)P_n = 0\,, \tag{6.68}$$

$$(n+1)P_{n+1} - (2n+1)zP_n + nP_{n-1} = 0\,, \tag{6.69}$$

$$P'_{n+1} - zP'_n - (n+1)P_n = 0\,, \tag{6.70}$$

$$(z^2 - 1)P'_n - nzP_n + nP_{n-1}\,. \tag{6.71}$$

Für die Quantenmechanik von hervorragender Bedeutung die sog *zugeordenten Legendre-Funktionen*,

$$P_\ell^m(z) := (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z)\,. \tag{6.72}$$

Die zugeordneten Legendre-Funktionen genügen der zugeordneten Legendreschen Differentialgleichung

$$(1-z^2)P_\ell^{m\prime\prime} - 2zP_\ell^{m\prime} + \left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-z^2}\right) P_\ell^m = 0\,. \tag{6.73}$$

Für festes m bilden die P_ℓ^m ein orthogonales Funktionensystem über dem Intervall $[-1,1]$,

$$\int_{-1}^{1} P_\ell^m(x) P_{\ell'}^m(x)dx = \frac{2}{2\ell+1}\frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}\delta_{\ell\ell'} \tag{6.74}$$

 ©Martin Wilkens

Kapitel 7

Das Coulombproblem

Wir betrachten ein Elektron das im Coulombfeld eines positiv geladenen Kern gefangen ist. Später werden wir das ganze noch durch den Spin des Elektrons würzen, vorläufig betrachten wir ein spinloses Elektron. Formal gleicht unser Problem damit dem Keplerproblem.

Mit dem Kraftzentrum im Ursprung lautet die stationäre Schrödingergleichung in kartesischen Koordinaten (Ortsdarstellung)

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}\right\}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)\,, \tag{7.1}$$

worin Δ der Laplace'sche Differentialoperator, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ und $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$.

Wir zerlegen die kinetische Energie $\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ in eine Radial- und einen Zentrifugalanteil. Der Bahndrehimpuls $\vec{\ell} = \vec{r}\times\vec{p}$ quadriert $\vec{\ell}^2 = \vec{r}^2\vec{p}^2 - (\vec{r}\cdot\vec{p})^2$, ergo

$\vec{p}^2 = p_r^2 + \vec{\ell}^2/r^2$ worin $p_r = \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{p}$ der Radialimpuls. Quantenmechanisch ist hier zwar die Nichtvertauschbarkeit von Ort und Impuls zu beachten, das Resultat liest sich aber wie in der klassichen Mechanik

$$\hat{\vec{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{\vec{\ell}}^2}{r^2} \,. \tag{7.2}$$

Nur der *Radialimpuls* $\hat{p}_r$ ist nicht, wie man naiv erwarten würde $\propto \frac{\partial}{\partial r}$, sondern

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \,. \tag{7.3}$$

Er genügt einer Vertauschungsrelation

$$[r, \hat{p}_r] = i\hbar \tag{7.4}$$

und ist selbstadjungiert auf $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}_+, r^2 dr)$.

Die stationäre Schrödingergleichung (7.1) liest sich nun

$$\left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{\vec{\ell}}^2}{2mr^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right\} \psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi) \,, \tag{7.5}$$

mit $\hat{p}_r$ und $\hat{\vec{\ell}}^2$ die in Gl. (7.3) und (**??**) verabredeten Differentialoperatoren.

7.1 Skalenhierarchie

Vorbereitend verschafft man sich Klarheit über die zu erwartenden Längen- und Energieskalen. Im Grundzustand ist sicherlich $\langle e^2/(4\pi\epsilon_0 r) \rangle = e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$ mit einer

noch zu bestimmenden Längenskala a, die ein Maß für die Lokalisierung der Grundzustandswellenfunktion vermittelt ("Größe" des Atoms), $\delta^2 q \approx a^2$. Aufgrund der Isotropie des Problems, $\langle \hat{\vec{p}} \rangle = 0$, darf die quadratische Impulsunschärfe mit dem Erwartungswert von $\hat{\vec{p}}^2$ identifiziert werden, $\delta^2 p = \langle \hat{\vec{p}}^2 \rangle$. Gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation $\langle \hat{\vec{p}}^2 \rangle \geq \hbar^2/a^2$, d.h. die Grundzustandsenergie $E(a) \equiv \langle \hat{H} \rangle$ genügt der Ungleichung $E(a) \geq \hbar^2/(2ma^2) - e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$. Die Funktion $E(a)$ nimmt für $a = a_0$ bei einem Wert $E_{\min} \equiv E(a_0)$ ihr Minimum an,

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} \qquad \text{Bohr'scher Radius} \tag{7.6}$$

$$E_{\min} = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \qquad \text{Rydberg} \tag{7.7}$$

mit Werten $a_0 \approx 0.5$Angstrom und $E_{\min} \approx -13.6$eV. Wie sich gleich herausstellen wird, stimmt $E_{\min}$ mit dem exakten Wert der Grundzustandsenergie überein.

Der Bohr'schr Radius und das Rydberg vermitteln die typischen Längen- und Energieskalen der Atomphysik. Sie sind bestimmt durch (i) den Wert der Planck'schen Konstante $\hbar$, den Wert der Elektronenmasse m, und (iii) den Wert der Elementarladung e.

Mit dem elektromagnetischen Feld betritt im Wasserstoffproblem ein wichtiger Spieler die Bühne: die spezielle Relativitätstheorie mit ihrer fundamentalen Naturkonstanten, der Lichtgeschwindigkeit c. Diese Theorie (besser: Theorienrahmen) spendiert eine Impulsskala – den Comptonimpuls $p_{\mathrm{C}} = mc$ – und eine Energieskala – die Ruheenergie $E = mc^2$. Die Ruheenergie spendiert eine Längenskala r_{cl} – den klassischen Elektronenradius – der sich aus $mc^2 = e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{\mathrm{cl}})$ berechnet. Der Comptonimpuls definiert im Kontext der Quantenmechanik eine Längenskala $\lambda\!\!\!^{-}_{\mathrm{C}}$ – die (reduzierte) Comptonwellenlänge – die sich aus $p_{\mathrm{C}} = \hbar/\lambda\!\!\!^{-}_{\mathrm{C}}$ berechnet. Das Rydberg liefert schließlich eine Längenskala $\lambda\!\!\!^{-}_{\mathrm{opt}}$ – die optische Wellenlänge – die sich aus

$|E_{\text{min}}| = \hbar\omega_{\text{opt}}$ mit $\omega_{\text{opt}} = ck_{\text{opt}}$, $k_{\text{opt}} = \lambda\!\!\!^{-}_{\text{opt}}{}^{-1}$ berechnet:

$$r_{\text{cl}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{e^2}{mc^2}\,, \qquad \text{KLASSISCHER ELEKTRONENRADIUS} \tag{7.8}$$

$$\lambda\!\!\!^{-}_{\text{C}} = \frac{\hbar}{mc}\,, \qquad \text{REDUZIERTE COMPTONWELLENLÄNGE} \tag{7.9}$$

$$\lambda\!\!\!^{-}_{\text{opt}} = (4\pi\epsilon_0)^2\,\frac{\hbar^3 c}{me^4}\,, \qquad \text{REDUZIERTE OPTISCHE WELLENLÄNGE}\,. \tag{7.10}$$

Mit der Verabredung der wichtigen

$$\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \qquad \text{FEINSTRUKTURKONSTANTE} \tag{7.11}$$

liest sich die Skalenhierarchie der Quantenelektrodynamik

$$r_{\text{cl}} = \alpha\lambda\!\!\!^{-}_{\text{C}} = \alpha^2 a_0 = \alpha^3\lambda\!\!\!^{-}_{\text{opt}}\,, \tag{7.12}$$

was man sich sicherlich leichter merken kann als die oben aufgeführten Formeln.

Angesichts $E_{\text{min}} = -\alpha^2(mc^2/2)$ ist die Grundzustandsenergie von Wassertstoff nur ein zehntausendstel der Ruheenergie des Elektrons. Gut so, die nicht-relativistische Quantenmechanik verstrickt sich nicht in Widersprüche. Paarerzeugung und andere relativistischen Effekte auf der Energieskala mc^2 können hier getrost vernachlässigt werden.

7.2 Differentialgleichung

Die Zerlegung in den Radial- und Zentrifugalanteil legt eine Separation in Kugelkoordinaten nahe. Mit dem speziellen Produkt-Ansatz

$$\psi = R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,, \tag{7.13}$$

worin Y_{lm} Eigenfunktion von $\hat{\vec{\ell}}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$, liest sich die stationäre Schrödingergleichung (7.5)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{e^2}{r}\right] R(r) = ER(r)\,, \qquad \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1\,, \tag{7.14}$$

wobei das Normierungsintegral daran erinnert, dass hier nach gebundenen Zuständen gefragt ist.

Zur weiteren Analyse verschafft man sich zunächst einen Überblick über das asymptotische Verhalten bei kleinen und bei großen r und führt angemessene Längen- und Energieskalen ein:

- Das asymptotische Verhalten für $r \to \infty$ liest man aus (7.14) unter Vernachlässigung der einfachen Ableitung, des Zentrifugal- und Coulombpotentials ab,
$$r \to \infty: \quad R \propto e^{-\sqrt{-2mE/\hbar^2}\,r}\,. \tag{7.15}$$

- Das asymptotische Verhalten für $r \to 0$ wird von der Zentrifugalbarriere bestimmt. Man erwartet $R \propto r^\alpha$ mit einem zunächst unbestimmten Exponenten α. Unter Vernachlässigung des Coulombpotentials und des Terms ER, die beide gegenüber der Zentrifugalbarriere klein sein, ergibt (7.14) eine Bestimmungsgleichung $-\alpha(\alpha+1) + \ell(\ell+1) = 0$. Von den Lösungen $\alpha = \ell$ und $\alpha = -\ell - 1$ ist letztere nicht akzeptabel da $R(r \to 0)$ endlich bleiben muß. Verbleibt also
$$r \to 0: \quad R(r) \sim r^\ell\,. \tag{7.16}$$

Schließlich empfiehlt sich eine intelligente Skalierung – schließlich will man bei der Lösung von (7.14) nicht die meiste Zeit mit dem Ausschreiben der Konstanten ver-

plempern. Mit einem Auge auf die in (7.15) offenbarte Längenskala wird die unabhängige Variable "Abstand" skaliert

$$r \mapsto x := \kappa r\,, \qquad \kappa := \sqrt{-\frac{8mE}{\hbar^2}}\,, \tag{7.17}$$

und die abhängige Variable "Radialfunktion" wird transformiert

$$R(r) \mapsto F(x) := \kappa^{-3/2} R(x/\kappa)\,, \qquad \int_0^\infty x^2 dx |F(x)|^2 = 1\,. \tag{7.18}$$

Die Einsichten zur Asymptotik, Gl. (7.15) und (7.16), legen einen Ansatz nahe

$$F(x) =: x^\ell e^{-x/2} L(x)\,. \tag{7.19}$$

Die hier definierte Funktion $L(x)$ genügt der gewöhnlichen DGL[1]

$$\left[z\frac{d^2}{dz^2} + (2\ell + 2 - z)\frac{d}{dz} + (\lambda - \ell - 1) \right] L(z) = 0\,. \tag{7.20}$$

wo abkürzend

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{2me^2}{\kappa\hbar^2}\,. \tag{7.21}$$

Als DGL 2.-ter Ordnung hat (7.20) zwei linear unabhängige Lösungen: (i) eine irreguläre Lösung, die für kleine z wie $(1/z)^{2\ell+1}$ explodiert, und daher in jedem Fall

[1] Eine DGL von der Form $zw''(z) + (c-z)w'(z) - aw(z) = 0$ wird von deutschsprachigen Autoren gerne *Kummer'sche DGL* genannt. Französische Autoren bezeichnen sie *Laplace'sche DGL*, und Kosmopoliten nennen sie – ganz neutral – *konfluente hypergeometrische DGL*.

nicht akzeptabel, und (ii) eine reguläre Lösung – die sog *Kummer'sche Funktion* $M(\ell+1-\lambda, 2\ell+2, z)$ –, die zumindest für kleine z endlich bleibt,[2]

$$M(a,c,z) = 1 + \frac{a}{c}z + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \dots \tag{7.22}$$

wo $a = \ell + 1 - \lambda$ und $c = 2\ell + 1$.

Die Reihe (7.22) konvergiert zwar für alle Werte a, b, z, explodiert aber falls a nicht negativ-ganzzahlig für große z exponentiell, $M \sim z^{-\nu} e^{z/2}$. Nur im Falle a negativ-ganzzahlig, also λ ganze Zahl, $\lambda = n$, mit $n \geq \ell + 1$, bricht die Reihe ab, und M wird ein Polynom vom Grade $n - \ell - 1$ – das sog *zugeordnete Laguerre-Polynom* $L^{2l+1}_{n-l-1}(z)$,

$$L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(z) = \sum_{m=0}^{n-\ell-1} (-1)^m \frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1-m)!(2l+1+m)!}\frac{z^m}{m!}\,. \tag{7.23}$$

Die Quantisierung der $\lambda = n$, $n = 1, 2, \dots$, übersetzt sich via (7.21) und (7.17) in eine Quantisierung der erlaubten Energiewerte für die gebundenen Zustände,

$$E_n = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{n^2\hbar^2}\,. \tag{7.24}$$

Eigenfunktionen sind

$$\psi_{n\ell m}(r,\vartheta,\varphi) = \left[\kappa_n^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\right]^{1/2} e^{-\kappa_n r/2} (\kappa_n r)^\ell L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(\kappa_n r) Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)\,. \tag{7.25}$$

[2]Die Kummer'sche Funktion wird zuweilen auch *konfluenten hypergeometrischen Funktion* genannt, notiert ${}_1F_1(a,c,z) = M(a,c,z)$. Die Kummer'sche Funktion bzw hypergeometrische Funktione ist die reguläre Lösung der *Kummer'schen DGL*, vgl vorhergehende Fußnote.

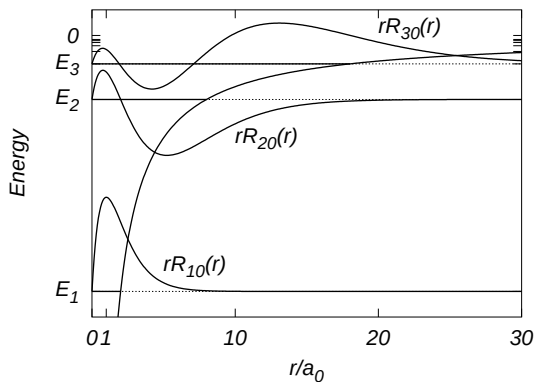


Abb 7.1 *Radialteil rR_{nl} der Eigenfunktionen des Coulomb-Problems.*

worin κ gemäß (7.17) in Verbindung mit (7.24),

$$\kappa_n = 2\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{me^2}{\hbar^2}\frac{1}{n} = \frac{2}{na_0}\,. \tag{7.26}$$

Die Quantenzahlen n, ℓ, m sind ganzzahlig mit Wertebereichen

$$n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{Hauptquantenzahl} \tag{7.27}$$

$$\ell = 0, 1, \ldots, n-1 \qquad \text{Drehimpulsquantenzahl} \tag{7.28}$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell \qquad \text{Magnetische Quantenzahl} \tag{7.29}$$

Die Energiewerte hängen nicht von der magnetischen Quantenzahl ab. Das ist bei zentralsymmetrische Potentiale generell der Fall. Die Energiewerte hängen hier jedoch auch nicht von der Drehimpulsquantenzahl ℓ ab, was charakteristisch für das Coulombpotential (auch Keplerpotential) $\propto 1/r$ ist. Im Keplerproblem gibt es – neben dem Drehimpuls und der Energie – eine weitere Erhaltungsgrösse: der *Lenz'sche Vektor*

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}}\times\hat{\vec{\ell}} - \hat{\vec{\ell}}\times\hat{\vec{p}}\right) - e^2\frac{\hat{\vec{q}}}{\sqrt{\hat{\vec{q}}^2}}\,. \tag{7.30}$$

In der klassischen Mechanik charakterisiert der Lenz'sche Vektor die Hauptachsen der Keplerellipse die bekanntlich raumfest – also zeitunabhängig – sind. In der Quantenmechanik sind die Energieeigenwerte unabängig von der Drehimpulsquantenzahl, $E_{n\ell} = E_n$, das Niveau mit Hauptquantenzahl n entsprechend entartet mit Entartungsgrad $g_n = n^2$.

Im allgemeinen zentralsymmetrischen Potential hängen die Energieeigenwerte sehr wohl von der Drehimpulsquantenzahl ℓ ab. Die Entartung $g_{n\ell}$ eines Energieniveaus $E_{n\ell}$ resultiert aus der Richtungsentartung (Einstellungen des Drehimpulses bei

gegebenem ℓ) – der Entartungsgrad ist $g_{n\ell} = 2\ell + 1$. Zustände mit Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \ldots$ fallen in die K-, L-, M-Schale. Zustände mit Drehimpuls $\ell = 0, 1, 2, \ldots$ heißen auch s-, p-, d-Orbitale.

7.3 Verwandte Zwei-Teilchen Probleme

Das Coulomb-Problem beschreibt die Relativbewegung eines Zwei-Teilchen Systems "Elektron+Proton". Die Koordinate $\vec{q}$ ist eben nicht "Ort des Elektrons", sondern beschreibt die relative Lage von Elektron zum Proton. Die Masse m ist nicht die Elektronenmasse, sondern die sog *reduzierte Masse*.

Gegeben zwei Punktteilchen im physikalischen Raum, dem $\mathbb{R}^3$, deren kanonisch konjugierten Koordinaten(-Vektoren) und Impulse mit $\hat{\vec{q}}^{(i)}$, $\hat{\vec{p}}^{(i)}$, $i = 1, 2$ bezeichnet seien. Die fundamentalen Kommutatoren lauten jetzt

$$\left[\hat{q}_i^{(\alpha)}, \hat{p}_j^{(\beta)}\right] = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} \tag{7.31}$$

alle anderen Kommutatoren Null.

In der Orstdarstellung für jedes der beiden Teilchen ist die quantenmechanische Wellenfunktion des zwei-Teilchen Systems eine komplexwertige Funktion von 6 Variablen, $\Psi(x^{(1)}, y^{(1)}, \ldots, z^{(2)})$. Dabei ist $|\Psi(x^{(1)}, \ldots, z^{(2)})|^2 dV^{(1)} dV^{(2)}$ die Wahrscheinlichkeit, bei einer Ortsmessung das Teilchen mit Namen 1 im Volumenelement $dV^{(1)} = dx^{(1)} dy^{(1)} dz^{(1)}$ bei $\vec{x}^{(1)}$, und das Teilchen mit Namen 2 im Volumenelement $dV^{(2)}$ bei $\vec{x}^{(2)}$ zu finden. Man beachte, daß $vx^{(1)}$ und $\vec{x}^{(2)}$ zwei Punkte im gleichen Raum, dem physikalischen Raum, bezeichnen. Werden an diesen beiden Raumpunkten Teilchendetektoren angebracht, und wird für jeden Versuchsdurchgang ein zwei-Teilchen System im Zustand Ψ präpariert, so bezeichnet $\Psi|^2$ die relative Häufigkeit,

daß *beide* Detektoren "klick" machen.[3]

Beschränkt man sich auf konservative Wechselwirkung (kein Vektorpotential), und nimmt an, daß keine externen Kräfte wirken, lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m^{(1)}} + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m^{(2)}} + V(|\hat{\vec{q}}^{(1)} - \hat{\vec{q}}^{(2)}|)\,. \tag{7.32}$$

Die Funktion V bezeichnet hier das *Wechselwirkungspotential* der beiden Teilchen. Die ausschließliche Abhängigkeit des WW-Potentials vom Abstand der beiden Teilchen respektieren die Homogenität und Isotropie des Raumes und die Homogenität der Zeit.

Homogenität des Raumes besagt, daß kein Raumpunkt ausgezeichnet ist. Mathematisch ist die Wechselwirkung invariant unter einer Verschiebung des Koordinatenursprungs, sie hängt nur von den Relativkoordinaten $\hat{\vec{q}}$ ab,

$$\hat{\vec{q}} = \hat{\vec{q}}^{(1)} - \hat{\vec{q}}^{(2)} \tag{7.33}$$

nicht aber von den Schwerpunktskoordinaten,

$$\hat{\vec{Q}} = \frac{m^{(1)}\hat{\vec{q}}^{(1)} + m^{(2)}\hat{\vec{q}}^{(2)}}{m^{(1)} + m^{(2)}} \tag{7.34}$$

Gemäß Noether Theorem impliziert die Translationsinvarianz der Wechselwirkung die Erhaltung des Gesamtimpulses,

$$[\hat{H}, \hat{\vec{P}}] = 0\,, \qquad \text{wobei } \hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p}}^{(1)} + \hat{\vec{p}}^{(2)}\,, \tag{7.35}$$

[3] Natürlich kann man den Quantenzustande des Zweiteilchen-Systems auch in der Impulsdarstellung angeben. Sogar gemischte Darstellungen kommen in Frage ...

und die Erhaltung des Drehimpulses der Schwerpunktsbewegung,

$$[\hat{H}, \hat{\vec{L}}] = 0\,, \qquad \text{wobei } \hat{L} = \hat{\vec{Q}} \times \hat{vP}\,. \tag{7.36}$$

Isotropie des Raumes besagt, daß keine Richtung im Raum ausgezeichnet ist. Mathematisch ist das WW-Potential daher invariant unter Drehungen des Koordinatensystems. Physikalisch bedeutet die Rotationsinvarianz der Wechselwirkung die Erhaltung des Drehimpulses der Relativbewegung,

$$[\hat{H}, \hat{\vec{l}}] = 0\,, \qquad \hat{\vec{l}} = \hat{\vec{q}} \times \hat{vp}\,, \tag{7.37}$$

wobei

$$\hat{\vec{p}} = \frac{m^{(2)}\hat{\vec{p}}^{(1)} - m^{(1)}\hat{\vec{p}}^{(2)}}{m^{(1)} + m^{(2)}} \tag{7.38}$$

den zu $\hat{\vec{q}}$ kanonisch konjugierten Impuls der Relativbewegung bezeichnet.

Homogenität der Zeit besagt, daß kein Zeitpunkt ausgezeichnet ist. Mathematisch hängt das WW-Potential daher nicht explizit von der Zeit ab. Physikalisch bedeutet das die Erhaltung der Energie. Und da Schwerpunktsbewegung und Relativbewegung sich gegenseitig nicht beeinflussen,

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(|\hat{\vec{q}}|)\,, \tag{7.39}$$

sind die Energie der Schwerpunkts- und der Relativbewegung jeweils eigene Erhaltungsgrößen. Man sagt daß die Schwerpunkts- und Relativbewegung *separieren*.

Die allgemeine Lösung der zwei-Teilchen Schrödingergleichung () lässt sich als lineare Superposition von Produktvektoren der Gestalt $|\Phi(t)\rangle \otimes |\psi(t)\rangle$ darstellen, wobei

die Faktoren $|\Phi(t)\rangle$ bzw. $|\psi(t)\rangle$ Vektoren im Hilbertraum der Schwerpunkts- bzw. Relativbewegung sind. Aufgrund der Separierbarkeit des Hamiltonoperators gilt

$$i\hbar|\dot{\Phi(t)}\rangle = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M}|\Psi(t)\rangle\,, \tag{7.40}$$

$$i\hbar|\dot{\psi(t)}\rangle = \left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(|\hat{\vec{q}}|)\right]|\psi(t)\rangle\,. \tag{7.41}$$

7.4 Ergänzung: Laguerrsche Polynome

Das Laguerrsche Polynom n-ter Ordnung, hier definiert[4]

$$L_n(z) := \sum_{m=0}^{n}(-1)^m\binom{n}{m}\frac{z^m}{m!} \tag{7.42}$$

genügt der *Laguerrschen Differentialgleichung*

$$zL_n^{''} + (1-z)L_n^{'} + nL_n = 0\,, \tag{7.43}$$

mit Randwert

$$L_n(0) = 1\,. \tag{7.44}$$

[4]Schwabl und andere Lehrbücher der QM benutzen zum Teil unterschiedliche Definitionen, was das Vorzeichen und den Wert $L_n(0)$ betrifft. Unsere Abhandlung der L_n und der zugeordneten Laguerrschen Polynome folgt in wesentlichen Zügen dem Lehrbuch *Mathematical Methods for Physicists* von Arfken und Weber (Harcourt Academic Press, 5. Auflage) und basiert im übrigen auf dem Standard in *Handbook of Mathematical Functions* von Milton Abramowitz und Irene A. Stegun (Hrsg.), Kapitel 22.

Der Beweis erfolgt über einen Potenzreihen-Ansatz $L_n(z) := \sum_{m=0}^{\infty} a_m \frac{z^m}{m!}$. Die DGL (7.43) impliziert eine Rekursion $a_{m+1} = -\frac{n-m}{m+1} a_m$. Die Rekursion bricht ab, $a_{m+1} = 0$ für $m \geq n$. Mit der Wahl $a_0 \equiv L_n(0) = 1$ wird sie gelöst $a_m = (-1)^m \binom{n}{m}$ wie in (7.42) behauptet.

Die Laguerrschen Polynome der Ordnung 0 bis 3 lauten

$$\begin{aligned} L_0(z) &= 1\,, & L_1(z) &= 1 - z \\ L_2(z) &= 1 - 2z + \tfrac{z^2}{2}\,, & L_3(z) &= 1 - 3z + \tfrac{3z^2}{2} - \tfrac{z^3}{6} \end{aligned} \tag{7.45}$$

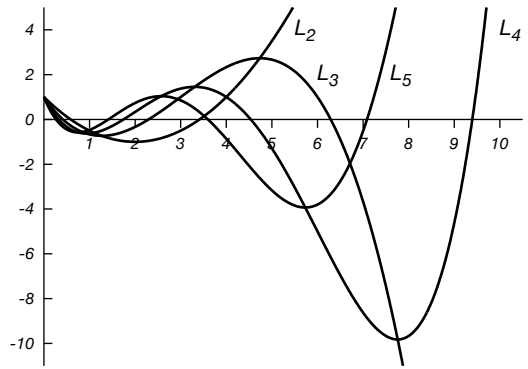


Abb 7.2 *Laguerre-Polynome L_n der Ordnungen $n = 2(1)5$.*

Für allgemeine Überlegungen von Interesse sind eine Integraldarstellung und Rodriguez-Formel

$$L_n(x) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)\zeta^{n+1}} d\zeta \tag{7.46}$$

$$= \frac{e^z}{n!} \frac{d^n}{dz^n} \left(z^n e^{-z} \right)\,, \tag{7.47}$$

wobei die Kontur den Ursprung umschließt, nicht aber der Punkt $\zeta = 1$.

Um die Integraldarstellung zu beweisen zeigen wir zunächst, dass die in Gl. (7.46) verabredete Funktion $y_n(z) := \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)\zeta^{n+1}} d\zeta$ der Laguerrschen DGL (7.43) genügt. Wegen $y_n' = -\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)^2\zeta^n} d\zeta$ und $y_n'' = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)^3\zeta^{n-1}} d\zeta$, somit

$$zy_n'' + (1-z)y_n' + ny \tag{7.48}$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint \left[\frac{z}{(1-\zeta)^3\zeta^{n-1}} - \frac{1-z}{(1-\zeta)^2\zeta^n} + \frac{n}{(1-\zeta)\zeta^{n+1}} \right] e^{-z\zeta/(1-\zeta)} \tag{7.49}$$

$$= -\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{d}{d\zeta} \left[\frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)\zeta^n} \right] d\zeta = 0\,. \tag{7.50}$$

und also y_n eine Lösung der Laguerrschen DGL. Den spezillen Wert $y_n(0)$ liest man direkt aus der Definition der y_n ab, $y_n(0) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1}{(1-\zeta)\zeta^{n+1}}d\zeta$. Benutzt man hier die geometrische Reihe $\frac{1}{1-\zeta} = \sum_{k=0}^{\infty}\zeta^k$, und erinnert sich an Cauchys Integralformel $\oint \zeta^{k-n-1}d\zeta = 2\pi i\delta_{kn}$, findet man $y_n(0) = 1$.

Um abschließend zu zeigen, dass die y_n genau die in (7.42) definierten Polynome (die Laguerrsche DGL hat schließlich zwei unabhängige Lösungen), transformieren wir die Integrationsvariable $x\zeta/(1-\zeta) = s - x$ bzw $\zeta = (s-x)/s$. Damit $y_n(x) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{s^n e^{-s}}{(s-x)^{n+1}}$, wobei die neue Kontur nun den Punkt $s = x$ umschließt. Anwendung der Causchyschen Integralformel für Ableitungen liefert $y_n = \frac{e^z}{n!}\frac{d^n}{dz^n}(z^n e^{-z})$, vgl. auch (7.47). Das ist nun aber sicherlich ein Polynom n-ten Grades, mit Wert $y_n(0) = 1$ (wie wir schon gesehen haben), Lösung der Laguerrschen DGL (wie wir auch schon gesehen haben), und also $y_n = L_n$ wie versprochen.

Die Integraldarstellung vermittelt unter anderem die *erzeugende Funktion* der Laguerrschen Polynome,

$$g(z,\zeta) := \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{1-\zeta} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(z)\zeta^n\,, \qquad |\zeta| < 1\,. \tag{7.51}$$

Zum Beweis mutlipliziere man diese Gleichung einfach mit ζ^{-n-1}, integriere längs einer geschlossenen Kontur um den Ursprung, werfe was die linke Seite betrifft einen Blick auf (7.46), und erinnere sich was die rechte Seite betrifft an die bereits zitierte Cauchysche Integralformel.

Die Laguerrsche DGL (7.43) ist zwar nicht selbstadjungiert, die Laguerrschen Polynome (7.42) bilden daher für sich keine Orthonormalbasis, bezüglich einer Gewichtsfunktion e^{-x} gilt allderdings

$$\int_0^{\infty} e^{-x}L_m(x)L_n(x)dx = \delta_{mn}\,. \tag{7.52}$$

Alternativ: die Laguerrschen Funktionen $\varphi_n(x) := e^{-x/2}L_n(x)$ bilden sehr wohl eine Orthogonalbasis, sogar vollständig: sie sind Lösungen der Differentialgleichung $x\varphi_n^{''}+\varphi_n^{'}+\left(\frac{1}{2}-\frac{x}{4}\right) = -n\varphi_n$, wobei der auf der linken Seite eingeführte Differentialoperator $D := x\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d}{dx}+\left(\frac{1}{2}-\frac{x}{4}\right) = \frac{d}{dx}x\frac{d}{dx}+\left(\frac{1}{2}-\frac{x}{4}\right)$ von Sturm-Liouville Form, bezüglich des gewöhnlichen Skalarprodukts auf $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}_0^+, dx)$ selbstadjungiert.

Um hier abschließend das Normierungsintegral $I_n := \int e^{-x}[L_n(x)]^2 dx$ zu berechnen, quadrieren wir Gleichung (7.51), multiplizieren mit der Funktion e^{-x}, und integrieren. Wegen der Orthogonalität kollabiert die Doppelsumme auf der rechten Seite zu einer einfachen Summe $\sum_n I_n z^{2n}$. Das Integral auf der linken Seite ergibt $(1-z^2)^{-1}$. Erinnert man sich erneut an die geometrische Reihe, $(1-z^2)^{-1} = \sum_n z^{2n}$, und vergleicht in $(1-z^2)^{-1} = \sum_n I_n z^{2n}$ die Koeffizienten, findet man $I_n = 1$ wie in Gl. (7.52) behauptet.

Differenziert man die erzeugende Funktion nach z bzw ζ erhält man Rekursionsbeziehungen,

$$(n+1)L_{n+1}(z) = (2n+1-z)L_n(z) - nL_{n-1}(z)\,, \tag{7.53}$$

$$zL_n^{'}(z) = nL_n(z) - nL_{n-1}(z)\,, \tag{7.54}$$

die einerseits gerne für numerische Berechnungen herangezogen werden, andererseits bei der Berechnung von Erwartungswerten in der Quantenmechanik unschätzbare Dienste leisten.

Die *zugeordneten Laguerrschen Polynome* L_n^k sind definiert

$$L_n^k := (-1)^k \frac{d^k}{dz^k} L_{n+k}(z)\,. \tag{7.55}$$

Sie genügen der *zugeordneten Laguerrschen DGL*

$$zL_n^{k''} + (k+1-z)L_n^{k'} + nL_n^k = 0\,, \tag{7.56}$$

wie man durch k-faches Ableiten der Laguerrschen DGL (7.43) leicht bestätigt.

Benutzt man hier die Reihendarstellung der L_n, Gl. (7.42), erhält man eine Reihendarstllung

$$L_n^k(z) = \sum_{m=0}^{n} \binom{n+k}{m+k} (-1)^m \frac{z^m}{m!}\,, \tag{7.57}$$

insbesondere

$$L_n^k(0) = \frac{(n+k)!}{n!k!}\,. \tag{7.58}$$

Offensichtlich sind auch die L_n^k Polynome vom Grad n, etwa

$$\begin{aligned} L_0^k(z) &= 1\,, & L_1^k(z) &= 1+k-z \\ L_2^k(z) &= \tfrac{(k+2)(k+1)}{2} - (k+2)z + \tfrac{z^2}{2}\,, & L_3^k(z) &= \dots\,. \end{aligned} \tag{7.59}$$

Durch k-faches Ableiten der Funktion $g(z,\zeta)$ in Gl. (7.51) erhält man die erzeugende Funktion

$$\frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)^{k+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n^k(z)\zeta^n \tag{7.60}$$

und daraus eine Integraldarstellung bzw Rodriguez-Formel

$$L_n^k(z) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-z\zeta/(1-\zeta)}}{(1-\zeta)^{k+1}\zeta^{n+1}} d\zeta \tag{7.61}$$

$$= \frac{e^z z^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dz^n} \left(z^{n+k} e^{-z} \right)\,. \tag{7.62}$$

Rekursionsformeln erhält man durch k-faches Ableiten von Gl. (7.53) bzw (7.54),

$$(n+1)L_{n+1}^k(z) = (2n+1+k-z)L_n^k(z) - (n+k)L_{n-1}^k(z)\,, \tag{7.63}$$

$$zL_n^{'}(z) = nL_n^k(z) - (n+k)L_{n-1}^k(z)\,. \tag{7.64}$$

Die zugeordenten Laguerreschen Polynome L_n^k sind, für festes k, bezüglich einer Gewichtsfunktion $e^{-x}x^k$ orthogonal,

$$\int_0^\infty e^{-x}x^k L_m^k(x)L_n^k(x)dx = \frac{(n+k)!}{n!}\delta_{mn}\,. \tag{7.65}$$

Alternativ: die zugeordneten *Laguerrschen Funktionen* ("Funktionen" – nicht "Polynome") $\Phi_n^k(z) := x^{k/2}e^{x/2}L_n^k(x)$ bilden bzgl des gewöhnlichen Skalarprodukts ein Orthogonalsystem, für festes k vollständig in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}_0^+, dx)$. Sie genügen der selbstadjungierten Gleichung $\frac{d}{dz}z\frac{d}{dz}\Phi_n^k - \left(\frac{z}{4}+\frac{k^2}{4z}\right)\Phi_n^k = -\frac{2n+k+1}{2}\Phi_n^k$.

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty R_{nl}^2(r)r^2dr &= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\int_0^\infty e^{-\kappa_n r}(\kappa_n r)^{2\ell+2}[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\kappa_n r)]^2 d(\kappa_n r) && (7.66)\\
&= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\int_0^\infty e^{-x}x^{2\ell+1}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)\underbrace{xL_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)}_{=2nL_{n-\ell-1}^{2\ell+1}+aL_{n-\ell-2}^{2\ell+1}+bL_{n-\ell}^{2\ell+1}}dx && (7.67)\\
&= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}(2n)\underbrace{\int_0^\infty e^{-x}x^{2\ell+1}[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2dx}_{\frac{(n+\ell)!}{(n-\ell-1)!}\text{ vgl Gl. (??)}} = 1\,. && (7.68)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\kappa_n\langle r\rangle &= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\int_0^\infty e^{-x}x^{2\ell+1}[xL_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2dx \\
&= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\int_0^\infty e^{-x}x^{2\ell+1}[-(n-\ell)L_{n-\ell}^{2\ell+1}(x)+2nL_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)-(n+\ell)L_{n-\ell-2}^{2\ell+1}(x)]^2dx \\
&= \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\left\{(n-\ell)^2\int e^{-x}x^{2\ell+1}[L_{n-\ell}^{2\ell+1}(x)]^2dx+4n^2\int e^{-x}x^{2\ell+1}[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2dx+(n+\right. \\
&= \frac{6n^2-2\ell(\ell+1)}{2n}
\end{aligned}
$$

Kapitel 8

Elektromagnetische Wechselwirkung

8.1 Minimale Kopplung

Wir betrachten eine geladenes Punktteilchen (Ladung e, Masse m) in einem von außen angelegten elektromagnetischen Feld $\vec{E}$, $\vec{B}$. Für nicht zu große Geschwindigkeiten $v \ll c$ lautet die klassische Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{q}} = e\left[\vec{E}(\vec{q},t) + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{q},t)\right] , \tag{8.1}$$

wo $\vec{v} \equiv \dot{\vec{q}}$ die Geschwindigkeit des Teilchens.

Die Bewegungsgleichung läßt sich aus einer Hamiltonfunktion ableiten,

$$H = \frac{1}{2m}\left[\vec{p} - e\vec{A}(\vec{q};t)\right]^2 + e\Phi(\vec{q};t) . \tag{8.2}$$

worin das skalare Potential Φ und Vektor-Potential $\vec{A}$ mit den physikalischen Feldern $\vec{E}$ und $\vec{B}$ verknüpft sind,

$$\vec{E}(\vec{x},t) = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{x},t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{x},t)\,, \qquad \vec{B}(\vec{x},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{x},t)\,. \tag{8.3}$$

Bei der Ableitung der Bewegungsgleichungen sind die impliziten und expliziten Zeitableitungen zu beachten, etwa $\frac{d}{dt}\vec{A}(\vec{q},t) = (\vec{v}\cdot\vec{\nabla}_q)\vec{A}(\vec{q},t) + \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{q},t)$.

Die Hamiltonfunktion (**??**) ist beileibe nicht die einzig mögliche Hamiltonfunkion für die Bewegungsgleichung (8.1). Ihre Form ist aber besonders einfach. Sie fungiert daher unter der Bezeichnung *minimale Kopplung*.

Quantisierung erfolgt nach dem bekannten Muster "Hüte auf die Operatoren $\vec{q}$ und $\vec{p}$ und Kommutatoren beachten". In der Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left[\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}(\vec{x};t)\right]^2 + e\Phi(\vec{x};t)\,. \tag{8.4}$$

Beim Ausmultiplizieren des Quadrats ist jetzt die Nicht-Vertauschbarkeit von Ort und Impuls zu beachten,

$$-\frac{\hbar e}{2im}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right)\psi = \frac{ieh}{m}\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\psi\,. \tag{8.5}$$

wobei hier die Coulomb-Eichung $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$ verwendet wurde.

Instruktiv der Fall konstanter Felder $E(\vec{x},t) = \vec{E}_0$ bzw $\vec{B}(\vec{x},t) = \vec{B}_0$. Als Potentialfunktionen dürfen hier dienen

$$\Phi(\vec{x},t) = -\vec{x}\cdot\vec{E}_0\,, \qquad \vec{A}\vec{x},t) = \frac{1}{2}\vec{B}_0\times\vec{x}\,. \tag{8.6}$$

Wegen der zyklischen Invarianz des Spatprodukts, $(\vec{B}_0 \times \vec{x}) \cdot \hat{\vec{p}} = (\vec{x} \times \hat{\vec{p}}) \times \vec{B}_0$, kann der A-lineare Term im Hamiltonoperator, Gl. (), umgeformt werden so dass insgesamt

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - e\hat{\vec{q}} \cdot \vec{E}_0 - \frac{e}{2m}\hat{\vec{\ell}} \cdot \vec{B}_0 + \frac{e^2}{8m}(\vec{B}_0 \times \hat{\vec{q}})^2 \tag{8.7}$$

Der zweite und dritte Term sind Ihnen aus der Elektrodynamik vertrat, Stichwort "Einstellenergie eines elektrischen bzw magnetischen Dipols im Feld". Das elektrische Dipolmoment ist offensichtlich mit der Auslenkung $\vec{q}$ verbunden, das magnetische Moment mit dem Bahndrehimpuls. Für ein Elektron $e = -e_0$, mit e_0 die Elementarladung, insbesondere

$$\hat{\vec{D}} = -e_0\hat{\vec{q}}, \qquad \hat{\vec{\mu}} = -\mu_{\mathrm{B}}\hat{\vec{\ell}}/\hbar\,. \tag{8.8}$$

worin μ_{B} das *Bohrsche Magneton*

$$\mu_{\mathrm{B}} \equiv \frac{e_0\hbar}{2m} = 9,274 \cdot 10^{-24}\mathrm{J/T}\,. \tag{8.9}$$

Allgemein schreibt man $\vec{\mu} = \gamma\vec{\ell}$ und nennt γ das *gyromagnetische Verhältnis*. Für die Bahnbewegung des Elektrons offenbar $\gamma = -e_0/(2m)$. Später werden wir sehen, dass auch der Eigendrehimpuls bzw Spin des Elektrons (und anderer Elementarteilchen) Anlass zu einem magnetischen Moment gibt.

Der vierte Term ist quadratische im äußeren Feld. Er ist verantwortlich für den Diamagnetismus und den Quanten-Hall Effekt. Er macht sich allerdings nur in sehr starken Feldern bemerkbar (abschätzen!) und kann für die meisten Anwendungen in der Atomphysik (Zeemaneffekt etc) vernachlässigt werden.

8.2 Eichinvarianz

Aus der Elektrodynamik wissen Sie, dass die Felder $\vec{E}$ und $\vec{B}$ invariant sind unter einer Eichtransformation

$$\vec{A} \mapsto \vec{A}' := \vec{A} + \vec{\nabla}\chi \tag{8.10}$$

$$\Phi \mapsto \Phi' := \Phi - \frac{\partial}{\partial t}\chi\,. \tag{8.11}$$

worin χ eine beliebige relle Funktion von $\vec{x}$ und t. Ein-und-dasselbe elektromagnetische Feld kann demanch durch völligi verschiedene Potentiale realisiert werden. Beispielsweise kann ein konstantes Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$ sowohl durch ein Vektorpotential $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{b} \times \vec{x}$ beschrieben werden, als auch durch eine Vektorpotential $\vec{A}' = (-By, 0, 0)$. Man sagt die beiden Potentiale $\vec{A}$ und $\vec{A}'$ unterscheiden sich durch die *Eichung*. Entsprechend nennt man die physikalischen Felder *eichinvariant* – sie hängen eben nicht von der Eichung ab.

Um die Unabhängigkeit beobachtbarer Größen von der Eichung der Potentiale zu garantieren, ist offenbar notwendig, dass die umgeeichte Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial}\psi'(\vec{x},t) = \left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}'\right)^2 + e\Phi'\right\}\psi'(\vec{x},t) \equiv \vec{H}'\psi'(\vec{x},t) \tag{8.12}$$

äquivalent ist zu der ursprünglichen Schrödingergleichung,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial}\psi(\vec{x},t) = \left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)^2 + e\Phi\right\}\psi(\vec{x},t) \equiv \vec{H}\psi(\vec{x},t)\,. \tag{8.13}$$

Diese Äquivalenz ist aber genau dann garantiert, wenn die Eichtransformation (8.10,8.11) von einer entsprechenden Transformation der Wellenfunktionen begleitet wird,

$$\psi \mapsto \psi'(\vec{x},t) := e^{ie\chi(\vec{x},t)/\hbar}\psi(\vec{x},t)\,. \tag{8.14}$$

In diesem Falle ist nämlich ψ' genau dann eine Lösung der Schrödingergleichung (8.12), wenn ψ eine Lösung der Schrödingergleichung (8.13).

Beweis: Genüge also $\psi(\vec{x},t)$ der Schr'gl (8.13). Dann ist zunächst

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi'(\vec{x},t) &= e^{ie\chi/\hbar}\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\dot{\alpha}\right\}\psi(\vec{x},t) && (8.15)\\
&= e^{ie\chi/\hbar}\left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)^2 + e\left(\Phi - \dot{\chi}\right)\right\}\psi(\vec{x},t) && (8.16)\\
&= \left\{\frac{1}{2m}\left[e^{ie\chi/\hbar}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\vec{A}\right)e^{-ie\chi/\hbar}\right]^2 + e\left(\Phi - \dot{\chi}\right)\right\}\psi'(\vec{x},t) && (8.17)\\
&= \left\{\frac{1}{2m}\left[\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - e\left(\vec{A} + \vec{\nabla}\chi\right)\right]^2 + e\left(\Phi - \dot{\chi}\right)\right\}\psi'(\vec{x},t) && (8.18)
\end{aligned}
$$

wobei in der vorvorletzten Gleichung davon Gebrauch gemacht wurde, dass nach Voraussetzung $\psi(\vec{x},t)$ der Schrödingergleichung (8.13) genügt. In vorletzten Gleichung hat man sich auf die Identität $e^f(\vec{\nabla}+g)^2e^{-f} = [e^f(\vec{\nabla}+g)e^{-f}]^2$ besonnen, und in der letzten Gleichung hat man sich an die Produktregel der Differentialrechnung erinnert. Ein Blick auf die Eichtransformation () bestätigt nun, dass $\psi'(\vec{x},t)$ genau der Schrödingergleichung (8.12) genügt, wie versprochen.

Die Transformation (8.14) heißt *Phasentransformationen zweiter Art* (auch "lokale" Phasentransformationen). Offensichtlich involviert eine Eichtransformation in der Quantenmechanik neben der Transformation der Potentiale auch die lokalen Phasentransformationen der Wellenfunktion. Im Endeffekt ist die Schrödingergleichung invariant unter einer solchen Eichtransformation, wobei "Invarianz" sich auf folgenden Sachverhalt bezieht: $i\hbar\dot{\psi} = H(\Phi,\vec{A})\psi$ wird unter der Transformation (8.10), (8.11) und (8.14) zu $i\hbar\dot{\psi}' = H(\Phi',\vec{A}')\psi'$ mit unveränderter (invarianter) funktionaler Abhängigkeit des Hamiltonoperators vom 4er Potential $\Phi, \vec{A}$.

Führt man sog. *kovariante* Ableitungen ein

$$\hat{D}_i := \frac{\partial}{\partial x_i} - i\frac{e}{\hbar}A_i \tag{8.19}$$

$$\hat{D}_0 := \frac{\partial}{\partial t} + i\frac{e}{\hbar}\Phi \tag{8.20}$$

lautet die Schrödingergleichung des geladenen Massepunktes

$$i\hbar\hat{D}_0\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\vec{D}}^2\psi(\vec{x},t)\,, \tag{8.21}$$

was der Schrödingergleichung des freien Massepunktes verblüffend ähnlich sieht. Der Witz der Differentialoperatoren $\hat{D}_i$ besteht darin, dass sie sich unter lokalen Eichtransformationen wie Wellenfunktionen transformieren – eben kovariant,[1]

$$\hat{D}'_i\psi' = e^{ie\chi/\hbar}\hat{D}_i\psi\,. \tag{8.22}$$

Was dadurch gewonnen ist? Ein Rezept für die Konstruktion sog. Eichfeldtheorien: ersetze die partielle Ableitungen der freien Theorie, $\partial/\partial x_i$, durch $\hat{D}_i$ und Du erhälst eine Theorie mit Wechselwirkung. Werden obendrein die Komponenten des Vierer-Potentials Φ, $\vec{A}$ durch nichtkommutierende Größen ersetzt, Matrizen etwa, ist die loakle Eichgruppe nicht länger die abelsche $U(1)$, sonderen eine nicht-abelsche Gruppe – man spricht dann von "nicht-abelschen Eichfeldtheorien".

Zurück zur abelschen Theorie – der Elektrodynamik. In Anwesenheit elektromagnetischer Potentiale lautet die Kontinuitätsgleichung wie (2.8) jedoch mit einem anderen Ausdruck für die W'keitsstromdichte

$$\vec{j}(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right] - \frac{e}{m}\vec{A}(\vec{x},t)|\psi(\vec{x},t)|^2\,. \tag{8.23}$$

[1] Im Gegensatz zu den Phasentransformationen erster Art (wo χ einfach eine Konstante) transformieren $\vec{\nabla}\psi$ und $\frac{\partial}{\partial t}\psi$ nicht kovariant, sonderen inhomogen.

Die Stromdichte ist eichinvariant, was man in dieser Form nicht auf den ersten Blick sieht. Benutzt man allerdings die kovarianten D_i,

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^* \vec{D}\psi - \psi\vec{D}\psi^*\right] \tag{8.24}$$

ist die Eichinvarianz der W'keitsstromdichte offensichtlich, man sagt "manifest".

Objektiv sind beipielsweise die elektrische und magnetische Feldstärke. Auch objektiv ist die Observable "Ort". Erinnert man sich

$$\langle\hat{q}\rangle \equiv \int d^3x\psi^*(\vec{x})\vec{x}\psi(\vec{x})\,, \qquad \langle\hat{q}\rangle' \equiv \int d^3x\psi'^*(\vec{x})\vec{x}\psi'(\vec{x})\,, \tag{8.25}$$

dann ist wegen $|\psi(\vec{x})'|^2 = |\psi(\vec{x})|^2$

$$\langle\hat{\vec{q}}\rangle' = \langle\hat{\vec{q}}\rangle\,. \tag{8.26}$$

Keineswegs eichinvariant hingegen ist der kanonische Impuls. Auch hier sei erinnert

$$\langle\hat{\vec{p}}\rangle \equiv \frac{\hbar}{i}\int d^3x\psi^*(\vec{x})\nabla\psi(\vec{x})\,, \qquad \langle\hat{\vec{p}}\rangle' \equiv \frac{\hbar}{i}\int d^3x\psi'^*(\vec{x})\nabla\psi'(\vec{x})\,, \tag{8.27}$$

und wegen $\nabla\psi' = (ie\vec{\nabla}\chi/\hbar)\psi' + e^{ie\chi/\hbar c}\nabla\psi$ also

$$\langle\hat{\vec{p}}\rangle' = \langle\hat{\vec{p}}\rangle + e\langle\nabla\chi\rangle\,, \tag{8.28}$$

womit erkannt ist, dass der kanonische Impuls abhängig von der gewählten Eichung, also nicht eichinvariant.

Eichinvariant ist allerdings der sog. *kinetische Impuls*[2]

$$\hat{\vec{\pi}} := \hat{\vec{p}} - e\vec{A}(\hat{\vec{q}}, t)\,. \tag{8.29}$$

[2]Wie wir uns überzeugen werden, ist im Heisenbergbild $\hat{\vec{\pi}} = md/dt\hat{\vec{q}}$ – eben "Masse mal Geschwindigkeit".

Berücksichtigt man nämlich das Transformationsverhalten von ψ und $\vec{A}$, Gl. (), findet man

$$\langle\hat{\vec{\pi}}\rangle' := \int d^3x\psi'^*(\vec{x})\left[\frac{\hbar}{i}\nabla - e\vec{A}'(\vec{x},t)\right]\psi'(\vec{x}) \tag{8.30}$$

$$= \int d^3x\psi^*(\vec{x})\left[\frac{\hbar}{i}\nabla - e\vec{A}(\vec{x},t)\right]\psi(\vec{x}) = \langle\hat{\vec{\pi}}\rangle\,, \tag{8.31}$$

und also

$$\langle\hat{\vec{\pi}}\rangle' = \langle\hat{\vec{\pi}}\rangle \tag{8.32}$$

wie versprochen.

Wegen $\hat{\vec{p}}$ selbstadjungiert und $\vec{A}$ reell ist der kinetische Impuls sicherlich eine Observable – sogar eine objektive, wie wir gerade gesehen haben. Seine kartesichen Komponenten genügen den etwas merkwürdigen Vertauschungsrelationen

$$[\hat{\pi}_i, \hat{\pi}_j] = i\hbar e\epsilon^{ijk}B_k\,, \tag{8.33}$$

wo $\vec{B} = \nabla\times\vec{A}$ die magnetische Induktion, und ϵ^{ijk} der vollständig antisymmetrische Tensor 3ter Stufe. Eine wichtige Rolle spielen diese Vertauschungsrelationen bei der Bewegung im Magnetfeld, etwa im sog. *Quanten-Hall Effekt*.

Die Angabe einer Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t)$ reicht offensichtlich nicht aus, um den physikalischen Zustand eines geladenen Massepunktes eindeutig festzulegen. Dazu bedarf es der zusätzlichen Angabe der elektromagnetischen *Potentiale*. Die De Broglie'sche ebene Welle $\psi(\vec{x},t) \propto e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}-Et/\hbar}$, beispielsweise, beschreibt dann und nur dann einen Teilchenschwarm mit *Geschwindigkeit* $\hbar\vec{k}/m$ wenn das Vektorpotential $\vec{A} = 0$ und das skalare Potential $\Phi = const.$.

Allerdings bleibt festzuhalten:

- Der Kanonische Impuls $\hat{\vec{p}}$ ist in *jeder* Eichung Erzeugender räumlicher Translationen.

- Der Kanonische Bahndrehimpuls $\hat{\vec{\ell}}$ ist in *jeder* Eichung Erzeugender räumlichr Drehungen skalarer Wellenfunktionen. Insbesondere besteht das Spektrum von $\hat{\ell}_3$ (oder irgendeiner anderen kartesischen Komponente) aus den ganzzahligen Vielfachen von $\hbar$.

- Der kanonisch konjugiert Ort $\hat{\vec{q}}$ ist in *jeder* Eichung Erzeugender von Impulsschüben.

- Der Hamiltonoperator $\hat{H}$ ist in *jeder* Eichung Erzeugender zeitlicher Translationen.

Insbesondere ist das Spektrum von $\hat{H}$ eichinvariant.

8.3 Ergänzung: Aharonov-Bohm Effekt

`[Im SS06 weggelassen]`

8.4 Übung: Normaler Zeemaneffekt

Wir betrachten ein Atom mit einem Leuchtelektron im äußeren Magnetfeld. Das Leuchtelektron hält sich in einem räumlichen Bereich mit Linearabmessung a_0 auf, der um den Massenmittelpunkt $\vec{R}$ zentriert ist. Magnetfelder, die im Labor erzeugt werden können, zeigen keine merkliche Variation über dem Aufenthaltsbereich des

Elektrons, können daher in führender Ordnung als räumlich homogen angesetz werden, $\vec{B} = \vec{B}_0$. Ausgedrückt in Relativkoordinaten kann als Vektorpotential gewählt werden $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{x} \times \vec{B}$. Wählt man die z-Richtung, sog *Quantisierungsache*, in Richtung $\vec{B}_0$, lautet der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(|\hat{\vec{q}}|) + \mu_\mathrm{B} B_0 \hat{\ell}_z/\hbar \tag{8.34}$$

wobei der in $\vec{B}_0$ quadratische Anteil vernachlässigt wurde.

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte erhalt man mühelos aus dem ungestörten Hamiltonoperator. Da die z-Komponente mit $\hat{H}_0$ vertauscht, sind die Eigenfunktionen von $\hat{H}_0$,

$$\hat{H}_0 \psi_{n\ell m} = E_{n\ell}\,, \tag{8.35}$$

auch Eigenfunktionen zu $\hat{H}$,

$$\hat{H}\psi_{n\ell m} = (E_{n\ell} + \mu_\mathrm{B} B_0 m)\psi_{n\ell m}\,, \qquad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm\ell\,. \tag{8.36}$$

Die $(2\ell + 1)$ zu festem n und ℓ gehörigen Eigenfunktionen haben nicht mehr die gleiche Energie – das Magnetfeld bricht die Isotropie des Raumes und hebt die energetische Gleichberechtigung aller Einstellungen des Drehimpulses auf. Die hier stattfindende Aufhebung der Richtungsentartung und die zu B_0 proportionale Aufspaltung $E_{nl}^{(0)} \to E_{nlm} = E_{nl}^{(0)} + \mu_\mathrm{B} B_0 m$ heißt *normaler Zeemaneffekt*.

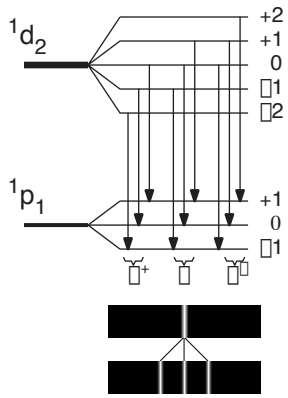


Abb 8.1 *Normaler Zeemaneffekt am Beispiel eines $D-P$ Übergangs. Beim normalen Zeemaneffekt gibt es immer nur eine Aufspaltung in exakt drei Linien.*

Charakterisisch für den normalen Zeemaneffekt ist, daß die Energie der s-Zustände (Drehimpulquantenzahl $l = 0$) – insbesondere also der Grundzustand – vom Magnetfeld nicht beeinflußt wird. Im p-Zustand findet eine Aufspaltung in drei Niveaus statt: die Richtungsentartung wird vollständig aufgehoben. Im schwach inhomogenen Magentfeld werden Atome im Zustand $m = -1$ in Richtung wachsenden Magnetfelds gezogen (engl. *high-field seekers*), Atome im Zustand $m = +1$ hingegen werden aus Magnetfeldern rausgedrückt (engl. *low-field seekers*).

Der normale Zeemaneffekt wird nur an Atomen mit einer geraden Zahl von Elektronen beobachtet, nicht jedoch beim Wassertstoff. Hier beobachtet man wenn man nicht zu genau hinschaut eine Aufspaltung des Grundzustands in zwei Niveaus. Der Grund ist – wie sich herausstellt – der halbzahlige Spin des Elektrons. Schaut man mit hoher Präzision, so sieht man gar eine Aufspaltung in 4 Niveaus – neben dem Elektronenspin sieht man hier den Spin des Protons.

8.5 Übung: Quanten-Hall Effekt

`[Im SS06 weggelassen]`

Kapitel 9

Spin und Drehimpuls

Viele Teilchen – insbesondere Elementarteilchen – haben einen drehimpulsartigen "inneren Freiheitsgrad", genannt *Spin*. Der Spin ist vom Typ Drehimpuls, also ein (Vektor-)Operator $\hat{\vec{s}}$, dessen kartesische Komponenten der Drehimpulsalgebra,

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z\,, \quad (xyz \text{ zyklisch}) \tag{9.1}$$

genügen. Im Gegensatz zum Bahndrehimpuls, dessen Länge mittels geeigneter Wechselwirkung geändert werden kann, ist der Spin eine inhärente Eigenschaft. Insbesondere ist der Casimiroperator $\hat{\vec{s}}^2$ in jedem Fall eine Erhaltungsgröße. Die Operatoren $\hat{s}_a$ wirken in einem eigenen Hilbertraum $\mathcal{H}_{\text{spin}}$, und – wie in () gezeigt – das ist ein $2s+1$ dimensionaler Vektorraum, wobei s halb- oder ganzzahlig den Spin der jeweiligen Teilchensorte charakterisiert.

Teilchen mit ganzzahligem Spin s heißen *Bosonen*, Teilchen mit halbzahligem Spin s heißen Fermionen. Massive Elementarteilchen, also Elektronen, Quarks usw. sind grundsätzlich Fermionen mit Spin-$\frac{1}{2}$. Träger der Wechselwirkung, also Photonen,

Gluonen usw. sind grundsätzlich Bosonen. So ist das Photon, das die Wechselwirkung zwischen elektrischen Ladungen vermittelt, ein Spin-1 masseloses (Eich-)Boson. Es gibt zwar auch massive Bosonen, diese sind aber immer aus Elementarteilchen zusammengesetzt (engl. *composite Boson*). Atomarer Wasserstoff, etwa, ist im Grundzustand ein Spin-0 Boson. Aber auch ein Cooperpaar in einem Supraleiter kann als Spin-0 Boson aufgefasst werden.

9.1 Spin-$\frac{1}{2}$

Für Teilchen mit Spin $s = \frac{1}{2}$, gibt es bezüglich irgendeiner beliebig gewählten sog *Quantisierungsachse* – üblicherweise die z-Achse – nur zwei Spinzustände,

$$|+\rangle := |s = 1/2, m = 1/2\rangle \,, \tag{9.2}$$

$$|-\rangle := |s = 1/2, m = -1/2\rangle \,, \tag{9.3}$$

wobei die $|\pm\rangle$ definitionsgemäss Eigenzustände der Spin-Komponente entlang der Quantisierungsachse, üblicherweise also die z-Komponente,

$$\hat{s}_z|\pm\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\rangle \,. \tag{9.4}$$

Der Hilbertraum $\mathcal{H}_{\text{spin}}$ des Spin-Freiheitsgrads ist 2-dimensional, isomorph zum $\mathbb{C}^2$. Um nicht dauernd von irgendwelchen Faktoren $\frac{1}{2}$ oder $\hbar$ geplagt zu werden, definiert man via

$$\hat{\sigma}_i := \frac{2}{\hbar}\hat{s}_i \,, \qquad i = x, y, z \tag{9.5}$$

sog. *Pauli-Operatoren* $\hat{\sigma}_i$. Die Paulioperatoren genügen der Algebra

$$[\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y] = 2i\hat{\sigma}_z \,, \qquad (xyz \text{ zyklisch}) \tag{9.6}$$

$$\hat{\sigma}_i^2 = \hat{1} \,, \qquad I = x, y, z \,. \tag{9.7}$$

Wählt man eine *Matrixdarstellung*

$$|+\rangle \mapsto \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |-\rangle \mapsto \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{9.8}$$

werden aus den Paulioperatoren $\hat{\sigma}_i$ die *Paulimatrizen*,

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{9.9}$$

Pauli-Matrizen spielen – neben den Leiteroperatoren des harmonischen Oszillator – eine hervorragende Rolle in der Theoretischen Physik. Sie bilden das Rüstzeug für die Beschreibung von Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen und sie helfen bei der Analyse der Polarisation von Licht. Mit ihrer Hilfe lassen sich schlagkräftige Modelle für die Wechselwirkung resonanten Laserlichts mit Atomen formulieren (Stichwort: Zwei-Niveau Atom), und sie helfen beim Design eines Quantencomputers (Stichwort: qubit).

9.2 Magnetsische Moment und Spinpräzession

Mit dem Spin eines Teilchens ist im Allgemeinen auch ein magnetisches Moment verknüpft. In Verallgemeinerung von () setzt man

$$\hat{\vec{\mu}}_{\mathrm{s}} = \gamma_{\mathrm{s}} \hat{\vec{s}} \tag{9.10}$$

mit γ_{s} *gyromagnetisches Verhältnis*. Für das Elektron ($e = -e_0$)

$$\gamma_{\mathrm{s}} = -g \frac{e_0}{2m}, \tag{9.11}$$

wobei m die Masse des Elektrons, und g seine *Magneto-Mechanische Anomalie*,

$$g = 2 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) \tag{9.12}$$

Die Voraussage des g-Faktors des Elektrons ist einer der Triumphe der Quantenelektrodynamik. Die führende 2 ist eine Konsequenz der Dirac-Gleichung, die Korrekturen finden ihren Ursprung in der Wechselwirkung mit dem quantisierten Strahlungsfeld. Die Berechnung dieser sog *Strahlungskorrekturen* basiert auf einem umfangreichen Kochbuch "Renormierung", das einem hilft, Endliches aus den diversen Unendlichkeiten der Quantenelektrodynamik zu extrahieren. Für den entprechenden Kochkurs sei auf eine weiterführende Vorlesung verwiesen.

Das magentische Moment $\hat{\mu}_{\mathrm{s}}$ koppelt an das Magnetfeld $\vec{B}$ gemäß

$$\hat{H} = -\gamma \hat{\vec{s}} \cdot \vec{B}(\vec{q}, t)\,, \tag{9.13}$$

wobei $\hat{\vec{q}}$ den Ort des Spins bezeichnet. Die Kopplung ans Magnetfeld resultiert in einem Drehmoment $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}$, das den Spin zu drehen trachtet, $\frac{d}{dt}\vec{s} = \vec{\Gamma}$, und eine Kraft $\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \times \vec{B})$, die den Spin zu verschieben trachtet.

Wir betrachten zunächst den Fall eines zeitlich konstanten, homogenen Magnetfeldes. In diesem Fall separieren die Translationsfreiheitsgrade und Spinfreiheitsgrade. Mit dem Magnetfeld in z-Richtung, $\vec{B} = (0, 0, B)$, lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(t) \\ \psi_-(t) \end{pmatrix} = -\frac{\hbar \gamma B}{2} \begin{pmatrix} \psi_+(t) \\ -\psi_-(t) \end{pmatrix}\,. \tag{9.14}$$

Verabredet man hier ein Frequenz, sog *Präzessionsfrequenz*,

$$\omega_0 := -\gamma B\,. \tag{9.15}$$

liest sich die Lösung

$$\begin{pmatrix} \psi_+(t) \\ \psi_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} \cos(\vartheta/2) \\ e^{+i\frac{\omega_0}{2}t} e^{i\varphi} \sin(\vartheta/2) \end{pmatrix}\,. \tag{9.16}$$

Der Erwartungswert des Paulispins, genannt *Spinpolarisationsvektor*, berechnet im Zustand () zu

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}_x\rangle &= \cos(\omega_0 t+\varphi)\sin(\vartheta) && (9.17)\\ \langle\hat{\sigma}_y\rangle &= \sin(\omega_0 t+\varphi)\sin(\vartheta) && (9.18)\\ \langle\hat{\sigma}_z\rangle &= \cos(\vartheta) && (9.19)\end{aligned}$$

Das magnetsche Moment $\vec{\mu}(t) = \frac{\hbar\gamma}{2}\langle\hat{\vec{\sigma}}\rangle$ präzidiert mit Frequenz ω_0 um die z-Achse. Wegen $[\hat{\sigma}_z, \hat{H}] = 0$ ist $\hat{\sigma}_z$ eine Erhaltungsgröße, die z-Komponente daher zeitunabhängig, gegeben durch die Anfangsbedingung. Für maximal polarisierten Spin, $\vartheta = 0$ (entsprechend $\psi = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$) oder $\vartheta = \pi$ (entsprechend $\psi = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$) bewegt sich garnichts – kein Wunder, schließlich sind die entsprechend Zustände genau die Eigenzustände des Hamiltonoperators.

Da ein magnetisches Moment immer auch Quelle eine Magentfeldes bedeutet die Präzessionsbewegung einen perioidsch modulierten magnetischen Fluss der – dem Induktionsgesetz sei Dank – in einer Drahtschleife einen periodisch oszillierenden Strom induziert.

9.3 Spinresonanz – Nutation

Dem Magnetfeld in z-Richtzung wird ein Wechselfeld in der xy-Ebene überlagert, $\vec{B} = (b\cos(\omega t), b\sin(\omega t), B)$. Der Hamiltonoperator liest sich jetzt

$$\hat{H}(t) = -\frac{\gamma\hbar}{2}\left[b\cos\omega t\hat{\sigma}_x + b\sin\omega t\hat{\sigma}_y + B\hat{\sigma}_z\right] , \qquad (9.20)$$

und also die Schrödingergleichung

$$i\dot{\psi}_+ = +\frac{\omega_0}{2}\psi_+ + \frac{\omega_1}{2}e^{-i\omega t}\psi_- \,, \tag{9.21}$$

$$i\dot{\psi}_- = +\frac{\omega_1}{2}e^{+i\omega t}\psi_+ - \frac{\omega_0}{2}\psi_- \,. \tag{9.22}$$

wo abkürzend

$$\omega_0 = -\gamma B \,, \qquad \omega_1 = -\gamma b \tag{9.23}$$

Transformiert man hier die Amplituden

$$\tilde{\psi}_\pm(t) = e^{\pm i\frac{\omega}{2}t}\psi_\pm(t) \tag{9.24}$$

transformiert sich die Schrödingergleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \tilde{\psi}_+ \\ \tilde{\psi}_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & \frac{\omega_1}{2} \\ \frac{\omega_1}{2} & -\frac{\delta}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \tilde{\psi}_+ \\ \tilde{\psi}_- \end{pmatrix} \tag{9.25}$$

worin δ die Verstimmung zwischen der Präzessionsfrequenz und der Modulationsfrequenz,

$$\delta := \omega_0 - \omega \tag{9.26}$$

Der transformierte Hamiltonoperator $\tilde{H}$ ist nun zeitunabhänig und kann leicht diagonalisiert werden. Verabredet man hier ein *Rabifrequenz*,

$$\Omega := \sqrt{\delta^2 + \omega_1^2} \tag{9.27}$$

findet man

$$\tilde{H}\begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\Omega\begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} \,, \qquad \tilde{H}\begin{pmatrix} s \\ -c \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\Omega\begin{pmatrix} s \\ -c \end{pmatrix} \,, \tag{9.28}$$

worin die Koeffizienten c und s o.B.d.A. reell,

$$c^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\delta}{\Omega}\right] , \qquad s^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\delta}{\Omega}\right] . \tag{9.29}$$

Betrachtet man insbesondere einen Spin der anfänglich vollständig in z-Richtung polarisiert, $\psi_-(0) = 0$, findet man

$$\tilde{\psi}_-(t) = -\frac{i\omega}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) , \qquad \tilde{\psi}_+(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) - i\frac{\delta}{\Omega} \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) . \tag{9.30}$$

Für die W'keit, bei einer $\hat{s}_z$-Messung zur Zeit t den Spin umgeklappt im Zustand $-$ zu finden, ergibt sich die sog *Rabi-Formel*

$$P_-(t) = \frac{\omega_1^2}{\delta^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) . \tag{9.31}$$

Interessant ist hier die Modulationstiefe – sie hängt stark von der Verstimmung zwischen der Frequenz des Wechselfeldes und der durch B bestimmten Präzessionsfrequenz ω_0 ab. Im Falle starker Verstimmung ist die W'keit für einen Spin-Umklapp zu allen Zeiten sehr klein. Im Resonanzfall findet man mit Sicherheit (W'keit eins) den Spin im umgeklappten Zustand zu Zeiten $t_n = (2n+1)\pi/\omega_1$, und das selbst falls die Amplitudes des Wechselfeldes b klein ist. Für Elektronen $\omega_0/(2\pi)/B \approx 28\text{GHz/T}$ was Zentimeterwellen entspricht. Für Protonen ist $2,79\omega_0/(2\pi)/B \approx 43\text{MHZ/T}$, entsprechend decameter-Wellen.

`[Hier Skizze des Rabi-Aufbaus mit zwei antiparallel angeordeneten SG, dazwischen Region mit Wechselfeld]`

Rabi hat im Jahr 1939 mit seiner Resonanz-Methode das magnetische Moment des Protons mit höchst Präzision bestimmt – was im Jahr 1944 mit dem Nobelpreis

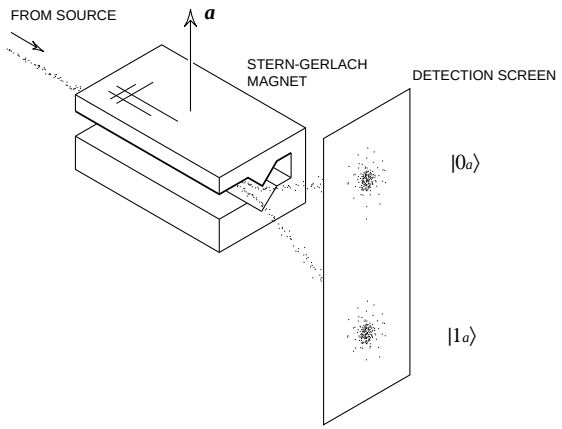


Abb 9.1 *Stern-Gerlach Effekt.*

belohn wurde. Seitdem bevölkert die Kernspinresonanz nicht nur die Labore und Praktika sondern findet vielfache Anwendungen in Medizin und Technik. Beispielsweise kann mit mit der Kernspinresonanz dem Gehirn in Echtzeit "beim Denken" zusehen ...

9.4 Stern-Gerlach Effekt

Besonders sinnfällig wird die Quantisierung des magnetischen Moments, auch *Richtungsquantisierung* genannt, im Stern-Gerlach Versuch. Dabei durchquert ein Strahl neutraler, Spin-1/2-behafteter Atome (Silberatome im Grundzustand etwa) das räumlich inhomogene Magnetfeld eines sog. *Stern-Gerlach Magneten*. Auf einem hinter dem Magneten aufgespannten Schirm beobachtet man dabei zwei Flecken.

Zwischen den Polschuhen verläuft das Magentfeld $\vec{B}(\vec{x})$ vorwiegend in z-Richtung, $|B_x|, |B_y| \ll |B_z|$, d.h. B_x und B_y dürfen in führender Ordnung vernachlässigt werden. Die Einstellenergie im Magnetfeld, Gl. (), liest sich demnach

$$\hat{H}_{\text{mag}} = -\gamma \vec{B}_z(z) \cdot \hat{\vec{s}} \tag{9.32}$$

wobei wir hier die Translationsfreiheitsgrade (Ort, Impuls) des Atoms klassisch behandeln. Wir befördern die Einstellenergie zum Potential. Aufgrund der z-Abhängigkeit des Magnetfeldes erfahren die Atome eine Kraft in z-Richtung,

$$F \equiv -\frac{d}{dz}\hat{H}_{\text{mag}} \tag{9.33}$$

$$= f\frac{\hat{s}_3}{\hbar} \tag{9.34}$$

mit der Proportionalitätskonstanten $f = \hbar\gamma\frac{\partial}{\partial z}B_z(z)|_{z=0}$. Im Zustand $|+\rangle := |s = 1/2, m = +1/2\rangle$ erfahren die Teilchen eine Ablenkung nach oben, $\langle +|F|+\rangle = \frac{f}{2}$, im

Zustand $|-\rangle := |s = 1/2, m = -1/2\rangle$ eine Ablenkung um den gleichen Betrag nach unten, $\langle -|F|-\rangle = -\frac{f}{2}$.

Nun könnte man meinen, daß Atome im Superpositionszustand $|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ eine Ablenkung irgendwo zwischen oben und unten erfahren. Das ist aber nicht der Fall. Vielmehr wird jedes einzelne der durch $|\psi\rangle$ beschriebenen Atome mit der Wahrscheinlichkeit $|\alpha|^2$ nach unten, und mit der Wahrscheinlichkeit $|\beta|^2 = 1 - |\alpha|^2$ nach oben abgelenkt: der Stern-Gerlach Analysator fungiert als Meßgerät für den Teilchenspin. Beobachtet wird nicht der Spin selber, sondern der Kanal "oben" bzw "unten". Ein Teilchen welches den unteren Kanal nimmt ist mit Sicherheit im Zustand $-\rangle$, ein Teilchen welches den oberen Kanal nimmt ist mit Sicherheit im Zustand $|+\rangle$. Tertium non datur.

Die z-Komponente des Impulses des Atoms nach Verlassen des SG Magneten dient als "Zeiger" für die Spin-Einstellung des Atoms. Die Einstellmöglichkeiten sind $p = \pm fT$, wobei T die Wechselwirkungszeit des Atoms mit dem Feld des SG Magneten. Der "Schnitt" zwischen der Quantenwelt und der klassischen Welt verläuft zwischen Zeiger und atomarem Spin: der Spin wird quantenmechanisch behandelt, der Zeiger klassisch.

`[Die folgenden Bemerkungen müssen noch ausgearbeitet werden]` Wir verschieben nun den Schnitt eine Ebene weiter indem wir auch den Zeiger quantenmechanisch behandeln. *Wenn* die Quantenmechanik konsistend ist, sollten sich an ihren Voraussagen über zu erwartende Meßergebnisse *nichts* ändern. Die Analyse, die Sie zum Teil in Übungen durchführen, zeigt: die Interpretation der Quantenmachanik ist konsistent. Das Bewußtsein des Beobachters spielt keine Rolle ...

9.5 Pauligleichung

Berücksichtigt man auch die Translationsfreiheitsgrade quantenmechanisch wird der Zustand eines Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchens durch einen Vektor $\bar{\psi}$ im Produktraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{trans}} \otimes \mathcal{H}_{\text{spin}}$ dargestellt. Wählt man eine Orstdarstellung für die Translationsfreiheitsgrade und eine Matrixdarstellung für den Spin

$$\bar{\psi}(\vec{x},t) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x},t) \\ \psi_-(\vec{x},t) \end{pmatrix} , \tag{9.35}$$

wobei $\psi_\pm(\vec{x})$ komplexwertige Funktionen mit (Normierung)

$$\int d^3x |\psi_+(\vec{x},t)|^2 + |\psi_-(\vec{x},t)|^2 = 1 \,. \tag{9.36}$$

Das Differential $|\psi_+(\vec{x},t)|^2 d^3x$ ist die W'keit, bei einer Messung zur Zeit t das Teilchen im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ mit "Spin rauf" (bzgl der z-Achse) zu finden. Entsprechend ist $|\psi_-(\vec{x})|^2 d^3x$ die W'keit, das Teilchen im Volumen d^3x bei $\vec{x}$ mit "Spin runter" (bzgl der z-Achse) zu finden. Die W'keit, das Teilchen – egal wo – mit "Spin rauf" zu finden ist $P_+ = \int d^3x |\psi_+(\vec{x},t)|^2$, und die W'keit, das Teilchen – egal wo – mit Spin runter zu finden ist $P_- = \int d^3x |\psi_-(\vec{x},t)|^2$. Da "Spin rauf" und "Spin runter" erschöpfende Alternativen $P_+ + P_- = 1$.

Die Dynamik des Spin-1/2 Teilchens ist durch eine Schrödingergleichung gegeben, die sog *Pauli-Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x},t) \\ \psi_-(\vec{x},t) \end{pmatrix} = \left\{ \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e\vec{A}(\vec{x},t) \right)^2 + e\Phi(\vec{x},t) - \gamma \hat{\vec{s}} \cdot \vec{B}(\vec{x},t) \right\} \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x},t) \\ \psi_-(\vec{x},t) \end{pmatrix} . \tag{9.37}$$

Der Gültigkeitsbereich der Pauligleichung ist auf nicht-relativistische Bewegung limitiert. Im Fall des Elektrons ($e = -e_0$, $\gamma = -g\frac{e_0}{2m}$) erhält man die Pauligleichung

und $g = 2$ im nicht-relativistischen Grenzfall aus der sog *Diracgleichung* die in der Vorlesung zur relativistischen Quantenmechanik aufgestellt wird.

Kapitel 10

Drehungen

10.1 Bahndrehimpuls und Drehungen

Wir betrachten ein Ensemble von Teilchen ohne Spin das von einem Instrument bei P präpariert wird. Die Wellenfunktion des Ensembles sei mit $\psi(\vec{x})$ bezeichnet. Ein um den Winkel ϕ um die Achse $\vec{n}$ gedrehtes Instrument präpariert – bei ansonsten gleichem Vorgehen – ein Ensemble das durch eine Wellenfunktion $\psi'(\vec{x})$ beschrieben wird. Da sich – abgesehen von der Lage des Instruments – bei der Präparation nichts ändert ist

$$\psi'(\vec{x}) = \psi(\bar{R}^{-1}_{\phi\vec{n}}\vec{x})\,, \tag{10.1}$$

wobei $\bar{R}_{\phi\vec{n}}$ orthogonale 3×3-Matrix, $\bar{R}^T_{\phi\vec{n}} = \bar{R}^{-1}_{\phi\vec{n}}$. Für eine Drehung um den Winkel ϕ um die z-Achse, $\vec{n} = \vec{e}_z$, beispielsweise

$$\bar{R}_{\phi\vec{e}_z} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{10.2}$$

Für kleine Winkel $\delta\phi$ kann die Wirkung von $\bar{R}$ auf einen Vektor $\vec{x}$ geschrieben werden

$$\bar{R}\vec{x} = \vec{x} + \delta\vec{\phi}\times\vec{x}\,. \tag{10.3}$$

Im Falle einer Drehung um die z-Achse

$$\psi'(x,y,z) = \psi(x+\delta\phi y, y-\delta\phi x, z) \approx \psi(x,y,z) + \delta\phi\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi(x,y,z) \tag{10.4}$$

$$= \psi(x,y,z) - \frac{i}{\hbar}\delta\phi\hat{\ell}_z\psi(x,y,z)\,. \tag{10.5}$$

Verallgemeinert für kleine Drehungen um eine beliebige Drehrichtung $\vec{n}$, $|\vec{n}| = 1$

$$\psi'(x,y,z) = \left[1 - \frac{i}{\hbar}\delta\phi\vec{n}\cdot\hat{\vec{\ell}}\right]\psi(x,y,z)\,. \tag{10.6}$$

Die Transformation unter endlichen Drehungen erhält man durch Hintereinanderschaltung kleiner Drehungen,

$$\psi'(x,y,z) = \lim_{N\to\infty}\left[1 - \frac{i}{\hbar}\frac{\phi}{N}\vec{n}\cdot\hat{\vec{\ell}}\right]^N\psi(x,y,z) \tag{10.7}$$

$$= \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\phi\vec{n}\cdot\hat{\vec{\ell}}\right\}\psi(x,y,z)\,. \tag{10.8}$$

Der hier verabredete Operator

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{n}\cdot\hat{\vec{\ell}}} \tag{10.9}$$

ist unitär

$$\hat{U}^{\dagger}_{\phi\vec{n}} = \hat{U}^{-1}_{\phi\vec{n}} = \hat{U}_{-\phi\vec{n}}\,. \tag{10.10}$$

Infolgedessn

$$\langle\phi,\psi\rangle = \langle\phi',\psi'\rangle\,. \tag{10.11}$$

Das Skalarprodukt zweier Zustände ist eine Invariante unter Drehungen!

Man sagt $\hat{U}_{\phi\vec{n}}$ vermmittele eine *unitäre Darstellung* der Drehung $\mathcal{R}\phi\vec{n}$ auf dem Hilbertraum der Zustände. Die orthogonale Matrix 3×3-Matrix $R_{\phi\vec{n}}$ hingegen vermittelt eine *Matrixdarstellung* der Drehung $\mathcal{R}\phi\vec{n}$ auf dem 3-dimensionalen Vektorraum der Ortsvektoren. Offensichtlich können Drehungen verschieden dargestellt werden.

Unter einer Drehung der Präparationsinstrumnete (=Zustände) transformieren sich die Erwartungswerte ungedrehter Messgeräte gemäß

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{U}^{\dagger}_{\phi\vec{n}}\hat{A}\hat{U}_{\phi\vec{n}}|\psi\rangle\,. \tag{10.12}$$

Definiert man hier eine transformierte Observable

$$\hat{A}' := \hat{U}^{\dagger}\hat{A}\hat{U} \tag{10.13}$$

liest sich Gl. ()

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{A}'|\psi\rangle\,. \tag{10.14}$$

Man beachte, dass die Observablen mit $\hat{U}^{\dagger}_{\phi\vec{n}}$ transformieren. Angesichts $\hat{U}^{\dagger}_{\phi\vec{n}} = \hat{U}_{-\phi\vec{n}}$ kann Gl. () interpretiert werden: Messungen an gedrehten Zuständen mit ungedrehten Messgeräten liefern die gleichen Ergebnisse wie Messungen an ungedrehten Zuständen mit “andersrum” gedrehten Apparaten.

Man kann die Messgeräte aber auch genauso drehen wie die Präparationsinstrumente. Dazu verabreden wir (beachte den Unterschied zu ())

$$\hat{A}_{\prime} := \hat{U}_{\phi\vec{n}} \hat{A} \hat{U}^{\dagger}_{\phi\vec{n}} \,, \tag{10.15}$$

also

$$\langle \psi' | \hat{A}_{\prime} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \,. \tag{10.16}$$

Lies: Messungen mit gedrehten Messgeräten $\hat{A}_{\prime}$ an gedrehten Zuständen ψ' liefern die gleichen Resultate wie Messungen mit ungedrehten Messgeräten $\hat{A}$ an ungedrehten Zuständen ψ.

10.2 Skalar, Vektor, Tensor

Ausgewertet für kleine Drehungen liefert das Transformationsgesetz

$$\hat{A}' = \hat{A} + \frac{i}{\hbar} \delta\phi \left[\hat{\ell}_n, \hat{A} \right] \,, \qquad \hat{\ell}_n = \vec{n} \cdot \hat{\vec{\ell}} . \tag{10.17}$$

Nun gibt es Messgeräte (Observable) die sind selbst invariant unter Drehungen, $\hat{A}' = \hat{A}$. Solche Observable heißen *skalar*, zuweilen *drehskalar*. Aus Gl. () liest man hier ab

$$\hat{A} \text{ skalar } \Leftrightarrow , \left[\hat{\vec{\ell}}, \hat{A} \right] = 0 \,. \tag{10.18}$$

Neben Skalaren gibt es noch andere Typen von Operatoren, am wichtigsten die *Vektoroperatoren*. Vektoroperatoren sind dadurch Charakterisiert, dass sich ihre Erwartungswerte wie die Komponenten eines Vektors transformieren. Das beste Beispiel

für einen Vektoroperator ist der Drehimpuls selber: Auswertung von Gl. () für den Drehimpuls zeigt nämlich im Falle einer Drehung um die z-Achse,

$$\hat{\ell}'_x = \hat{\ell}_x + \delta\phi\hat{\ell}_y \,, \tag{10.19}$$
$$\hat{\ell}'_y = \hat{\ell}_y - \delta\phi\hat{\ell}_x \,, \tag{10.20}$$
$$\hat{\ell}'_z = \hat{\ell}_z \,, \tag{10.21}$$

also genau das gleiche Transformationsverhalten wie der Ortsvektor $\vec{x}$.

Allgemein heißt ein Tripel von Operatoren $\hat{A}_i$, $i = x, y, z$ die kartesischen Komponenten eines Vektoroperator, wenn sich sich die $\hat{A}_i$ unter Drehungen wie die kartesischen Komponenten des Drehimpulsoperators transformieren, also

$$\hat{\vec{A}} = (\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z)\,\text{Vektoroperator} \Leftrightarrow \left[\hat{\ell}_i, \hat{A}_j\right] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{A}_k \,. \tag{10.22}$$

Prominenten Vektoroperatoren sind – neben dem Drehimpuls selber – der Impulsoperator $\hat{\vec{p}}$ und der Ortsoperator $\hat{\vec{q}}$.

Ausgerüstet mit einem präzisen Begriff eines Vektoroperators lassen sich jetzt auch Skalare leicht angegeben: alle Skalarprodukte von Vektoroperatoren sind Skalare – also beispielsweise die kinetische Energie, aber auch das Coulombpotential.

Ein Skalar heisst auch Tensor 0ter Stufe, und ein Vektor Tensor 1ter Stufe. Ein Tensor n-ter Stufe ist ein 3^n-Tupel von Grössen $T_{ij\ldots k}$, die sich unter Drehungen wie $A_iB_j\ldots C_k$ transformieren, wobei die A_i, B_i usw kartesische Komponenten eines Vektors.

10.3 Spin und Drehungen

Ein SGM mit Orientierung $\vec{a}$ kann bekanntlich herangezogen werden, um Spin-1/2 Teilchen im Zustand $|\uparrow_a\rangle$ zu präparieren: man schickt einfach Teilchen in irgendeinem Spinzustand hinein und blockiert den unteren Kanal. Teilchen im oberen Kanal sind dann sicherlich im Zustand $|\uparrow_a\rangle$. Der Erwartungswert

$$\langle\uparrow_a|\hat{\vec{\sigma}}|\uparrow_a\rangle = \vec{a} \tag{10.23}$$

ist ein Vektor. Entsprechend $\hat{\vec{\sigma}}$ ein Vektoroperator. Und da die kartesischen Komponenten obendrein der Drehimpulsalgebra genügen, dürfen wir Gl. () unbesehen übernehmen um die Darstellung der Drehung auf dem Spin-Hilbertraum anzugeben,

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\phi\vec{n}\cdot\hat{\vec{s}}\right\} \tag{10.24}$$

$$= \exp\left\{-i\frac{\phi}{2}\vec{n}\cdot\hat{\vec{\sigma}}\right\} \tag{10.25}$$

wobei wir von der Identität $\hat{\vec{\sigma}} = \frac{2}{\hbar}\hat{\vec{s}}$ Gebrauch gemacht haben.

Angesichts $\hat{\sigma}_n^{2k} = \hat{1}$ und $\hat{\sigma}_n^{2k+1} = \hat{\sigma}_n$ für $k = 0, 1, 2, \ldots$ kann $\hat{U}_{\phi\vec{n}}$ leicht explizit angegeben werden,

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = \cos(\phi/2)\hat{1} - i\sin(\phi/2)\vec{n}\cdot\hat{\vec{\sigma}}\,. \tag{10.26}$$

Man beachte, dass hier der halbe Drehwinkel auftritt. Das ist typisch für die Darstellung von Drehungen von Systemen mit halbzahligem Drehimpuls. Früher wurden Spinoren daher auch als *Halbvektoren* bezeichnet. Charakteristisch für die Darstellung auf Halbvektorräumen ist $\hat{U}_{2\pi\vec{n}} = -\hat{1}$. Bei einer Drehung um 360° werden Spinoren also mit dem Faktor (-1) multipliziert.

Die unitäre lässt sich schreiben

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = \xi_0 \hat{1} + i\vec{\xi} \cdot \hat{\vec{\sigma}} \qquad \text{mit} \quad \xi_0 = \cos(\phi/2)\,, \quad \vec{\xi} = -\sin(\phi/2)\vec{n}\,. \tag{10.27}$$

wobei

$$\xi_0^2 + \xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2 = 1\,. \tag{10.28}$$

Die ξ_i fungieren hier als Parameter, mit der die Darstellung der Drehungen für Spinoren parametrisiert werden. Sie können als Komponenten eines Vektors in einem 4-dimensionalen Euklidischen Raum aufgefasst werden. Wegen der Nebenbedingung (10.28), die die 3-dimensionale Oberfläche einer Einheitskugel im 4-dimensionalen Raum beschreibt, gibt es insgesamt aber nur drei unabhängige Parameter.

Setzt man jetzt

$$a := \xi_0 + i\xi_z\,, \qquad b := \xi_y + i\xi_x\,, \tag{10.29}$$

und wählt, um die Lesbarkeit zu erhöhen, die Standard-Matrixdarstellung, erhält man

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}\,. \tag{10.30}$$

wobei sich die Nebenbdingung (10.28) jetzt schreibt

$$|a|^2 + |b|^2 = 1\,. \tag{10.31}$$

Die Matrix ist unitär (das war klar) und ihre Determinante ist $\mathrm{Det}(\hat{U}_{\phi\vec{n}}) = 1$. Sie ist Element einer Matrixgruppe $SU(2)$. Topologisch ist die $SU(2)$ eine Sphäre S^3 in einem 4-dimensionalen Raum vgl. (10.28) bzw (10.31). Die komplexen Zahlen a und b heißen *Cayley-Klein Parameter*.[1]

[1] Die Cayley-Klein Parameter wurden von A. Caley und F. Klein bei der Beschreibung von Kreiselbewegungen eingeführt.

Die Matrixgruppe $SU(2)$ ist für die gesamte Physik von hervorragender Bedeutung. Hier haben wir gelernt, dass Drehungen auf Spinorräumen durch ihre Elemente dargestellt werden. Auf Vektorräumen, etwa dem Vektorraum der Ortsvektoren, werden Drehungen durch 3×3 orthogonale Matrizen dargestellt. Auch solche Matrizen bilden eine Gruppe, die $SO(3)$. Offensichtlich entspricht jedem Element der $SU(2)$ genau ein Element der $SO(3)$, nicht aber andersrum: es gibt immer zwei Elemente der $SU(2)$ denen genau ein Element aus der $SO(3)$ entspricht. Man sagt, die $SU(2)$ sei die *universelle Überlagerungsgruppe* der $SO(3)$.

Werden sowohl die Spin- als auch Translationsfreiheitsgrade berücksichtigt, wird die Drehung dargestellt

$$\bar{\psi} \mapsto \bar{\psi}' = \hat{U}_{\phi\vec{n}}\bar{\psi} \tag{10.32}$$

wo

$$\hat{U}_{\phi\vec{n}} = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\phi\vec{n}\cdot(\hat{\vec{\ell}} + \hat{\vec{s}})\right\} \tag{10.33}$$

Merke: die Erzeugende von Drehungen ist der Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\vec{j}} := \hat{\vec{\ell}} + \hat{\vec{s}} \tag{10.34}$$

der sich aus dem Spin und Bahndrehimpuls des Teilchens additiv zusammensetzt.

Hat man es mit einem System mehrerer Teilchen zu tun, N Teilchen etwa, numeriert $\alpha = 1, \ldots, N$, fungiert entsprechend der Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\vec{J}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \hat{\vec{j}}^{(\alpha)} \tag{10.35}$$

als Erzeugende der Drehung.

10.4 Ergänzung: Drehungen im $\mathbb{R}^3$

Hier geht es um Drehungen von Kartoffeln und anderen Körpern im $\mathbb{R}^3$. Sagt man "Drehung" kann damit zweierlei gemeint sein. In der sog *aktiven* Interpretation, symbolisch $R^{(A)}$, werden Punkte relativ zu einem festen Koordinatensystem gedreht. Bei der sog *passiven* Interpretation, symbolisch $R^{(P)}$, bleiben die Punkte fest, aber das Koordinatensystem wird gedreht. Wird nun zuerst das Koordinatensystem gedreht, und dann – mit gleicher Drehung – die Punkte, haben nach dieser kombinierten Transformation alle Punkte im gedrehten Koordinnatensystem die gleichen Koordinaten wie vorher, symbolisch $R^{(A)}R^{(P)} = 1$. Das gleiche gilt für die umgekehrte Reihenfolge, und also

$$R^{(A)}R^{(P)} = R^{(P)}R^{(A)} = 1 \text{ bzw } R^{(A)} = {R^{(P)}}^{-1}. \tag{10.36}$$

Die Moral ist hier, dass es ziemlich egal ist ob man über Drehungen in der aktiven oder passiven Interpretation redet – das eine ist schließlich lediglich das Inverse des anderen. Man sollte allerdings, um nicht dauerend mit den negativen und positiven Vorzeichen durcheinander zu kommen, konsistent sein. Wir sehen Drehungen aktiv.

Als PhysikerIn ist man versucht, bei Drehungen sofort an orthogonale Matrizen (aus der $SO(3)$) zu denken. Das werden auch wir gleich tun. Zunächst aber versuchen wir mal, Drehungen ohne Matrixkalkül zu formulieren.

Drehungen im $\mathbb{R}^3$ sind charakterisiert:

1. Drehungen lassen Abstände und Winkel unverändert.
2. Jede Drehung R wird durch die Angabe eines Einheitsvektors $\vec{n}$, der eine Gerade von Fixpunkten – die sog *Drehachse* – und einen Drehsinn bestimmt (rechte Hand Regel!), und Angabe eines Drehwinkels ϕ eindeutig festgelegt.[2]

[2] Das gilt schon nicht mehr für Drehungen im $\mathbb{R}^4$. Eine "Achse" ist ja ein ein-dimensionaler

3. Jede Drehung kann rückgängig gemacht werden, und zwei verschiedene Drehungen, die man an einer Kartoffel hintereinander ausführt, könne auch durch eine einzige Drehung realisiert werden. Kurz: Drehungen bilden eine *Gruppe* wobei "nix machen" als Einheitselement fungiert.

4. Bei Drehungen um eine feste Achse $\vec{n}$ kommt es nicht auf die Reihenfolge an; solche Drehungen bilden eine *Abelsche Gruppe*,

$$R_{\phi'\vec{n}}R_{\phi\vec{n}} = R_{(\phi'+\phi)\vec{n}} = R_{(\phi+\phi')\vec{n}} = R_{\phi\vec{n}}R_{\phi'\vec{n}}\,. \tag{10.37}$$

5. Will man eine Kartoffel um eine Achse $\vec{n}$ um den Winkel ϕ drehen, kann man auch erst $\vec{n}$ irgendwie nach $\vec{m}$ drehen, dann die Kartoffel um den gewünschten Drehwinkel ϕ um die Achse $\vec{m}$ drehen, und dann die erste Drehung wieder rückgängig machen. Gruppentheoretiker sagen, dass Drehwinkel die sog *Konjugationsklassen* der Drehgruppe kennzeichnen; wir sagen

$$R_{\phi\vec{n}} = R_{\vec{n}\leftarrow\vec{m}}R_{\phi\vec{m}}R_{\vec{m}\leftarrow\vec{n}} \tag{10.38}$$

wobei $R_{\vec{m}\leftarrow\vec{n}}$ irgendeine Drehung die die $\vec{n}$-Achse in die $\vec{m}$-Achse überführt, und $R_{\vec{n}\leftarrow\vec{m}}$ ihre Inverse.

Sei also im folgenden $\vec{n}$ Drehachse, und $\vec{v}$ irgendein Vektor den es um den Winkel ϕ zu drehen gilt. Die Drehung lässt die Komponente in Drehrichtung, $\vec{v}_\parallel = \vec{n}(\vec{n}\cdot\vec{v})$, unverändert. Sie betrifft nur die Projektion von $\vec{v}$ auf den zu $\vec{n}$ orthogonalen zweidimensionalen Unterraum, $\vec{v}_\perp = \vec{v}-\vec{v}_\parallel$. Außerdem ist mit $\vec{n}\times\vec{v}$ auf diesem Unterraum ein zweiter, zu $\vec{v}_\perp$ (und zu $\vec{n}$) orthogonaler Vektor eingeführt (man beachte $\vec{v}_\perp =$

affiner Raum. Im $\mathbb{R}^4$ zeichnet so eine Achse allenfalls einen drei-dimensionalen Raum aus, und Drehungen in einem solchen bedürfen halt der Angabe dreier Winkel um eine Drehung um die ausgezeichnete Achse zu beschreiben.

$-\vec{n} \times (\vec{n} \times \vec{v})$). Kurz: $\vec{v}_\perp$ und $\vec{n} \times \vec{v}$ sind orthogonale Basisvektoren in dem zu $\vec{n}$ orthogonalen Unterraum. Wird nun $\vec{v}$ gedreht, kann das Bild der Drehung, $R(\vec{v}) = \vec{v}' = \vec{v}'_\parallel + \vec{v}'_\perp$ nach dieser Basis entwickelt werden, $\vec{v}'_\perp = \cos(\tau)\vec{v}_\perp + \sin(\tau)\vec{n} \times \vec{v}$. Ruft man sich wieder in Erinnerung $\vec{v}'_\parallel = \vec{v}_\parallel$ und $\vec{v}_\perp = \vec{v} - \vec{v}_\parallel$

$$R_{\phi\vec{n}}(\vec{v}) = \cos\phi\vec{v} + (1 - \cos\phi)\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{v}) + \sin\phi\vec{n} \times \vec{v}\,. \tag{10.39}$$

Die hier gefunden Darstellung der Drehung (von Vektoren) ist offensichtlich *linear*,[3] muss sich also auch als 3×3-Matrix schreiben lassen.

In einer Matrixdarstellung wird aus dem Kreuzprodukt eine antisymmetrische Matrix,

$$\vec{n} \times \cdot \mapsto \begin{pmatrix} 0, & -n_z, & n_y \\ n_z, & 0, & -n_x \\ -n_y, & n_x, & 0 \end{pmatrix}, \tag{10.40}$$

und aus dem Projektor $\vec{n}(\vec{n}\cdot$ eine symmetrische Matrix (vom Rang 1),

$$\vec{n}(\vec{n}\cdot \mapsto \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_y n_x & n_y^2 & n_y n_z \\ n_z n_x & n_z n_y & n_z^2 \end{pmatrix}, . \tag{10.41}$$

Die Matrixdarstellung der Abbildung () liest sich also

$$R_{\phi\vec{n}} \mapsto \bar{R}_{\phi\vec{n}} = \cos\phi \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (1 - \cos\phi) \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & n_x n_z \\ n_y n_x & n_y^2 & n_y n_z \\ n_z n_x & n_z n_y & n_z^2 \end{pmatrix} + \sin\phi \begin{pmatrix} 0, & -n_z, & n_y \\ n_z, & 0, & -n_x \\ -n_y, & n_x, & 0 \end{pmatrix}. \tag{10.42}$$

So wird sie zwar wenig gebraucht, aber wer Matrizen mag soll in Gottes Namen seine Freude damit haben.

[3] ... denn das Euklidische Skalarprodukt $(\vec{n}\cdot)$ und das Kreuzprodukt $\vec{n} \times \cdot$ sind linear!

Insbesondere für Drehungen um die kartesischen Achsen[4]

$$\bar{R}_{\phi x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\sin\phi \\ 0 & \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}, \tag{10.43}$$

$$\bar{R}_{\phi y} = \begin{pmatrix} \cos\phi & 0 & \sin\phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\phi & 0 & \cos\phi \end{pmatrix}, \tag{10.44}$$

$$\bar{R}_{\phi z} = \begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi & 0 \\ \sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{10.45}$$

Die Angabe einer Drehung mittels Drehachse und Winkel ist nicht die einzige Möglichkeit, Drehungen zu parametrisieren. Ein berühmter Satz von Euler besagt dass jede Drehung im $\mathbb{R}^3$ als Sequenz von drei Drehungen um 3 definierte Achsen komponiert werden kann. Wir betrachten die aktive Drehung von drei sog *Köperachsen*, in der Endlage bezeichnet ξ, η, ζ, gegenüber drei festen Raumachsen, bezeichnet x, y, z. Anfänglich fallen Köperachsen und Raumachsen x, y, z zusammen.

1. Drehe um die z-Achse um $0 \leq \alpha \leq 2\pi$; dreht die Körperachsen $\{x, y, z\}$ nach $\{\xi', \eta', \zeta' = z\}$.
2. Drehe um die η'-Achse um $0 \leq \beta \leq \pi$; dreht $\{\xi', \eta', \zeta'\}$ nach $\{\xi'', \eta'' = \eta', \zeta''\}$.
3. Drehe um die ζ''-Achse um $0 \leq \gamma \leq 2\pi$; dreht $\{\xi'', \eta'', \zeta''\}$ in die Endlage $\{\xi, \eta, \zeta = \zeta''\}$.

[4] Das sind die Drehmatrizen in der sog *fundamentalen Darstellung* der $SO(3)$. Andere Darstellungen, also Darstellungen mit einer höheren Dimension des Trägerraums, erhält man entweder durch "Tensorierung", oder durch Exponential-Abbildung der Darstellungen der Lie-Algebra.

Das Resultat liest sich

$$R_{\alpha\beta\gamma} = R_{\gamma\zeta''} R_{\beta\eta'} R_{\alpha z} \tag{10.46}$$

Etwas unangenehm sind hier die Drehungen um Zwischenachsen η' bzw ζ'' – schließlich wird deren Lage erst durch die vorangehenden Drehungen festgelegt. Da aber Drehwinkel Konjugationsklassen bezeichnen, vgl Gl. (), ist doch $R_{\beta\eta'} = R_{\alpha z} R_{\beta y} R_{\alpha z}^{-1}$ und $R_{\gamma\zeta''} = R_{\beta\eta'} R_{\gamma z} R_{\beta\eta'}^{-1}$, und also

$$R_{\alpha\beta\gamma} = R_{\alpha z} R_{\beta y} R_{\gamma z} \,. \tag{10.47}$$

Man beachte die Drehwinkelsequenz "erst γ, dann β, dann α", die gegenüber () invertiert ist.

Beachte: Polarkoordinaten φ, ϑ der ζ''-Achse stimmen mit α, β überein. Die Parametrisierung $(\alpha, \beta, \gamma) \mapsto$ Drehung ist nicht eineindeutig: $R_{\alpha 0 \gamma}$ beschreibt die gleiche Drehung wie $R_{\alpha' 0 \gamma'}$ sofern nur $\alpha + \gamma = \alpha' + \gamma'$.

Weil wir die einzelnen Faktoren schon kennen – vgl () – ist es ein leichtes, die Euler-Drehung als Matrix anzugeben,

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \,. \tag{10.48}$$

Es ist vielleicht ganz nützlich darauf hinzuweisen, dass die Spaltenvektoren mit den Richtungsvektoren $\vec{\xi}$, $\vec{\eta}$, $\vec{\zeta}$ der Euler'schen Köperachsen in der Endlage identifiziert werden können. Die bilden natürlich ein orthonormales System: die Matrix $\bar{R}_{\alpha\beta\gamma}$ ist – wie jede Drehmatrix – eine orthogonale Matrix.

Kapitel 11

Addition von Drehimpulsen

11.1 Gesamtdrehimpuls

Werden zwei Systeme, System "Alice" mit Drehimpuls $\hat{\vec{j}}^{(1)}$, System "Bob" mit Drehimpuls $\hat{\vec{j}}^{(2)}$, zu einem Gesamtsystem vereinigt, ist mit der algebraischen Summe

$$\hat{J}_i = \hat{j}_i^{(1)} \otimes \hat{1}_{\text{Bob}} + \hat{1}_{\text{Alice}} \hat{j}_i^{(2)} \,, \qquad i = x, y, z \tag{11.1}$$

ein kartesisches Tripel von Operatoren erklärt, das angesichts der Vertauschungsrelationen

$$\left[\hat{J}_x, \hat{J}_y\right] = i\hbar \hat{J}_z \,, \qquad xyz \text{ zyklisch} \tag{11.2}$$

$$\left[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_i\right] = 0 \,, \qquad i = x, y, z \,. \tag{11.3}$$

mit den Komponenten eines Drehimpuls identifiziert werden dürfen, genannt der *Gesamtdrehimpuls*

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{j}}^{(1)} + \hat{\vec{j}}^{(2)} \,. \tag{11.4}$$

Der Gesamtdrehimpuls wirkt auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{Alice}} \otimes \mathcal{H}_{\text{Bob}}$ der bezglich der Drehimpulsfreiheitsgrade von den Produktvektoren

$$|j^{(1)}m^{(1)}; j^{(2)}m^{(2)}\rangle := |j^{(1)}m^{(1)}\rangle \otimes |j^{(2)}m^{(2)}\rangle \tag{11.5}$$

aufgespannt wird.

Die Produktvektoren (11.5) sind Eigenvektoren von $\hat{\vec{j}}^{(1)^2}$, $\hat{\vec{j}}^{(2)^2}$, $\hat{j}_z^{(1)}$ und $\hat{j}_z^{(2)}$, aber nicht von $\hat{\vec{J}}^2$ (denn $[\hat{\vec{J}}^2, \hat{j}_z^{(\alpha)}] \neq 0$, $\alpha = 1, 2$). Allerdings kommutieren die Quadratlängen der Einzeldrehimpulse $\hat{\vec{j}}^{(1)^2}$, $\hat{\vec{j}}^{(2)^2}$, die algebraische Summe $\hat{J}_z = \hat{j}_z^{(1)} + \hat{j}_z^{(2)}$ und die Quadratlänge des Gesamtdrehimpulses$\hat{\vec{J}}^2$. Es gibt daher ein gemeinsames System von Eigenvektoren $|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$[1] Die Frage ist, welche Werte J annehmen kann, und wie sich die $|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$ durch die Produktbasis ausdrücken lassen.

11.2 Addition zweier Spin-1/2

Bevor wir diese Frage im Allgemeinen beantworten, betrachten wir das einfache Beispiel der Addition zweier elementarer Spins,

$$\hat{\vec{S}} := \hat{\vec{s}}^{(1)} + \hat{\vec{s}}^{(2)} \,. \tag{11.6}$$

[1] Zuweilen schreibt man hier $|JMj^{(1)}j^{(2)}(\ldots)\rangle$ wobei $(\ldots)$ einen weitereren Satz von Quantenzahlen bezeichnet, der sich bei Wirkung von $\hat{\vec{J}}$ allerdings nicht ändert.

Der Hilbertraum des Teilchenpaares ist jetzt $\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{H}_{\frac{1}{2}}$. Aufgespannt wird er von den Vektoren (wir unterdrücken die Angabe $s = \frac{1}{2}$ und lassen auch das Subskript z an den Pfeilen weg)

$$|\uparrow\uparrow\rangle\,, \quad |\uparrow\downarrow\rangle\,, \quad |\downarrow\uparrow\rangle\,, \quad |\downarrow\downarrow\rangle\,. \tag{11.7}$$

Allerdings ist $\hat{\vec{S}}^2$ in dieser Basis nicht diagonal, beispielsweise $\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)$. Für $|\uparrow\uparrow\rangle$ ist die z-Komponente des Gesamtspins maximal, $\hat{S}_z|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar 1|\uparrow\uparrow\rangle$. Für diesen Vektor auch $\hat{\vec{S}}^2|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar^2 2|\uparrow\uparrow\rangle$, also

$$|S=1, M=1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle\,. \tag{11.8}$$

Wendet man hier den Leiteroperator $\hat{S}_- := \hat{s}_-^{(1)} + \hat{s}_-^{(2)}$ an, erinnert sich an (), findet man

$$|S=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right)\,. \tag{11.9}$$

Nochmalige Anwendung von $\hat{S}_-$ ergibt

$$|S=1, M=-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \tag{11.10}$$

Damit sind alle drei Zustände zu $S = 1$ bestimmt. Der Hilbertraum des 2-Spin Systems iat aber 4-dimensional, es fehlt also noch ein Vektor. In der Tat ist der Unterraum zu $M = 0$ zweidimensional – er wird aufgespannt von den beiden Vektoren $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ – und die zu () orthogonale Linearkombination

$$|S=0, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)\,. \tag{11.11}$$

entpuppt sich $\hat{\vec{S}}^2|S=0, M=0\rangle = 0$, also $S = 0$, wie in der Notation antizipiert.

Zusammengefasst

$$
\begin{array}{lll}
|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right] & & \textsc{Singlett} \\
\left.\begin{array}{lcl}
|1,-1\rangle & = & |\downarrow\downarrow\rangle \\
|1,0\rangle & = & \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right] \\
|1,1\rangle & = & |\uparrow\uparrow\rangle
\end{array}\right\} & & \textsc{Triplett}
\end{array}
\tag{11.12}
$$

Das Singlett transformiert trivial unter Drehungen – nämlich gar nicht: es verhält sich wie ein s-Zustand Das Triplett transformiert wie ein p Zustand, also wie ein Vektor.

11.3 Clebsch-Gordan and all that ...

Für festes $j^{(1)}$ und $j^{(2)}$ spannen die Produktvektoren einen $(2j^{(1)}+1)(2j^{(2)}+1)$ dimensionalen Unterraum auf. Dieser Unterraum ist bekanntlich invariant unter der Wirkung der Leiteroperatoren $\hat{j}_{\pm}^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2$, und also insbesonder invariant unter der Wirkung von $\hat{J}_{\pm} := \hat{j}_{\pm}^{(1)} + \hat{j}_{\pm}^{(2)}$. Ausserdem ändern weder $\hat{J}_a$ noch $\hat{\vec{J}}^2$ die Quantenzahlen $j^{(1)}$ und $j^{(2)}$. Infolgedessen wird es möglich sein, den Produktraum $\mathcal{H} := \mathcal{H}_{j^{(1)}} \otimes \mathcal{H}_{j^{(2)}}$ in eine direkte Summe zu zerlegen,

$$
\mathcal{H}_{j^{(1)}} \otimes \mathcal{H}_{j^{(2)}} = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} \oplus \mathcal{H}_J \tag{11.13}
$$

wobei $\mathcal{H}_J$, für festes J, $j^{(1)}$ und $j^{(2)}$, von $(2J+1)$ Basisvektoren $|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$ aufgespannt wird, $M = -J, -J+1, \ldots, J$, die eine gemeinsame Eigenbasis von $\hat{\vec{J}}^2$ und

$\hat{\vec{J}}_z$ bilden,

$$\hat{\vec{J}}^2|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle = \hbar^2 J(J+1)|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle \tag{11.14}$$

$$\hat{\vec{J}}_z|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle = \hbar M|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle\,, \qquad M=-J,-J+1,\ldots,J\,. \tag{11.15}$$

Die Vektoren $|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$ werden sich dabei als Linearkombinationen der Produktvektoren schreiben lassen müssen,

$$|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle = \sum_{m,\mu} c^{JMj^{(1)}j^{(2)}}_{m^{(1)}m^{(2)}}|j^{(1)}m^{(1)};j^{(2)},m^{(2)}\rangle \tag{11.16}$$

worin die $c^{JMj^{(1)}j^{(2)}}_{m^{(1)}m^{(2)}}$ gewisse Koeffizienten, sog *Clebsch-Gordan Koeffizieten*, die es nun zu bestimmen gilt.

Weil einerseits $\hat{J}_z j^{(1)}j^{(2)}|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle = \hbar M|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$, andererseits $(\hat{j}_z^{(1)}+\hat{j}_z^{(2)})|j^{(1)}m^{(1)};j^{(2)},m^{(2)}\rangle = \hbar(m^{(1)}+m^{(2)})|j^{(1)}m^{(1)};j^{(2)},m^{(2)}\rangle$, lesen wir hier ab

$$c^{JMj^{(1)}j^{(2)}}_{m^{(1)}m^{(2)}} \propto \delta_{M,m^{(1)}+m^{(2)}} \tag{11.17}$$

d.h. die Doppelsumme in (11.16) ist in Wirklichkeit eine Einfachsumme. Ausserdem lernen wir hier, dass Vektoren $|JMj^{(1)}j^{(2)}\rangle$ für festes M, aber variables J, und Vektoren $|j^{(1)}m^{(1)};j^{(2)},m^{(2)}\rangle$ für festes $M=m^{(1)}+m^{(2)}$, aber variable $m^{(1)},m^{(2)}$, den gleichen Raum aufspannen. `Diskutier` $m^{(1)}m^{(2)}$ `vs` JM `Diagramm]`

Für Maximalwerte $m^{(1)}=j^{(1)}$ und $m^{(2)}=j^{(2)}$ gibt es keine Freiheit "variables $m^{(1)},m^{(2)}$", und also keine Freiheit "variables J". Im Gegenteil, mit $M_{\max}=j^{(1)}+j^{(2)}$ Maximalwert aller möglichen M-Werte haben wir wegen $M=-J,-J+1,\ldots,J$ auch den Maximalwert aller möglichen J-Werte gefunden, $J_{\max}=j^{(1)}+j^{(2)}$. Den Minimalwert konstruiert man durch Aufsummieren der Dimensionen, $\sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}=j^{(1)}+j^{(2)}}(2J+$

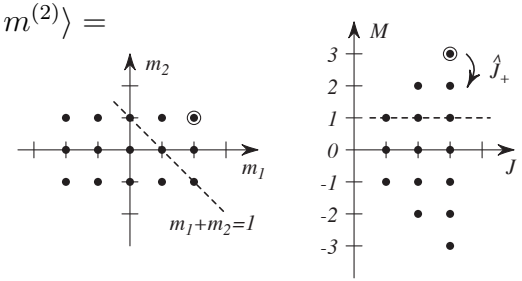


Abb 11.1 *Zustände in der ungekoppelten Basis (links) und in der gekoppelten Basis (rechts) für $j_1=2$ und $j_2=1$.*

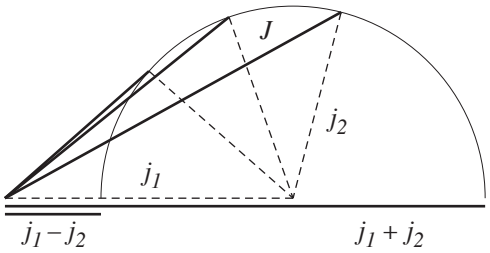


Abb 11.2 *Dreiecksregel: Geraden der Länge j_1 und j_2 so aneinanderlegen, dass die Resultierende Länge $J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \ldots, j_1 + j_2$, wobei hier $j_1 = 3$, $j_2 = 2$.*

$1) = (2j^{(1)}+1)(2j^{(2)}+1)$, und erhält $J_{\min} = |j^{(2)} - j^{(1)}|$. Der Wertebereich der möglichen J-Werte ist damit bestimmt,

$$J = |j^{(1)} - j^{(2)}|, |j^{(1)} - j^{(2)}| + 1, \ldots, j^{(1)} + j^{(2)} \,. \tag{11.18}$$

Verabreden wir jetzt (Phasenkonvention!),

$$|J_{\max} J_{\max} j^{(1)} j^{(2)}\rangle = |j^{(1)} j^{(1)}; j^{(2)} j^{(2)}\rangle \tag{11.19}$$

liegt damit auch der erste Clebsch-Gordan Koeffizient fest, $c^{J_{\max} M_{\max} j^{(1)} j^{(2)}}_{m^{(1)} m^{(2)}} = \delta_{M, m^{(1)}+m^{(2)}} \delta_{m^{(1)} j^{(1)}} \delta_{m^{(2}}$ Die anderen $(2J_{\max} + 1)$ Vektoren zu festem $J = J_{\max}$ konstruiert man durch wiederholtes Anwenden des Leiteroperators $\hat{J}_- = \hat{j}^{(1)}_- + \hat{j}^{(2)}_-$ und jeweils anschließender Normierung.

Im ersten Schritt

$$\begin{aligned} \hat{J}_- |J_{\max} J_{\max} j^{(1)} j^{(2)}\rangle &= \hbar\sqrt{2(j^{(1)} + j^{(2)})} |J_{\max}(J_{\max} - 1) j^{(1)} j^{(2)}\rangle && (11.20) \\ &= \hbar\sqrt{2j^{(1)}} |j^{(1)}(j^{(1)} - 1); j^{(2)} j^{(2)}\rangle + \hbar\sqrt{2j^{(2)}} |j^{(1)} j^{(1)}; j^{(2)}(j^{(2)} - 1)\rangle && (11.21) \end{aligned}$$

und also

$$|J_{\max}(J_{\max}-1) j^{(1)} j^{(2)}\rangle = \sqrt{\frac{j^{(1)}}{j^{(1)} + j^{(2)}}} |j^{(1)}(j^{(1)}-1); j^{(2)} j^{(2)}\rangle + \sqrt{\frac{j^{(2)}}{j^{(1)} + j^{(2)}}} |j^{(1)} j^{(1)}; j^{(2)}(j^{(2)}-1)\rangle \,. \tag{11.22}$$

Rechts steht hier eine Linearkombination zweier Vektoren $|j^{(1)}(j^{(1)} - 1) j^{(2)} j^{(2)}\rangle$ und $|j^{(1)}, j^{(1)}; j^{(2)}, j^{(2)} - 1\rangle$. Eine dazu orthogonale Linearkombination der gleichen Vektoren definiert den einen gemeinsamen Eigenvektor von $\hat{\vec{J}}^2$ und $\hat{J}_z$ zu Eigenwerten $\hbar^2(J_{\max} - 1)(J_{\max} - 2)$ bzw $\hbar(J_{\max} - 1)$, wobei $J_{\max} = j^{(1)} + j^{(2)}$.

11.4 Übung: Addition Bahndrehimpuls und Spin-1/2

Wird beim Wasserstoffproblem auch der Spin der Elektrons berücksichtigt ist mit

$$\hat{\vec{j}} := \hat{\vec{l}} + \hat{\vec{s}} \tag{11.23}$$

der Gesamtdrehimpuls des Elektrons verabredet.

Der Wertebereich ist $\ell = 0, 1, 2, \ldots$. Zu jedem ℓ (mit Ausnahme $\ell = 0$) gibt es zwei mögliche Werte $j = \ell \pm \frac{1}{2}$. Für $\ell = 0$ gibt es nur ein $j = \frac{1}{2}$.

Für $\ell = 1, 2, \ldots$

$$|\ell \pm \tfrac{1}{2}, M; \ell; \tfrac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} + M}{2\ell + 1}}|\ell, M \mp \tfrac{1}{2}\rangle|\pm\rangle \pm \sqrt{\frac{\ell + \frac{1}{2} - M}{2\ell + 1}}|\ell, M \pm \tfrac{1}{2}\rangle|\mp\rangle \tag{11.24}$$

Für $\ell = 0$

$$|\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{1}{2}; 0; \tfrac{1}{2}\rangle|0, 0\rangle|\pm\rangle\,. \tag{11.25}$$

Spektroskopisch notiert man die M-Multipletts in der Form $n\ell_J$, etwa $2P_{\frac{1}{2}}$ oder $2P_{\frac{3}{2}}$. In der Grobstruktur ("Kepler-Atom") sind diese beiden Niveaus anergetisch entartet. Wird die Wechselwirkung des Spins mit dem Bahndrehimpuls in der Feinstruktur erfasst, wird diese Entartung aufgehoben.

Kapitel 12

Stationäre Störungstheorie

Für die gesamte theoretische Physik gilt: exakte Lösungen sind die Ausnahmen. Näherungsverfahren sind die Regel.

Das Arbeitspferd einer systematischen Analyse von Störungen ist die sog *stationäre Störungstheorie*. Ihr ist die vorliegende Vorlesung gewidmet. Ihre Schwestern sind die *zeitabhängige Störungstheorie*, die in einer späteren Vorlesung besprochen wird, und die *Streutheorie*, die in voller Schönheit im 6. Fachsemester präsentiert wird. Darüberhinaus gibt es noch sog *Variationsmehtoden*, die in der Chemie gerne benutzt werden, und die sog *Semiklassik*, eine Entwicklung in Potenzen von $\hbar$, die auch unter dem Namen "WKB-Methode" firmiert.

Gegeben ist ein Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{12.1}$$

wobei $\hat{V}$ eine zeitunabängige "Störung", und die Eigenvektoren $|r\rangle$ und Eigenenergien $E_r^{(0)}$ von $\hat{H}_0$ vollständig bekannt seien. Gesucht ist eine Lösung $|\psi\rangle$ und dazu-

gehörige Energie E der stationären Schrödingergleichung

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{V}\right] |\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{12.2}$$

die im Grenzfall verschwindender Störung in eine bestimmte bekannte Lösung der ungestörten stationären Schrödingergleichung übergeht,

$$\lim_{V\to 0} |\psi\rangle = |s\rangle\,, \qquad \lim_{V\to 0} E = E_s^{(0)}\,. \tag{12.3}$$

Es ist zu unterscheiden: (i) der Zustand $|s\rangle$ ist nicht entartet, (ii) der Zustand $|s\rangle$ ist entartet, d.h. es gibt verschiedene orthogonale Zustände zum gleichen Eigenwert $E_s^{(0)}$.

12.1 Nichtentartetes Niveau

Um Ordnung in die Entwicklung zu bekommen, setzt man formal $\hat{V} \to \varepsilon\hat{V}$, betrachtet ε als kleinen Paramter, und setzt am Ende der Rechnung $\varepsilon = 1$.

Zwei Verfahren sind gebräuchlich. In der Rayleigh-Schrödinger'schen Störungstheorie werden der gesuchte Eigenwert und der dazugeörige Eigenvektor in Form einer Potenzreihe in ε als Ansatz in die Schrödingergleichung eingesetzt, nach Potenzen in ε sortiert, und schließlich wird das entstehende Gleichungssystem gelöst.

Im Projektorformalismus von Brillouin und Wigner verzichtet man zunächst auf eine Taylorreihe, und formuliert stattdessen eine implizite Gleichung für die Energieeigenwerte die erst am Ende mittels Taylorentwicklung gelöst ist. Das Verfahren besticht durch seine Eleganz weswegen wir es hier kurz vorstellen.

Ausgangspunkt ist der Projektor auf den ungestörten Zustand $|s\rangle$ und sein orthogonales Kompläment,

$$\hat{P} = |s\rangle\langle s|\,, \qquad \hat{Q} \equiv \hat{1} - \hat{P} = \sum_{r\neq s} |r\rangle\langle r|\,. \tag{12.4}$$

Die stationäre Schrödingergleichung $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ zerfällt mittels $|\psi\rangle = \hat{1}|\psi\rangle = \hat{P}|\psi\rangle + \hat{Q}|\psi\rangle$, anschließender Multiplikation (von links) mit $\hat{P}$ bzw. $\hat{Q}$ und unter Beachtung der Projektoreigenschaften von $\hat{P}$ bzw. $\hat{Q}$ in zwei Gleichungen

$$\hat{H}_{PP}|\psi_P\rangle + \hat{H}_{PQ}|\psi_Q\rangle = E|\psi_P\rangle\,, \tag{12.5}$$

$$\hat{H}_{QP}|\psi_P\rangle + \hat{H}_{QQ}|\psi_Q\rangle = E|\psi_Q\rangle\,, \tag{12.6}$$

wobei $|\psi_P\rangle = \hat{P}|\psi\rangle$ und $\hat{H}_{PQ} = \hat{P}\hat{H}\hat{Q}$ etc..

Offensichtlich haben wir es mit einer Art Eigenwertproblem einer 2×2-Matrix zu tun, wobei – im Gegensatz zum üblichen Fall – die Matrixeinträge in diesem Falle Operatoren, nicht c-Zahlen, sind.

Aus der zweiten Gleichung (12.6) erhalten wir[1]

$$|\psi_Q\rangle = [E - \hat{H}_{QQ}]^{-1}\hat{V}_{QP}|\psi_P\rangle\,, \tag{12.7}$$

wobei wegen $\hat{Q}\hat{H}_0\hat{P} = 0$ (Beweis!) auch $\hat{H}_{QP} = \hat{V}_{QP}$. Einsetzen in die erste Gleichung (12.5), Multiplikation von links mit $\langle s|$, und Kürzen durch $\langle s|\psi_P\rangle \equiv \langle s|\psi\rangle$ liefert schließlich

$$E = E_s^{(0)} + \langle s|\hat{V}|s\rangle + \langle s|\hat{V}\hat{Q}[E - \hat{H}_{QQ}]^{-1}\hat{Q}\hat{V}|s\rangle\,. \tag{12.8}$$

[1] Es darf angenommen werden, daß der Operator $[E - \hat{H}_{QQ}]^{-1}$ existiert, da zumindest im Grenzfall $\varepsilon \to 0$ das Spektrum von $\hat{\Delta} := [E - \hat{H}_{QQ}]$ den Wert 0 nicht enthält, $\lim_{\varepsilon\to 0} \sigma \hat{Delta} = \{E_s^{(0)} - E_r^{(0)} | r \neq s\}$.

Das ist eine implizite Gleichung für E da hier das gesuchte E sowohl links als auch rechts in der Gleichung steht.

Den Eigenzustand zu E erhält man mit Gl. (12.7),

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |s\rangle\langle s|\psi\rangle + |\psi_Q\rangle && (12.9) \\ &= |s\rangle\langle s|\psi\rangle + [E - \hat{H}_{QQ}]^{-1}\hat{Q}\hat{V}|s\rangle\langle s|\psi\rangle\,. && (12.10) \end{aligned}$$

Um die noch zu bestimmende c-Zahl $\langle s|\psi\rangle$ festzulegen, besinnen wir uns auf die Normierungsbedinung $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, und erhalten aus (12.10)

$$|\langle s|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{1 + \langle s|\hat{V}\hat{Q}[E - \hat{H}QQ]^{-2}\hat{Q}\hat{V}|s\rangle} \tag{12.11}$$

Damit liegt alles fest, wenn nur E bekannt ist.

Wenn alles gut geht wird sich der gesuchte Energieeigenwert E in der Form

$$E = E^{(0)} + E(1) + E^{(2)} + \ldots \tag{12.12}$$

schreiben lassen, wobei $E^{(n)} \sim O(\hat{V}^n)$ und $E^{(0)} = E_s^{(0)}$. Einsetzen in Gl. (12.8), Entwicklung des Nenners, und Ordnen nach Potenzen in $\hat{V}$ ergibt für die Korrektur erster Ordnung

$$E^{(1)} = \langle s|\hat{V}|s\rangle\,, \tag{12.13}$$

und für die Korrektur zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle s|\hat{V}\hat{Q}\frac{1}{E_s^{(0)} - \hat{H}_{QQ}^{(0)}}\hat{Q}\hat{V}|s\rangle && (12.14) \\ &= \sum_{r\neq s}\frac{|\langle s|\hat{V}|r\rangle|^2}{E_s^{(0)} - E_r^{(0)}}\,. && (12.15) \end{aligned}$$

Falls $E^{(1)} = 0$, was durch die Re-definition $\hat{H}_0 \to \hat{H}_0' = \hat{H}_0 + \sum_r \langle r|\hat{V}|r\rangle |r\rangle\langle r|$ immer erreicht werden kann, ist die führende Korrektur zur Grundzustandsenergie immer negativ, $E_{\mathrm{g}}^{(2)} \leq 0$. Wir befinden uns hier in bester Übereinstimmung mit dem Ritz'schen Variationsprinzip (siehe unten).

12.2 Quadratischer Stark-Effket

Als Beispiel berechnen wir die Verschiebung der Grundzustandsenergie von Wasserstoff im konstanten elektrischen Feld. Die Wechselwirkungsenergie des Atoms mit dem elektrischen Feld $\vec{E}$ ist in führender Ordnung die elektrische Dipolenergie,

$$\hat{V} = -\hat{\vec{d}} \cdot \vec{E} \tag{12.16}$$

wobei $\hat{\vec{d}}$ der Operator des elektrischen Dipolmoments,

$$\hat{\vec{d}} = -e_0 \hat{\vec{q}}. \tag{12.17}$$

Das ungestörte Niveau $|s\rangle$ ist hier der Grundzustand $|100\rangle$ (lies: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$), die anderen Niveaus $|r\rangle$ dürfen mit den $|nlm\rangle$, $n \geq 2$, identifiziert werden.

Da die Störung ungerade Parität unter Raumspiegelungen hat, gibt es keine Verschiebung in erster Ordnung $E^{(1)} \equiv \langle 100|\hat{V}|100\rangle = 0$. Bei der Berechnung der Korrektur zweiter Ordnung

$$E^{(2)} = -e^2 \mathcal{E}_0^2 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l} +l \frac{\langle nlm|\hat{q}_3|100\rangle|^2}{E_{nlm}^{(0)} - E_{100}^{(0)}} \tag{12.18}$$

tragen wegen der Auswahlregeln der Dipolkopplung nur Terme mit $l = 1$, $m = 0$ bei. Die weitere Auswertung – die übrigens auch ein Integral über die bislang nicht

berücksichtigten Kontinuumszustände involviert – ergibt

$$E^{(2)} = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}_0^2 \tag{12.19}$$

wobei α die *Polarisierbarkeit* bezeichnet (hier vermutlich Gauss'sche Einheiten?)

$$\alpha = \frac{9}{2}a_0^3\,. \tag{12.20}$$

mit dem für atomaren Wasserstoff charakteristischen Faktor 9/2. Aufgrund der Abhängigkeit $\propto \mathcal{E}_0^2$ heißt der durch (12.19) beschriebene Effekt auch *quadratischer Starkeffekt*.

12.3 Entartetes Niveau

Im Falle $E_r^{(0)} = E_s^{(0)}$ für irgendwelche $r \neq s$ drohen in Gl. (12.7) bzw (12.8)"1/0" in zweiter Ordnung. Der Grund ist, daß $E - \hat{H}_{QQ}$ nicht ohne weiteres invertierbar ....

Ausweg aus dieser drohenden Katastrophe: Die ungestörten Zustände zu gleicher Energie zusammenfassen und gesondert behandeln.

Seien $|s_i\rangle$, $i = 1, \ldots, g_s$, entartet, d.h. $\hat{H}_0|s_i\rangle = E_s^{(0)}$, dann projeziert $\hat{P} = \sum_i^{g_s} |s_i\rangle\langle s_i|$ auf den ungestörten Unterraum $\hat{P}\mathcal{H}$, und $\hat{Q} \equiv \hat{1} - \hat{P}$ projeziert auf den komplämentären Unterraum der Energieeigenzustände mit Energie $E_r^{(0)} \neq E_s^{(0)}$. Damit darf $E - \hat{H}_{QQ}$ wie gehabt auf $\hat{Q}\mathcal{H}$ invertiert werden, denn $\lim_{\hat{V}\to 0} \sigma(\hat{H}_{QQ}) = \{E_r^{(0)} | E_r^{(0)} \neq E_s^{(0)}\}$.

Mit diesen Bemerkungen bleibt Gl. () gültig, und die Eigenwerte E sind demnach aus

$$\mathrm{Det}\left\{E - \hat{H}_{PP} - \hat{V}_{PQ}[E - \hat{H}_{QQ}]^{-1}\hat{V}_{QP}\right\} = 0 \tag{12.21}$$

zu bestimmen. In führender Ordnung läuft das auf die Diagnoalisierung im entarteten Unterraum hinaus,

$$\mathrm{Det}\left\{E - \hat{H}_{PP}\right\} = 0\,. \tag{12.22}$$

Für verschwindende Störung gehen die Eigenvektoren von $\hat{H}_{PP}$, genannt $|\psi_i\rangle$, $i = 1, \ldots, g_s$, über in $|\tilde{s}_i\rangle$, wobei die $|\tilde{s}_i\rangle$ Linearkombinationen der $|s_i\rangle$.

12.4 Linearer Stark-Effekt

Als Beispiel berechnen wir die Aufspaltung der Energie des ersten angeregten Zustandes von Wasserstoff (ohne Spin) im konstanten elektrischen Feld. Ungestörte Zustände sind der s-Zustand $|200\rangle$, und die drei p-Zustände $|21m\rangle$, $m = 0, \pm 1$. Mit der Ausrichtung des Feldes in Richtung der Quantisierungsachse (z-Achse), sind die einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente der Dipolenergie im $n = 2$ Unterraum

$$\langle 210|\hat{V}|200\rangle = \langle 200|\hat{V}|210\rangle^* = -3e\mathcal{E}_0 a_0 \equiv w \tag{12.23}$$

$$|\phi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|200\rangle - |210\rangle\right]\,, \qquad E = E_2^{(0)} + 3ea_0\mathcal{E}_0\,, \tag{12.24}$$

$$|\phi_3\rangle = |21, -1\rangle\,, \qquad E = E_2^{(0)}\,, \tag{12.25}$$

$$|\phi_2\rangle = |21, +1\rangle\,, \qquad E = E_2^{(0)}\,, \tag{12.26}$$

$$|\phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|200\rangle + |210\rangle\right]\,, \qquad E = E_2^{(0)} - 3ea_0\mathcal{E}_0\,. \tag{12.27}$$

Die Zustände $|\phi_{1,4}\rangle$ zeigen ein *spontanes* Dipolmoment,

$$\langle\phi_1|\hat{d}_3|\phi_1\rangle = 3ea_0 \tag{12.28}$$

In diesem Zustand ist die potentielle Energie $-\langle\hat{\vec{d}}\rangle \cdot \vec{E} = -3ea_0\mathcal{E}_0$ wie erwartet.

Im Spektrum sieht man eine teilweise Aufhebung der Entartung. Da die Energie linear mit der elektrischen Feldstärke spricht man vom *linearen Stark-Effekt*.

12.5 Ergänzung: Variationsmethoden, WKB

Variationsmethoden (Ritz) Kommen zum Einsatz wenn die physikalische Intuition weit genug gediehen, um einen "intelligenten" Ansatz zu raten. Die Methode liefert eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie und eine dazugehörige Wellenfunktion. Gerne eingesetzt wird diese Methode in der Quantenstatistik und in der Quantenchemie. Sie basiert auf dem

Satz (Ritz'sches Theorem) Gegeben sei eine selbstadjugierter Operator (Hamiltonoperator) $\hat{H}$. Dann gilt: Ein Vektor $|\psi_0\rangle$ ist genau dann Eigenvektor von $\hat{H}$ wenn das Funktional

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{12.29}$$

bei $\psi = \psi_0$ stationär, $\delta E[\psi]|_{\psi_0} = 0$.

Beweis: Übungen. *End-of-proof*

Eine unmittelbare Konsequenz des Ritz'schen Theorems ist das

Korellar Für beliebiges $|\psi\rangle$ ist

$$E[\psi] \geq E_0 \tag{12.30}$$

wobei E_0 die Grundzustandsenergie bezeichnet.

Beweis: Übungen. *End-of-proof*

In der Praxis wählt man ein Klasse von Zuständen ψ_a die durch ein odere mehrere Variable $a = (a_1, \ldots, a_n)$ parametrisiert werden, berechnet $E(a) \equiv E[\psi_a]$, und sucht anschließend den stationären Punkt $a^* = (a_1^*, \ldots, a_n^*)$ für den das Energiefunktional stationär, $\frac{\partial E}{\partial a_i}\Big|_{a=a^*} = 0$. Der Wert $E(a^*)$ liefert dann eine obere Schranke für die exakte Grundzustandsenergie, und ψ_{a^*} eine Näherung für den exakten Grundzustand.

Kleines Beispiel gefällig? Nehmen wir mal das Coulombproblem mit Z-fach geladenem Kern, vermuten, dass das Elektron im Grundzustand exponentiell lokalisiert ist $\psi_a = \exp(-r/a)$, und behandeln die Lokalisierungslänge a als Variationsparameter. Ans Werk. Zunächst gilt es, das Normierungsintegral $\langle\psi_a|\psi_a\rangle$ und den Erwartungwert $\langle\psi_a|\hat{H}|\psi_a\rangle$ zu berechnen. Die Rechnung ist elementar, zum Beispiel

$$\langle\psi_a|\psi_a\rangle = \int d^3x e^{-2r/a} = 4\pi \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr \tag{12.31}$$

$$= 4\pi \frac{d^2}{d\kappa^2} \int_0^\infty e^{-\kappa r}\Big|_{\kappa=2/a} = \pi a^3 \tag{12.32}$$

Der gleiche Trick mit dem Ableiten nach Kappa kann auch bei der Berechnung von $\langle\psi_a|\hat{H}|\psi_a\rangle$ herangezogen werden (beachte $\langle\psi_a|\Delta|\psi_a\rangle = \langle\psi_a|\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r|\psi_a\rangle$), so dass im Endeffekt

$$E[\psi_a] \equiv \frac{\langle\psi_a|\hat{H}|\psi_a\rangle}{\langle\psi_a|\psi_a\rangle} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{a}\,. \tag{12.33}$$

Differenzieren nach dem Variationsparamter a ist keine Kunst,

$$\frac{d}{da}E[\psi_a] = -2\frac{\hbar^2}{2ma^3} + \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{a^2} \tag{12.34}$$

und die Nullstelle auf der rechten Seite, bezeichnet a^*, ist schnell gefunden,

$$a^* = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze_0^2}\frac{\hbar^2}{m} \equiv \frac{a_0}{Z}\,, \tag{12.35}$$

worin a_0 der Bohrsche Radius. Der Wert des Energiefunktionals und entprechende normierte Wellenfunktion lauten

$$E(a^*) = -Z^2\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{2a_0}\,, \qquad \psi_{a^*}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_0/Z)^3}}e^{-Zr/a_0}\,. \tag{12.36}$$

Wie's der Zufall will haben wir hier den exakten Grundzustand und die exakte Grundzustandsenergie gefunden – na ja, kein Wunder: schließlich sind wir intelligent und haben daher einen intelligenten Ansatz gewählt (im angelsc̈hsischen genannt *educated guess*).

Semiklassik (WKB) Kommt zum Einsatz wenn Wirkung (in Einheiten von $\hbar$) genügend groß. Knüpft an Bohr-Sommerfeld'sche Quantisierungsbedingung bzw. Eikonalnäherung an. Wichtiges Instrument für die Analyse von Quantenchaos. Basiert auf "lokaler Wellenzahl" $k(x) \propto \sqrt{E - V(x)}$. Firmiert unter dem Namen "(J)WKB-Näherung" (J..., Wenzel, Kramers und Brillouin).

12.6 Übung: Das H_2^+-Molekül

`[Kap. 15.3 in Schwabl]`

Wir betrachten ein Elektron das sich im Feld zweier positiv geladener Kerne bewegt. Die beiden Kerne seien an festen Orten $\vec{R}_A$ und $\vec{R}_B$ plaziert. Die Kernladungszahl

beider Kerne sei gleich, $Z_A = Z_B := Z$ (im Falle von H_2^+ wäre $Z = 1$). Der Hamiltonoperator des Molekülions ist gegeben

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{\gamma}{r_A} - \frac{\gamma}{r_B} + \frac{Z\gamma}{R}\,, \tag{12.37}$$

worin $\gamma := Z\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}$, sowie

$$R := |\vec{R}_B - \vec{R}_A|\,, \qquad r_A := |\vec{x} - \vec{R}_A|\,, \qquad r_A := |\vec{x} - \vec{R}_A|\,. \tag{12.38}$$

mit $\vec{x}$ die Ortskoordinaten des Elektrons.

Mit den Abkürzungen

$$E_1(R) := \frac{Z\gamma}{R}\,, \qquad \hat{H}_{A,B} := -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - \frac{\gamma}{r_{A,B}} \tag{12.39}$$

lässt sich der Hamilton auch schreiben

$$\hat{H} = \hat{H}_A - \frac{\gamma}{|\vec{x} - \vec{R}_B|} + E_1(R) = \hat{H}_B - \frac{\gamma}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} + E_1(R)\,. \tag{12.40}$$

Die jeweils bei den Kernen lokalisierten $1s$-Orbitale

$$\psi_{A,B}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}e^{-Z|\vec{x}-\vec{R}_{A,B}|/a_0}\,, i = 1, 2\,. \tag{12.41}$$

sind Grundzustände der jeweiligen Hamiltonoperatoren $\hat{H}_{A,B}$,

$$\hat{H}_{A,B}\psi_{A,B}(\vec{x}) = E_0\psi_{A,B}(\vec{x})\,, \qquad E_0 = -Z^2 E_{\mathrm{Ry}} \tag{12.42}$$

mit $E_{\mathrm{Ry}} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{2a_0}$ die Ionisierungsenergie von Wasserstoff.

Nützlich sind die symmetrische bzw antisymmetrische Linearkombination

$$\psi_\pm(\vec{x}) := C_\pm \left[\psi_A(\vec{x}) \pm \psi_B(\vec{x})\right] \tag{12.43}$$

wobei $C_\pm$ eine Normierungskonstante. Angesichts

$$\int |\psi_\pm(\vec{x})|^2 d^3x = 2|C_\pm|^2(1 \pm S(R)) \tag{12.44}$$

worin $S(R)$ das sog *Überlapp-Integral*

$$S(R) = \langle \psi_B | \psi_A \rangle \,. \tag{12.45}$$

ist $|\psi_\pm\rangle$ normiert, $\langle \psi_\pm \psi_\pm \rangle = 1$, falls

$$C_\pm = \sqrt{\frac{1}{2(1 \pm S)}} \,. \tag{12.46}$$

Der Hamiltonoperator (12.37) ist symmetrisch bezüglich einer Spiegelung an der Mittelebene zur Molekülachse. Infolgedessen $\langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_- \rangle = 0$, d.h. $\hat{H}$ ist in dem von ψ_+ und ψ_- aufgespannten zwei-dimensionalen Raum bereits diagonal. Als Aufgabe verbleibt, die Energie-Erwartungswerte als Funktion von R zu berechnen,

$$\begin{aligned} \varepsilon_\pm(R) &:= \langle \psi_\pm | \hat{H} | \psi_\pm \rangle & (12.47) \\ &= \frac{1}{1 \pm S} \Big(\langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle \Big) \,, & (12.48) \end{aligned}$$

wobei von der Symmetrie Gebrauch gemacht wurde, also $\langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle$ und $\langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle$.

$$\langle\psi_1|\hat{H}|\psi_1\rangle = E_0 + E_1(R) - \langle\psi_A|\frac{\gamma}{r_B}|\psi_A\rangle\,, \tag{12.49}$$

$$\langle\psi_B|\hat{H}|\psi_A\rangle = (E_0 + E_1(R))S(R) - \langle\psi_B|\frac{\gamma}{r_B}|\psi_A\rangle\,. \tag{12.50}$$

```
[Wie's weiter geht bei Schwabl -- jetzt hab ich nur noch Zeit für die Integrale;
die werden bei Schwabl nämlich nicht vorgerechnet ...]
```

Es treten zwei-Zentren Integrale auf. Das macht man am besten in *elliptischen Koordinaten*,

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R}\,, \qquad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}\,, \qquad \varphi \tag{12.51}$$

worin φ der Azimuthwinel um die Molekülachse. Die Wertebereiche der Koordinaten sind $1 \le \mu < \infty$, $-1 \le \nu \le 1$, und $0 \le \varphi \le 2\pi$. Das Volumenelemnt lautet

$$d^3x = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\varphi\,. \tag{12.52}$$

Das Produkt der Orbitale ψ_A und ψ_B liest sich in elliptischen Koordinaten

$$\psi_A(\vec{x})\psi_B(\vec{x}) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}e^{-Z(r_A+r_B)/a_0} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}e^{Z\mu R/a_0}\,. \tag{12.53}$$

Damit das Überlapp-Integral

$$S(R) \equiv \langle\psi_A|\psi_B\rangle = \frac{Z^3R^3}{8\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^{\infty} d\mu \int_{-1}^{1} d\nu(\mu^2 - \nu^2)e^{-Z\mu R/a_0} \tag{12.54}$$

$$= \left\{1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{ZR}{a_0}\right)^2\right\} e^{-ZR/a_0}\,. \tag{12.55}$$

Der nicht-triviale Beitrag zum Coulomb-Integral,

$$\langle\psi_1|\frac{1}{r_2}|\psi_1\rangle = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^{\infty} d\mu \int_{-1}^{1} d\nu \frac{\frac{1}{8}R^3(\mu^2-\nu^2)e^{-Z(\mu+\nu)R/(2a_0)}}{\frac{1}{2}R(\mu-\nu)} \tag{12.56}$$

$$= \frac{1}{R}\left\{1-\left(1+\frac{ZR}{a_0}\right)e^{-2ZR/a_0}\right\}. \tag{12.57}$$

Der nicht-trivial Beitrag zum Resonanz- bzw Austausch-Integral

$$\langle\psi_1|\frac{1}{r_1}|\psi_2\rangle = \frac{Z}{a_0}\left\{1+\frac{ZR}{a_0}\right\}e^{-ZR/a_0} \tag{12.58}$$

Kapitel 13

Elemente der Atomphysik

Zur Erinnerung: der Coulomb-Hamiltonoperator zum Z-fach geladenen Kern,

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \underbrace{\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0}}_{:=\gamma} \frac{1}{|\hat{\vec{q}}|} \tag{13.1}$$

wird diagonalisiert

$$\hat{H}_0 |njm_j l\tfrac{1}{2}\rangle = E_n^{(0)} |njm_j l\tfrac{1}{2}\rangle, , \qquad E_n^{(0)} = -\frac{Z^2 E_{\mathrm{Ry}}}{n^2} = -Z^2\alpha^2 \frac{mc^2}{2n^2}\,, \tag{13.2}$$

wo $a_0 = \frac{\hbar^2}{m}\frac{4\pi\epsilon_0}{e_0^2}$ Bohrscher Radius, und $E_{\mathrm{Ry}} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0(2a_0)}$ die Rydbergenergie, $E_{\mathrm{Ry}} \approx 13,6\mathrm{eV}$.

Als Eigenzustände wurden hier die gekoppelten Zustände $|njm_j\ell\tfrac{1}{2}\rangle$ in LS-Kopplung gewählt. Für das reine Coulombproblem ist das zwar nicht nötig – man könnte ebensogut die ungekoppelten Zustände heranziehen – aber für die Korrekturen erweist sich diese Wahl als äußerst nüzlich.

Das Coulombspektrum, $\omega_{mn} = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$, bechreibt das im Experiment beobachtete Wasserstoffspektrum nur in groben Zügen (daher die Bezeichnung *Grobstruktur*). Bei genauerem Hinsehen offenbaren die Linien eine sog *Feinstruktur* eng benachbarter Linien die auf die relativistischen Korrekturen des Elektrones, insbesondere die Wechselwirkung seines Spins mit seinem Bahndrehimpuls, zurückgeführt werden kann. Bei noch genauerem Hinsehen offenbart sich die Hyperfeinstruktur, die aus einer Wechselwirkung des Elektronen-Drehimpulses mit dem Kernspin resultiert.

Feinstruktur und Hyperfeinstruktur werden beschreiben, indem der Hamiltonoperator der reinen Coulombwechselwirkung, Gl. (13.1) um entsprechende Korrekturterme erweitert wird,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathrm{FS}} + \hat{H}_{\mathrm{HFS}} \,. \tag{13.3}$$

Für Wasserstoff – das sauberste Atom aus der Alkalireihe – können diese Korrekturen aus der Diracgleichung extrahiert werden. Die am Wasserstoff gewonnen Einsichten lassen sich mit geringfügigen Änderungen auf anderen Atome mit einem Leuchtelektron – Atome aus der Alkalireihe, Kalium, etwa, Natrium aber auch Rubidium – übertragen. Alkaliatome, insbesondere Natrium, sind daher die "Arbeitspferde" der Spektroskopie.

Klare Sache, daß sich die Verhältnisse bei Nicht-Alkali Atomen, beispielsweise Erdalkalis wie Magnesium oder Kalzium, wegen der zwei (oder noch mehr) Valenzelektronen wesentlich komplizierter gestalten ...

13.1 Feinstruktur

Die Feinstruktur von Wasserstoff involviert drei Anteile

$$\hat{H}_{\mathrm{FS}} = \hat{H}_{\mathrm{RK}} + \hat{H}_{\mathrm{SB}} + \hat{H}_{\mathrm{D}} \tag{13.4}$$

worin $\hat{H}_{\mathrm{RK}}$ eine relativistische Korrektur zur kinetischen Energie, $\hat{H}_{\mathrm{SB}}$ die Wechselwirkung der magnetischen Momente des Spins und der Bahnbewegung, und $\hat{H}_{\mathrm{D}}$ der sog *Darwin-Term*:

Relativistische kinetische Energie Erinnert man sich $E = \sqrt{m^2c^4 + \vec{p}^2c^2} \approx mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m}\right)^2 + \ldots$ erkennt man, dass im Hamiltonoperator ein zusätzlicher Term erscheint

$$\hat{H}_{\mathrm{RK}} = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\vec{p}^2}{2m}\right)^2 \tag{13.5}$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}\left(\hat{H}_0 + \frac{\gamma}{|\hat{\vec{q}}|}\right)^2 \tag{13.6}$$

$$= -\frac{1}{2mc^2}\left(\hat{H}_0^2 + \gamma\hat{H}_0\frac{1}{|\hat{\vec{q}}|} + \gamma\frac{1}{|\hat{\vec{q}}|}\hat{H}_0 + \frac{\gamma^2}{|\hat{\vec{q}}|}\right) \tag{13.7}$$

wobei sich die zweite Gleichung durch einfaches Umstellen von (13.1) ergibt.

In der Form (13.7) lassen sich Erwartungswerte von $\hat{H}_{\mathrm{RK}}$ besonders einfach berechnen,

$$\langle\hat{H}_{\mathrm{RK}}\rangle = -\frac{1}{2mc^2}\left(E_n^{(0)2} + 2\gamma E_n^{(0)}\langle\frac{1}{r}\rangle + \gamma^2\langle\frac{1}{r^2}\rangle\right) \tag{13.8}$$

$$= -\alpha^2|E_n^{(0)}|\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{\ell+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) \tag{13.9}$$

wobei im letzten Schritt von Erwartungswerten $\langle\frac{1}{r}\rangle_{n\ell} = \frac{Z}{a_0n^2}$ und $\langle\frac{1}{r^2}\rangle_{n\ell} = \frac{Z^2}{a_0^2n^3(\ell+\frac{1}{2})}$ Gebrauch gemacht wurde.

Spin-Bahn Kopplung Im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich der Kern mit Geschwindigkeit $-\vec{v}$. Gemäß den Gesetzen der Elektrodynamik, insbesondere speziellen Relativitätstheorie, "sieht" das Elektron in seinem Ruhesystem zusätzlich zum elektrischen Feld des Kerns $\vec{E}_{\mathrm{K}}$ auch ein magnetisches Feld $\vec{B}_{\mathrm{K}} = -\vec{v} \times \vec{E}_{\mathrm{K}}/c^2$, mit dem sein Spin in Wechselwirkung tritt. Für das Coulombfeld des Kerns, $\vec{E}_{\mathrm{K}} = \frac{Ze_0}{4\pi\epsilon_0 r^3}\vec{q}$, in führender Ordnung in $|\vec{v}|/c$,

$$\vec{B}_{\mathrm{K}} = \frac{Ze_0}{4\pi\epsilon_0 mc^2}\frac{1}{r^3}\vec{\ell}\,, \tag{13.10}$$

wobei $\vec{\ell} = m\vec{r} \times \vec{v}$ der Bahndrehimpuls des Elektrons im Laborsystem.

Das magnetische Moment des Elektronenspins, $\vec{\mu} = -g_{\mathrm{e}}\frac{e_0}{2m}\vec{s}$, koppelt an das Magnetfeld der Bahnbewegung (13.10). Die Wechselwirkungsenergie $\hat{H}_{\mathrm{SB}} = \frac{1}{2}g_{\mathrm{e}}\frac{e_0}{2m}\vec{B}_{\mathrm{K}} \cdot \hat{\vec{s}}$ involviert einen zusätzlichen Faktor $\frac{1}{2}$ der sich bei der Transformation vom Laborsystem in das sich – aus Sicht des Laborsystems – drehende Ruhesystem des Elektrons ergibt (sog *Thomas-Präzession*). Ausgedrückt in atomaren Einheiten

$$\hat{H}_{\mathrm{SB}} = \frac{g_{\mathrm{e}}}{2}\alpha^2 Z E_{\mathrm{Ry}}\frac{a_0^3}{r^3}\frac{\hat{\vec{\ell}} \cdot \hat{\vec{s}}}{\hbar^2}\,. \tag{13.11}$$

Im Spektrum macht sich diese Kopplung in der sog *Feinstruktur* bemerkbar. Offensichtlich ist die Feinstruktur, verglichen mit der "Grobstruktur", von relativer Ordnung $\alpha^2 \approx 10^{-4}$.

In führender Ordnung ergibt sich die Feinstruktur einfach aus dem Erwartungswert von (13.11) in den ungestörten Zuständen. Aufgrund $\hat{\vec{j}}^2 = (\hat{\vec{\ell}} + \hat{\vec{s}})^2 = \hat{\vec{\ell}}^2 + \hat{\vec{s}}^2 + 2\hat{\vec{\ell}} \cdot \hat{\vec{s}}$ lässt sich das Skalarprodukt von Spin und Bahndrehimpuls umschreiben

$$\hat{\vec{\ell}} \cdot \hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{j}}^2 - \hat{\vec{\ell}}^2 - \hat{\vec{s}}^2\right)\,. \tag{13.12}$$

Erinnert man sich jetzt noch an

$$\langle\frac{1}{r^3}\rangle_{n\ell} = \frac{2Z^3}{a_0^3 n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)}\,, \qquad \ell \geq 1\,, \tag{13.13}$$

und beachtet dass für $\ell = 0$ die Spin-Bahn Kopplung nichts bewirkt, $\hat{\vec{\ell}} \cdot \hat{\vec{s}}|n;\frac{1}{2},m_j;0\rangle = 0$, ist der Erwartungswert von $\hat{H}_{\rm SB}$ schon notiert,

$$\langle\hat{H}_{\rm SB}\rangle = \begin{cases} \frac{g_{\rm e}}{2}\alpha^2 Z^2 |E_n^{(0)}| \frac{j(j+1)-\ell(\ell+1)-\frac{3}{4}}{n\ell(\ell+1)(2\ell+1)}\,, & \ell \geq 1 \\ 0\,, & \ell = 0 \end{cases}\,. \tag{13.14}$$

Die Spin-Bahn Kopplung bewirkt eine Aufspaltung der $n\ell$-Terme wie in Abb. (13.1) am Beispiel $\ell = 1$ gezeigt. Wegen

$$j(j+1) - \ell(\ell+1) - \tfrac{3}{4} = \begin{cases} \ell & \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ -\ell - 1 & \text{für } j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases} \tag{13.15}$$

ist die mit der Entartung gewichtete Summe der Aufspaltenergien gleich Null, d.h. der Linienschwerpunkt bleibt bei reiner Spin-Bahn Wechselwirkung unverändert (eine sog *Summenregel*).

Fasst man die relativistische kinetische Energiekorrektur und die Korrektur der Spin-Bahn Wechselwirkzusammen, setzt aus systemtischen Gründen $g_{\rm e} = 2$ (Abweichungen sind von von höherer Ordnung in der Feinstrukturkonstanten α), erhält man

$$\langle\hat{H}_{\rm RK} + \hat{H}_{\rm SB}\rangle = -Z^4\alpha^2 \frac{E_{\rm Ry}}{n^2}\frac{1}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\,, \qquad \ell \geq 1\,. \tag{13.16}$$

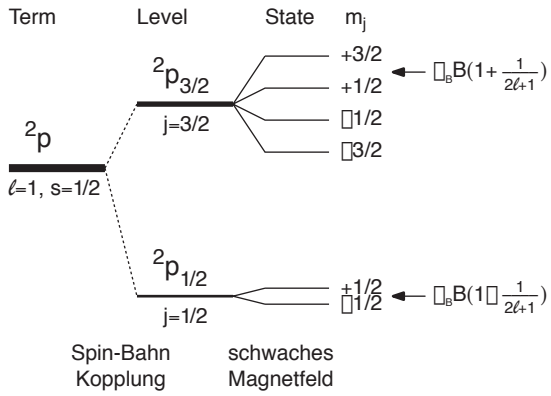


Abb 13.1 *Effekt der Spin-Bahn Kopplung am Beispiel $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$. Das Dublett ^2p spaltet – wie der Name sagt – in zwei Level (Niveaus) $^2p_{\frac{1}{2}}$ und $^2p_{\frac{3}{2}}$ auf. Im schwachen Magnetfeld wird die Richtungsentarung der Niveaus aufgehoben – die Zustände zu unterschiedlichen m_j werden sichtbar.*

Darwin-Term Aus der Diracgleichung folgt auch noch ein Beitrag, der sog *Darwin-Term* $H_{\mathrm{D}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\vec{\nabla}^2 V_{\mathrm{K}}$. Mit V_{K} das Coulompotential, $V_{\mathrm{K}} = -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r}$, und unter Verwendung atomarer Einheiten

$$\hat{H}_{\mathrm{D}} = \pi\alpha^2 E_{\mathrm{Ry}} a_0^3 \delta^{(3)}(\hat{\vec{q}})\,. \tag{13.17}$$

Aufgrund seines singulären Charakters betrifft dieser Term nur die s-Zustände. Eine kurze Rechnung zeigt, dass der Erwartungswert von $\langle \hat{H}_{\mathrm{D}} \rangle$ genau mit dem in Gl. (13.14) angegebenen Wert von $\langle \hat{H}_{\mathrm{SB}} \rangle$ für $j = \frac{1}{2}, \ell = 0$ übereinstimmt.

Zusammengefasst für alle $\ell \geq 1, j = \ell \pm \frac{1}{2}$ sowie $\ell = 0, j = \frac{1}{2}$

$$\langle \hat{H}_{\mathrm{FS}} \rangle = -Z^4\alpha^2 \frac{E_{\mathrm{Ry}}}{n^2}\frac{1}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\,. \tag{13.18}$$

somit die Energien bis Ordnung α^4,

$$E_{nj} = -Z^2\alpha^2 \frac{mc^2}{2n^2}\left[1 - \frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\right] + O(\alpha^6)\,. \tag{13.19}$$

Die hier berechneten Korrekturen zur Balmerformel liefern die Feinstruktur des Spektrums.

In der Vorlesung "Quantentheorie II" (6. Fachsemester) wird das Wasserstoffproblem im Rahmen der Dirac-Gleichung noch einmal aufgegriffen. Das exakte Resultat lautet

$$E_{nj} = mc^2\left\{1 + Z^2\alpha^2\left[n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}\right]\right\}^{-\frac{1}{2}} - mc^2 \tag{13.20}$$

Entwicklung nach Potenzen von α liefert bis einschließlich 4ter Ordnung den Ausdruck (13.19) wie erwartet.

In der Nomeklatur der Atomphysik werden Niveaus (bzw Levels) von Wasserstoff bezeichnet $n^{(2s+1)}\ell_j$. Bei fester Hauptquantenzahl n liegen Niveaus mit dem größeren j höher. Niveaus mit gleichem j sind nach wie vor entartet – eine Spezialität von Wasserstoff (Runge-Lenz Vektor). Die Aufspaltung (Feinstruktur) $2p_{\frac{3}{2}} - 2p_{\frac{1}{2}}$ beträgt $\approx 4,5 \cdot 10^{-5}$eV.

Wird auch das Feld quantisiert wird die Entartung $2s_{\frac{1}{2}}$ und $2p_{\frac{1}{2}}$ aufgehoben. Der auf die sog *Strahlungskorrekturen* zurückgehende *Lamb-Shift* beträgt für dieses Paar $\approx 4,3 \cdot 10^{-6}$eV.

13.2 Hyperfeinstruktur

In der Hyperfeinstruktur wird die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Protonenspin (Fall: atomarer Wasserstoff) berücksichtigt. Das magnetische Moment des Protons, $\vec{\mu}_\mathrm{p} = \gamma_\mathrm{p}\vec{s}_\mathrm{p}$, $\gamma_\mathrm{p} \approx 2,79 e_0/m_\mathrm{p}$, erzeugt ein Magnetfeld

$$\vec{B}_\mathrm{p} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3}\left(\vec{\mu}_\mathrm{p} - 3\frac{(\vec{\mu}_\mathrm{p}\cdot\vec{x})\vec{x}}{r^2}\right) + \frac{2\mu_0}{3}\vec{\mu}_\mathrm{p}\,. \tag{13.21}$$

Die Einstellenergie des magnetischen Moments des Elektrons, $\mu_\mathrm{e} = \gamma_\mathrm{e}\vec{s}_\mathrm{e}$, $\gamma_\mathrm{e} = -e_0/m_\mathrm{p}$ (Annahmen: $g_\mathrm{e} = 2$), lautet

$$\hat{H}_\mathrm{HFS} = -\hat{\vec{\mu}}_\mathrm{e}\cdot\vec{B}_\mathrm{p}(\hat{\vec{q}})\,. \tag{13.22}$$

Um den Effekt der Spin-Spin Wechselwirkung auf den Grundzustand von Wasserstoff abzuschätzen wird $\hat{H}_\mathrm{HFS}$ hinsichtlich der Translationsfreiheitsgrade des Elektrons

gemittelt (erste Ordnung Störungstheorie). Das Resultat ist ein Hamiltonoperator im Spinraum von Elektron und Proton. Bei der Mittlung des Magnetfeldes $\vec{B}_{\rm p}$ über die Gewichtsfunktion $|\psi_{100}(\vec{x})|^2$ trägt nur der Kontaktterm bei, und daher

$$\hat{H}_{\rm HFS} = -\frac{2\mu_0}{3}\hat{\vec{\mu}}_{\rm e}\hat{\vec{\mu}}_{\rm p}|\psi_{100}(0)|^2 = \frac{A}{\hbar^2}\hat{\vec{s}}_{\rm e}\cdot\hat{\vec{s}}_{\rm p}\,, \tag{13.23}$$

worin

$$A = \frac{16}{3}\times 2,79\frac{m_{\rm e}}{m_{\rm p}}\alpha^2 E_{\rm Ry} \approx 5,87\times 10^{-6}{\rm eV}\,, \tag{13.24}$$

bzw $\nu = A/h \approx 1417{\rm MHz}$ oder $\lambda = c/\nu \approx 21{\rm cm}$.

Der Hamiltonoperator (13.23) ist schnell diagonalisiert,

$$\begin{array}{ll} E_+ = E_0 + A/4 & \text{im Triplet } |S=1,M\rangle,\ M=-1,0,1\,, \\ E_- = E_0 - 3A/4 & \text{im Singlet } |S=0,M=0\rangle\,. \end{array} \tag{13.25}$$

Die Hyperfeinstruktur im Grundzustand von atomarem Wasserstoff, Gl. (13.25), spielt in der Astrophysik eine wichtige Rolle (21cm-Linie), und wird gerne für Tests der allgemeinen Relativitätstheorie verwendet (gravitative Rotverschiebung). Der Hyperfeinübergang im Cs-133 Isotop dient der Definition der Sekunde: eine Sekunde sind genau 9 192 631 770 Perioden der entsprechenden Linie. Der Übergang ist übrigens äußerst schwach, da elektrisch Dipol-verboten, mit einer Lebensdauer $\sim 3,5\times 10^{14}{\rm sec} \sim 10^7$Jahre (aufgrund magnetischer Dipol- und elektrischer Quadrupolübergänge).

Im übrigen bezieht sich die Platte der Pionier 10 Mission, die die Nachricht von unserer Zivilisation ins All trägt, auf die Hyperfeinstruktur von atomarem Wasserstoff um eine Längen und Zeitskale zu kommunizieren ...

13.3 Anormaler Zeemaneffekt

Die Richtungsentartung wird durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben. Der Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathrm{FS}} + \mu_{\mathrm{B}} B \left(\hat{\ell}_z + g_{\mathrm{e}} \hat{s}_z \right) / \hbar \,. \tag{13.26}$$

worin $\hat{H}_0$ den reinen Coulombanteil, und $\hat{H}_{\mathrm{FS}}$ die Feinstrukturkorrektur.

Ist das äußere Feld schwach genug, kann der Zeeman-Term als Störung aufgefasst werden. Die ungestörte Theorie ist dann definiert durch Eigenzustände $|njm_j\ell\frac{1}{2}\rangle$ und Energien E_{nj}, vgl. Gl. (13.19) bzw (13.20).

Die Korrektur aufgrund des Zeeman-Terms, in erster Ordnung Störungstheorie

$$\delta E_{n(\ell\pm\frac{1}{2})} = \langle \hat{H}_{\mathrm{Z}} \rangle \tag{13.27}$$

$$= \mu_{\mathrm{B}} B m_j \left(1 \pm \frac{g_{\mathrm{e}} - 1}{2\ell + 1} \right) \,. \tag{13.28}$$

Die Aufspaltung hängt hier – wie im Experiment beobachtet – von ℓ ab. Ist die Aufspaltung ℓ-abhängig, spricht man vom *anormalen Zeemaneffekt* (besser vielleicht: *un*normal). Während beim normalen Zeemaneffekt die ungestörten Linien in drei Linien aufspalten, beobachtet man beim anormalen Zeemaneffekt im Allgemeinen mehr als drei Linien.

Wäre der Spin des Elektrons in gleicher Weise mit dem magnetischen Moment verknüpft wie es beim Bahndrehimpuls der Fall ist, also $g_{\mathrm{e}} = 1$, gäbe es hier keine Aufspaltung! Vor dem Hintergrund der Annahme "Spin ist gewöhnlicher Drehimpuls" erschien die beobachtete ℓ-Abhängigkeit lange Zeit als Anomalie. Das Postulat einer magneto-mechanischen Anomalie des Elektrons, $g_{\mathrm{e}} \approx 2$ und dessen endgültige

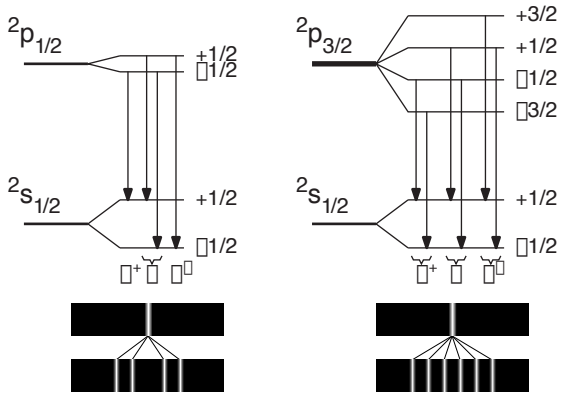


Abb 13.2 *Anormaler Zeemaneffekt wie er etwa an den D-Linien (das Dublett* $^3P \rightarrow ^3S$*) von Natrium beobachtet werden kann. Die* D_1*-Linie* $3^2P_{\frac{1}{2}} - -3^2S_{\frac{1}{2}}$ *spaltet in* 4 *Linien auf, die* D_2*-Linie* $3^2P_{\frac{3}{2}} - -3^2S_{\frac{1}{2}}$ *spaltet in* 6 *Liniean auf.*

Rechtfertigung durch die Dirac-Gleichung gilt als einer der Höhepunkte der Atomphysik.

Im allgemeinen Fall eines Atoms mit mehreren Leuchtelektronen mit Gesamtspin S, Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtdrehimpuls J schreibt man gerne

$$\delta E = \mu_{\mathrm{B}} B m_j \cdot g_{\mathrm{L}} \tag{13.29}$$

wo g_{L} der sog *Landéfaktor*. Für magneto-mechanische Anomlie des Elektrons $g_{\mathrm{e}} = 2$ findet man

$$g_{\mathrm{L}} = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \tag{13.30}$$

Die Formel für Wasserstoff, Gl. (13.28), ergibt sich hier für $S = \frac{1}{2}$, $L = \ell$ und $J = j$.

Ist das äußere Feld stärker als das atomare Magentfeld, sollte $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathrm{Z}}$ als "ungestörter" Hamiltonoperator gewählt werden, und $\hat{H}_{\mathrm{FS}}$ als Störung. Im Ergebnis hat man es mit dem *Paschen-Back Effekt* zu tun ...

13.4 Übung: Paschen-Back Effekt

Im externen Magentfeld wird die magnetische Substruktur des Grundzustand-Hyperfeindubletts (13.25) sichtbar. Zum Hamiltonoperator (13.23) tritt ein Zeemanterm,

$$\hat{H} = \frac{A}{\hbar^2} \hat{\vec{s}}_{\mathrm{e}} \cdot \hat{\vec{s}}_{\mathrm{p}} - \hat{\vec{\mu}}_{\mathrm{e}} \cdot \vec{B}_0 - \hat{\vec{\mu}}_{\mathrm{p}} \cdot \vec{B}_0 \,, \tag{13.31}$$

worin A gemäß Gl. (13.24), und $\hat{\vec{\mu}}_{\mathrm{e,p}}$ die magnetischen Momente des Elektrons bzw Protons.

Da das Kernmagneton um den Faktor $m_{\mathrm{e}}/m_{\mathrm{p}} \approx 10^{-4}$ kleiner ist als das Bohrmagneton des Elektrons, darf die Wechselwirkung des Kernspins mit dem äusseren

Magnetfeld getrost vernachlässigt werden. Die Diagonalisierung ist jetzt ein Kinderspiel. Mit Magnetfeld in z-Richtung, und Abkürzungen

$$\eta := \frac{e_0\hbar}{2m_\mathrm{e}}B_0 \qquad \tan(2\theta) = 2\eta/A \tag{13.32}$$

lesen sich die Eigenwerte und zugehörigen Eigenzustände

$$\begin{array}{rcl} (A/4)+\eta & : & |1,1\rangle\,, \\ (A/4)-\eta & : & |1,-1\rangle\,, \\ -(A/4)+\sqrt{A^2/4+\eta^2} & : & \cos\theta|1,0\rangle + \sin\theta|0,0\rangle\,, \\ -(A/4)-\sqrt{A^2/4+\eta^2} & : & -\sin\theta|1,0\rangle + \cos\theta|0,0\rangle\,. \end{array} \tag{13.33}$$

Für hinreichend schwache Felder, sog *Zeeman-Regime*, sind die Zustände zu $M=0$, also $|1,0\rangle$ und $|0,0\rangle$ nicht betroffen, während die Energien der Zustände zu $M=\pm 1$ linear von der Feldstärke abhängen. Die 21cm-Linie bricht in drei Komoponenten auf. Für hinreichend starke Felder, sog *Paschen-Back Regime*, sind die Eigenzustände die ungekoppelten Basiszustände $|\sigma_\mathrm{e},\sigma_\mathrm{p}\rangle$, wobei die Energiedifferenz in erster Linie von der Einstellung des Elektronenspins abhängt. Der Übergang vom Zeeman- in das Paschen-Back Regime findet statt bei Feldstärken $\eta \approx A$, also $B_0 \approx 0,1\mathrm{Tesla}$.

Kapitel 14

Identische Teilchen

In der klassischen Mechanik sind die einzelnen Teilchen eines N-Teilchensystems anhand ihrer Lage im Raum unterscheidbar und bleiben durch Beobachtung der einzelnen Bahnen identifizierbar. Das gilt auch für Teilchen, die sich hinsichtlich ihrer "inneren" Eigenschften (Masse, Ladung, Farbe, Spin ...) bis aufs Haar gleichen, die also in Bezug auf ihre inneren Eigenschaften ununterscheidbar sind. Unterscheidungsmerkmal solcherart *identischer Teilchen* ist einzig ihre jeweilige Lage im Raum, bzw ihre individuelle Bahn.

In der Quantenmechanik geht das nicht mehr. Wenn nämlich die Wellenfunktionen einzelner Teilchen überlappen, und alle intrinsischen Eigenschaften (Masse, Ladung, Spin) ansonsten gleich sind, sind die Teilchen grundsätzlich nicht mehr voneinenander zu unterscheiden. Bei der Elektronenstreuung, etwa, lassen sich die Bahnen der Streupartner nicht mehr als individualisierendes Merkmal heranziehen (es gibt ja keine Bahnen mehr!), und es gibt nach dem Streuvorgang keine Möglichkeit, eines der herauslaufenden Elektronen eindeutig mit einem der beiden hereinlaufenden

Elektronen zu identifizieren.

14.1 Symmetrisierungspostulat

Betrachten wir zunächst zwei identische Teilchen, der Einfachheit halber ohne Spin, bechrieben durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$. Gemäß Interpretation der WF ist dann $|\psi(\vec{a}, \vec{b})|^2$ die W'keitsdichte Teilchen 1 bei $\vec{a}$ und Teilchen 2 bei $\vec{b}$ zu finden. Entsprechend ist $|\psi(\vec{b}, \vec{a})|^2$ die W'keitsdichte Teilchen 1 bei $\vec{b}$ und Teilchen 2 bei $\vec{a}$ zu finden. Da die Teilchen identisch sind gibt es keine Möglichkeit herauszufinden, ob es sich bei dem am Ort $\vec{b}$ nachgewiesene Teilchen nun um Teilchen 1 oder um Teilchen 2 handelt. Da das W'keitsereignis "Teilchen 1 bei $\vec{a}$ und Teilchen 2 bei $\vec{b}$" vom Ereignis "Teilchen 2 bei $\vec{a}$ und Teilchen 1 bei $\vec{b}$" nicht zu unterscheiden ist, muss die W'keitsdichte $|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$ symmetrisch unter Vertauschung der Koordinatentripel sein,

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 = |\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)|^2 \tag{14.1}$$

Die hier geforderte Symmetrie der W'keitsdichte ist offentsichtlich garantiert, falls die Wellenfunktion des 2-Teilchen Systems entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist,

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \pm\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)\,. \tag{14.2}$$

Beide Möglichkeiten sind in der Natur realisiert. Teilchen, die durch eine antisymmetrische Wellenfunktion beschreiben werden, heißen *Fermionen*. Teilchen, die durch eine symmetrische Wellenfunktion beschreiben werden heißen *Bosonen*.

Die Eigenart von Bosonen und Fermionen ist natürlich nicht nur bei Zweiteilchenverbänden gegeben, sondern gelten für alle Systeme identischer Teilchen. Unter Berücksichtigung der Spinfreiheitsgrade, und mit der Notation $\vec{x}\sigma := \xi$, worin

$\sigma = -s, -s+1, \ldots, s$ die Quantenzahl der z-Komponente des Spins, formuliert man für die Belange der Quantenmechanik das folgende

Postulat (Symmetrisierungspostulat) Die Wellenfunktion eines Systems das aus N identischen Teilchen zusammengesetzt ist ist entweder total symmetrisch (Bosonen) oder total antisymmetrisch (Fermionen),

$$\psi(\xi_1 \ldots \xi_i \ldots \xi_j \ldots \xi_N) = \begin{cases} +\psi(\xi_1 \ldots \xi_j \ldots \xi_i \ldots \xi_N) & \text{für Bosonen} \\ -\psi(\xi_1 \ldots \xi_j \ldots \xi_i \ldots \xi_N) & \text{für Fermionen} \end{cases} \tag{14.3}$$

bezüglich aller $N(N-1)/2$ Permutationen der Koordinatenquadrupel.

Ob nun Boson oder Fermion – Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen bedeutet, dass es keine Observable gibt, die ein oder meherer Teilchen vor den anderen auszeichnet. Die Observablen sind daher samt und sonderns symmetrisch bezüglich der Teilchenkoordinaten,

$$\hat{O}(\xi_1 \ldots \xi_i \ldots \xi_j \ldots N) = \hat{O}(\xi_1 \ldots \xi_j \ldots \xi_i \ldots N) \tag{14.4}$$

Legitime Observable sind etwa der Gesamtimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\vec{P}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_\alpha \,, \qquad \hat{\vec{S}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \hat{\vec{s}}_\alpha \,, \qquad \hat{\vec{L}} = \sum_{\alpha=1}^{N} \hat{\vec{\ell}}_\alpha \,, \tag{14.5}$$

aber auch ein Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{N} \left(\frac{\hat{\vec{p}}_\alpha^{\,2}}{2m} + V(\hat{\vec{q}}_\alpha, \hat{\vec{s}}_\alpha) \right) + \sum_{\alpha,\beta} U(\hat{\vec{q}}_\alpha \hat{\vec{s}}_\alpha, \hat{\vec{q}}_\beta \hat{\vec{s}}_\beta) \tag{14.6}$$

worin $V(\hat{\vec{q}}\hat{\vec{s}})$ ein äußeres, für jedes Teilchen gleichermaßen wirksames Potential, und $U(\hat{\vec{q}}_\alpha \hat{\vec{s}}_\alpha, \hat{\vec{q}}_\beta \hat{\vec{s}}_\beta)$ das Potential der Zweiteilchenwechselwirkung. Nicht legitim sind "der Impuls des Teilchen 3", $\hat{\vec{p}}_3$, oder ähnliches.

14.2 Spin-Statistik Theorem und Pauli-Verbot

Elektronen, daran sei erinnert, glänzen durch einen halbzahligen Spin und in der Experimentalphysik wurde Ihnen schon versichert, dass es sich bei den Elektronen um Fermionen handelt. Ganz allgemein formuliert

Theorem (Spin-Statistik Theorem) Teilchen mit halbzahligem Spin (Elektronen, Protonen, Quarks, aber auch H_2^+ etc) sind immer vom Typ Fermion, Teilchen mit ganzzahligem Spin (Photonen, Gluonen, α-Teilchen, π-Mesonen, aber auch atomarer Wasserstoff etc) sind immer vom Typ Boson.

für dessen Beweis auf die Vorlesungen zur Quantenfeldtheorie verwiesen sei.[1]

Das Symmetrisierungspostulat im Verbund mit dem Spin-Statistik Theorem gibt Anlass zu einem berühmten Verbot, dem

Pauli-Verbot: Zwei Elektronen können sich niemals im gleichen Zustand befinden!

das für die Belange der Atomphysik und der Festkörperphysik (Metallelektronen!) von entscheidender Bedeutung ist.

Das Pauli-Verbot wird gerne übersetzt: zwei Elektronen mit gleicher Spinpolarisierung können sich nicht am gleichen Ort aufhalten.

Eine etwas allgemeinere Formulierung gelingt mit Hilfe von Einteilchenzuständen, zuweilen genannt *Orbitale* oder – falls die Bedeutung des Spins herausgehoben werden soll – *Spinorbitale*. Beispiele für solche Orbitale sind die Wasserstoffeigenzustände $\psi_{njm_j\ell}$, $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ in LS-Kopplung, oder – in der ungekoppelten Basis –

[1] In Potsdam werden für das 7. und 8. Fachsemester eine Vorlesung "Quantenfeldtheorie und Elementartielchenphysik" im Gesamtumfang 8SWS angeboten.

$\psi_{n\ell m\sigma}$, $\sigma = \pm$. Das Pauli-Verbot liest sich dann: Zwei Elektronen können niemals das gleiche Spinorbital besetzen.

Für Bosonen gilt das Pauli-Verbot natürlich nicht. Im Gegenteil, könnte man sagen: nicht nur spricht nichts dagegen, dass zwei identische Bosonen das gleiche Einteilchenorbital besetzen, die Symmetrie der Wellenfunktion lädt nachgerade dazu ein – denken Sie nur an die Bose-Einstein Kondensation, oder das Photonen-Bunching.

14.3 Besetzungszahldarstellung

Der Hilbertraum eines N-Teilchensystems ist das Tensorprodukt

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}^{(N)} \tag{14.7}$$

worin $\mathcal{H}^{(\alpha)}$ der Hilbertraum des Teilchens mit Namen α. Handelt es sich um ununterscheidbare Teilchen, ist jeder der $\mathcal{H}^{(\alpha)}$ die Kopie eines ein-Teilchen Hilbertraums $\mathcal{H}_1$, für Elektronen beispielsweise $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, d^3x) \otimes \mathbb{C}^2$.

Seien also die Hilberträume samt und sonders isomorph. Als Basis von $\mathcal{H}$ können Produktzustände dienen

$$|\varphi_{\nu_1}\rangle \otimes |\varphi_{\nu_2}\rangle \otimes \cdots \otimes |\varphi_{\nu_N}\rangle \tag{14.8}$$

wobei $|\varphi_\nu\rangle$ eine Basis im Einteilchen-Hilbertraum, ν ein Tupel von Quantenzahlen, etwa $\nu = (nJMls)$, und ν_α das Quantenzahlentupel des Teilchens mit Namen α.

Wird als Einteilchenbasis die Eigenvektoren des Orts- und $\hat{s}_z$-Operators gewählt,

$$|\vec{x}\sigma\rangle = |\vec{x}\rangle \otimes |\sigma\rangle \tag{14.9}$$

kann jeder N-Teilchenzustand (ob nun identische Teilchen oder nicht) entwickelt werden

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma_1=\pm} \int d^3x_1 \cdots \sum_{\sigma_N=\pm} \int d^3x_N \psi(\vec{x}_1\sigma_1, \vec{x}_2\sigma_2, \ldots, \vec{x}_N\sigma_N)|\vec{x}_1\sigma_1 \cdots \vec{x}_N\sigma_N\rangle \,. \tag{14.10}$$

Das Absolutquadrat, multipliziert mit $d^3x_1 \cdots d^3x_N$ ist dann die W'keit, Teilchen 1 mit Spin σ_1 im Volumen d^3x_1 bei $\vec{x}_1$ UND Teilchen 2 mit Spin σ_2 im Volumen d^3x_2 bei $\vec{x}_2$ UND ... UND Teilchen N mit Spin σ_N im Volumen d^3x_N bei $\vec{x}_N$ zu finden.

Ein allgemeiner Zustand des N-Teilchen Systems ist eine Linearkombination der Basiszustände (). Für ununterscheidbare Teilchen besagt nun aber das Symmetrisierungspostulat, dass keineswegs alle Linearkombinationen möglich sind, sondern eben nur solche, die entweder total symmetrisch oder total antisymmetrisch unter einer Permutation der Teilchennamen α sind.

Antisymmetrischen Zustände der Fermionen wie auch die symmetrischen Zustände im Falle von Bosonen spannen jeweils einen Unterraum im N-Teilchen Hilbertraums auf. Ausgehend von Einteilchen-Basen φ_ν kann eine Basis für Fermionen in Form einer sog *Slater-Determinante* angegeben werden,

$$\psi_{\nu_1\ldots\nu_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi^{(1)}_{\nu_1} & \cdots & \varphi^{(1)}_{\nu_N} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi^{(N)}_{\nu_1} & \cdots & \varphi^{(N)}_{\nu_N} \end{vmatrix} \,. \tag{14.11}$$

wobei $\varphi^{(\alpha)}_{\nu_i}$ den (Einteilchen-)Zustand des α-ten Teilchens mit Quantenzahlen ν_i bezeichnet. Die Antisymmetrie des Zustandes $\psi_{\nu_1\ldots\nu_N}$ gegenüber Teilchenaustausch ist unmittelbar ersichtlich – schließlich resultiert der Austausch zweier Zeilen in einer Determinante in einem globalen Faktor -1. Das Pauliverbot ist auch erfüllt – schließlich ist die Determinante gleich Null wenn nur zwei Quantenzahlen ν_i und ν_j gleich sind, wenn also zwei Teilchen das gleiche Spinorbital besetzen.

Für Bosonen kann eine ähnliche Konstruktion gewählt werden – nur muss in diesem Falle die Determinante durch eine sog *Permanente* ersetzt werden, und es muss in der Normierung einer eventuellen Mehrfachbesetzung der Einteilchenzustände Rechnung getrage werden,

$$\psi_{\nu_{\nu_1}\ldots\nu_{\nu_N}} = \sqrt{\frac{n_{\nu_1}!n_{\nu_2}!\cdots n_{\nu_N}!}{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\nu_1}^{(1)} & \cdots & \varphi_{\nu_N}^{(1)} \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\nu_1}^{(N)} & \cdots & \varphi_{\nu_N}^{(N)} \end{vmatrix}_+ . \tag{14.12}$$

Die Zahl n_i – die Vielfachheit von ν_i – gibt an, wieviele Teilchen sich in einem Einteilchenzustand mit der Quantenzahl ν_i befinden (wie häufig ν_i in der Liste der Quantentzahlen, die den N-Teilchen Zustand charakterisieren, vorkommt). Das Subbskript + deutet an, dass hier nicht die Determinante, sondern die Permanente zu berechnen ist: überall, wo nach den Regeln der Determinantenberechnung ein "Minus" zu nehmen ist, ist bei der Permanente ein "Plus" zu nehmen.

Eine einheitliche Darstellung von N-Teilchen Systemen die sowohl für Fermionen als auch für Bosonen nützlich ist, ist die sog *Besetzungszahldarstellung*. In dieser Darstellung, auch genannte *Fock-Darstellung*, werden die Basiszustände notiert

$$|n_1, n_2, \ldots, n_\nu, \ldots\rangle \tag{14.13}$$

wobei n_ν die Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand φ_ν. Für Fermionen offensichtlich $n_\nu = 0, 1$, je nach dem ob das Orbital besetz oder nicht besetzt ist. Für Bosonen gilt diese Einschränkung nicht; stattdessen $n_\nu = 0, 1, \ldots, N$. In jedem Falle $\sum_\nu n_\nu = N$ – mehr als N Teilchen kann es in einem N-Teilchensystem schließlich nicht geben.

14.4 Fermikugel

Ein entscheidendes Charakterstikum ein N-Fermionen Systems ist eine durch das Pauli-Verbot induzierte Wechselwirkung die selbst die Physik eines idealen (also wechselwirkungsfreien) Gases maßgeblich bestimmt: wird einem $(N-1)$-Teilchen Gas ein weiteres Teilchen hinzugefügt, kann der neue Kollege eben nicht jeden Einteilchenzustand nach Belieben besetzen, sondern muss mit denjenigen Orbitalen Vorlieb nehmen, die durch die Alteingesessenen noch nicht besetzt sind.

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{N} \hat{H}^{(\alpha)} \tag{14.14}$$

wobei $\hat{H}^{(\alpha)}$ ein Einteilchen-Hamiltonoperator $\hat{H}^{(\alpha)} = \frac{\hat{\vec{p}}^{(\alpha)2}}{2m} + V(\hat{\vec{q}}^{(\alpha)}$, im einfachsten Falle freier Teilchen

$$\hat{H}^{(\alpha)} = \frac{\hat{\vec{p}}^{(\alpha)2}}{2m} \tag{14.15}$$

Stationäre Zustände zur Energie $\varepsilon_{\vec{k}\sigma} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$ sind hier die Spinorbitale $\varphi_{\vec{k}\sigma}$, worin $\sigma = \pm$ die Einstellung des Spins, und $\hbar\vec{k}$ Impuls des Teilchens.

Die Gesamtenergie ist gegeben

$$E_{\{n\}} = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma}\varepsilon_{\vec{k}\sigma} \tag{14.16}$$

worin $n_{\vec{k}\sigma} = 0, 1$ die Besetzungszahl des Spinorbitals $\varphi_{\vec{k}\sigma}$. Die Summe aller Besetzungszahlen ist durch die Gesamtteilchenzahl vorgeschrieben,

$$N = \sum_{\vec{k}\sigma} n_{\vec{k}\sigma} \tag{14.17}$$

Im Grundzustand sind diejenigen N Spinorbitale besetzt für die () unter der Nebenbedingung () ein Minimum annimmt. Bildlich kann man sich vorstellen, den Grundzustand aufzubauen, indem nacheiander die energetisch am niedrigsten liegenden Spinorbitale aufgefüllt werden. Da der Spin energetisch keine Rolle spielt, kann jeder Impulszustand, angefangen beim Impulzustand $\hbar\vec{k} = (0,0,0)$ zweifach besetzt werden. Die Imulszustände liegen in einer "Impulskugel" vom Radius $p_{\mathrm{F}} := \hbar k_{\mathrm{F}}$, die sog *Fermikugel*. Der Radius dieser Kugel ergibt sich aus der Zahl der Impulszustände in der Fermikugel, die – wegen Spinentartung mit 2 multipliziert – mit der Gesamtzahl der Teilchen identifiziert wird. Im Kontinuumlimes

$$N = 2\sum_{\vec{k}}^{|\vec{k}|\leq k_{\mathrm{F}}} \approx 2\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k_{\mathrm{F}}^3 \tag{14.18}$$

und also Teilchenzahldichte

$$\varrho \equiv N/V = \frac{k_{\mathrm{F}}^3}{3\pi^2}\,. \tag{14.19}$$

Die Grundzustandsenergie erhält man durch Summation der Einteilchenenergien,

$$E_0 = 2\sum_{\vec{k}}^{|\vec{k}|\leq k_{\mathrm{F}}} \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \approx N\frac{3}{5}\varepsilon_{\mathrm{F}} \tag{14.20}$$

worin ε_{F} die sog *Fermi-Energie*,

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2 k_{\mathrm{F}}^2}{2m} \tag{14.21}$$

Bemerkenswert ist hier, dass die mittlere Energie pro Teilchen, E_0/N, von Ordnung der maximalen Einteilchenenergie ε_{F}: Fast alle Fermionen haben maximale (kinetische) Energie!

Eliminiert man hier den Fermiimpuls $\hbar k_{\mathrm{F}}$ zugunsten der Teilchendichte, erhält man die wichtige Beziehung zwischen Fermi-Energie und Teilchendichte,

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \varrho^{2/3} \,. \tag{14.22}$$

In guten Metallen, wo jedes Atom mit einem Elektron zum Leitungsband beiträgt, ist die räumliche Dichte der Leitungselektronen von Ordnung $1/a_0^3$, die Fermienergie 10eV, entsprechend einer sagenhaften Geschwindigkeit $c/137$!

Noch extremer die Verhältnisse in entarteten Neutronensternen – deren 'xtreme" Physik wird fast ausschließlich durch das Pauli-Verbot betimmt.

14.5 Bose-Kondensat

Bosonen unterliegen nicht dem Pauli-Verbot, und so könnte man meinen, Bosonen seien ziemlich gewöhnliche Zeitgenossen. Das ist aber ein Irrtum: während sich Fermionen gegenseitig aus dem Weg gehen, sind Bosonen über die Maßen gesellige Wesen. Betrachten wir das einfache Beispiel zweier Bosonen, die zwei orthogonale Orbitale ϕ und χ besetzen können. Wären die beiden Teilchen unterscheidbar, so könnte das Zwei-Teilchensystem in einem der vier Zustande $\phi\phi$, $\phi\chi$, $\chi\phi$ oder $\chi\chi$ gefunen werden, in der Hälfte der Fälle also im gleichen Zustand. Handelt es sich bei den beiden aber um identische Bosonen, stehen nur die Zustände $\phi\phi$, $\chi\chi$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi\chi + \chi\phi)$ zur Verfügung. Die beiden sind nun häufiger, nämlich in 2/3 der Fälle im gleichen Zustand zu finden. Verglichen mit ihren klassischen Vettern, den *Boltzonen*, habe Bosonen also eine natürliche Tendenz zusammen zu klumpen, engl *bunching*. Diese Tendenz, die sich allerdings erst bei niedrigen Temperaturen bemerkbar macht, ist für viele interessante Effekte der Tieftemperaturphysik verantwortlich, angefangen bei der Bose-Einstein Kondensation bis hin zur Supraleitung.

Wem der Gang in ein Tieftemperaturlabor zu anstrengend ist, kann wahlweise auch mal in der Photonik vorbeischauen. Auch die Photonen die beispielsweise von einem Laser erzeugt werden, haben die Tendenz zu Klumpen ...

Kapitel 15

Dynamik

15.1 Heisenbergbild

Man erinnert sich: der Zustand eines Systems entwickelt sich, zwischen Präparation und Messung, gemäß der Schrödingergleichung

$$i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle\,. \tag{15.1}$$

Führt man hier einen *Zeitentwicklungsoperator* ein, auch genannt *Propagator*,

$$\hat{U}(t) := e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\,, \tag{15.2}$$

lässt sich die Lösung von (15.1), für gegebenen Anfangszustand $|\psi(0)\rangle$, mühelos angegeben

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle\,. \tag{15.3}$$

Da $\hat{H}$ selbstadjungiert ist der Propagator unitär

$$\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}^{\dagger}(t) = \hat{U}(-t)\,, \tag{15.4}$$

wodurch die Normerhaltung garantiert ist, $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle$.

Der Propagator genügt einer Differentialgleichung,

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}(t) = \hat{H}\hat{U}(t) \tag{15.5}$$

mit Anfangswert

$$\hat{U}(0) = \hat{1}\,, \tag{15.6}$$

worin $\hat{1}$ die Identität auf dem Hilbertraum des Systems. Der Vorteil die Dynamik mittels $\hat{U}$ zu formulieren liegt auf der Hand: hat man (15.5) mit Anfangswert (15.6)einmal gelöst, kann $\psi(t)$ mit Hilfe von (15.3) für jeden Anfangszustand angegeben werden.

Der Erwartungswert eines Operators $\hat{A}$ im Zustand $\psi(t)$ ist definitionsgemäß gegeben

$$\langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\hat{U}^{\dagger}(t)\hat{A}\hat{U}(t)|\psi(0)\rangle\,. \tag{15.7}$$

Der hier auf der rechten Seite eingeführte zeitabhängige Operator

$$\hat{A}_{\mathrm{H}}(t) := \hat{U}^{\dagger}(t)\hat{A}\hat{U}(t)\,, \tag{15.8}$$

nennt man den Operator $\hat{A}$ im *Heisenbergbild*, während der zeitunabhängige Operator $\hat{A}_{\mathrm{S}} := \hat{A}$ den Operator $\hat{A}$ im Schrödingerbild bezeichnet. Um die Bilder auch in der Notation klar zu trennen, kennzeichnet man das jeweilige Bild mit einem Buchstaben "S" bzw "H", schreibt also zuweilen $\hat{A}_{\mathrm{S}}$ statt $\hat{A}$. Erwartungswerte lassen sich entweder im Schrödingerbild oder im Heisenbergbild berechnen,

$$\langle\psi(t)|\hat{A}_{\mathrm{S}}|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|\hat{A}_{\mathrm{H}}(t)|\psi(0)\rangle \tag{15.9}$$

Offensichtlich wird im Heisenbergbild die Zeitabhängigkeit von den Zuständen auf die Operatoren abgewälzt.

Die zeitliche Entwicklung der Operatoren im Heisenbergbild erhält man durch Differentiation von Gl. (15.8) nach der Zeit. Unter Beachtung der Nicht-Vertauschbarkeit der Operatoren $\hat{H}$ und $\hat{A}$,

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_{\mathrm{H}}(t) = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{A}_{\mathrm{H}}(t)\right] . \tag{15.10}$$

also eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit, sog *Heisenbergsche Bewegungsgleichung*, auch *Heisenberg-Gleichung*. Den Anfangswert entnimmt man der Definition (15.2),

$$\hat{A}_{\mathrm{H}}(0) = \hat{A}_{\mathrm{S}} \equiv \hat{A} . \tag{15.11}$$

Die Heisenberg-Gleichungen sind das Analogon der kanonischen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik.

Kommutator-Beziehungen sind Invariant unter der Transformation ins Heisenbergbild. Soll heißen hat man eine Kommutatorrelation im Schrödingerbild, $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}$, lautet diese im Heisenbergbild

$$[\hat{A}_{\mathrm{H}}, \hat{B}_{\mathrm{H}}] = \hat{C}_{\mathrm{H}} . \tag{15.12}$$

Zum Beweis multipliziere man einfach die Gleichung $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C}$ von links mit $\hat{U}^\dagger$, von rechts mit $\hat{U}$, und schiebe – wo nötig – eine $\hat{1} = \hat{U}\hat{U}^\dagger$ ein.

Insbesondere die kanonischen Heisenbergkommutatoren, $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$, gelten unverändert im Heisenbergbild

$$[\hat{q}_{\mathrm{H}}, \hat{p}_{\mathrm{H}}] = i\hbar . \tag{15.13}$$

Auch der Hamiltonoperator ist eine Invariante unter der Transformation ins Heisenbergbild. Da $\hat{H}$ mit $\hat{H}$ kommutiert, ist $\hat{H}_{\mathrm{H}} \equiv \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \hat{H}$. Für den Hamiltonopertor

eines Punktteilchens daher

$$\hat{H} \equiv H(\hat{p}, \hat{q}) = \hat{H}_{\mathrm{H}} = H(\hat{p}_{\mathrm{H}}, \hat{q}_{\mathrm{H}})\,. \tag{15.14}$$

Als Beispiel betrachten wir den freien Massepunkt in einer räumlichen Dimension, also Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. Die Heiseberg-Gleichungen (wir lassen das Subskript "H" weg)

$$\frac{d}{dt}\hat{q}(t) \equiv \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{q}\right] = \frac{\hat{p}(t)}{m}\,, \tag{15.15}$$

$$\frac{d}{dt}\hat{p}(t) \equiv \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{p}\right] = 0\,, \tag{15.16}$$

sind schnell gelöst,

$$\hat{p}(t) = \hat{p}(0) \mapsto \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\,, \qquad \hat{q}(t) = \hat{q}(0) + \frac{\hat{p}(0)}{m}t \mapsto x + \frac{\hbar t}{i}\vec{\nabla}\,, \tag{15.17}$$

wobei ganz rechts die jeweiligen Operatoren in der Ortsdarstellung angeben sind.

15.2 Zeitabhängige Störungen – Wechselwirkungsbild

Häufig hat man es mit einem Hamiltonoperator zu tun

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{15.18}$$

bzw Schrödingergleichung für den Propagator

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}(t, t_0) = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t)\right)\hat{U}(t, t_0)\,, \qquad \hat{U}(t = t_0, t_0) = \hat{1}\,, \tag{15.19}$$

wobei die Zeitentwicklung unter $\hat{H}_0$ bekannt ist, und $\hat{V}(t)$ eine zeitabängige Störung. Für ein Atom im Lichtfeld, etwa, ist $\hat{V}(t) = -\hat{\vec{d}} \cdot \vec{E}(t)$, wobei $\hat{\vec{d}} = -e_0 \hat{\vec{q}}$ den elektrischen Dipoloperator bezeichnet, und $\vec{E}(t)$ die elektrische Feldstärke des Lichts am Ort des Atoms.

Eine typische Problemstellung lautet: Zum Zeitpunkt t_0 sei das System im Eigenzustand $|a\rangle$ von $\hat{H}_0$ präpariert. Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt t im Eigenzustand $|b\rangle$ zu finden, die sog *Übergangswahrscheinlichkeit*

$$w_{b\leftarrow a}(t) = \left|\langle b|\hat{U}(t,t_0)|a\rangle\right|^2 . \tag{15.20}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist das Absolutquadrat eines Matrixelements des Propagators $\hat{U}(t,t_0)$,

$$S_{ba} := \langle b|\hat{U}(t,t_0)|a\rangle \tag{15.21}$$

genannt die *Übergangsamplitude*. Wegen der Zeitabhängigkeit von $\hat{V}(t)$ ist der Propagator aber schwieriger auszurechnen als der für das ungestörte System.

Geleitet von der Einsicht, dass zumindest der ungestörte Propagator explizit angegeben werden kann mach man einen Ansatz,

$$\hat{U}(t,t_0) =: \hat{U}_0(t,t_0)\tilde{U}(t,t_0) \tag{15.22}$$

wobei $\hat{U}_0(t,t_0) := e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)/\hbar}$ der ungestörte Propagator. Den hier eingefürte Propagator $\tilde{U}(t,t_0)$ nennt man den Propagator im *Wechselwirkungsbild* bzgl $\hat{H}_0$.

Die Schrödingergleichung für den Propagator im Wechselwirkungsbild liest sich,

$$i\hbar\frac{d}{dt}\tilde{U}(t,t_0) = \tilde{V}(t)\tilde{U}(t,t_0)\,, \tag{15.23}$$

wobei $\tilde{V}(t)$ die Störung im Wechselwirkungsbild bzgl $\hat{H}_0$,

$$\tilde{V}(t) = \hat{U}_0^{-1}(t)\hat{V}(t)\hat{U}_0(t) \tag{15.24}$$

Integriert wird aus (15.23) eine Integralgleichung

$$\tilde{U}(t,t_0) = \hat{1} + \left(-\tfrac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^{t} dt_1 \tilde{V}(t_1)\tilde{U}(t_1,t_0)\,. \tag{15.25}$$

Wird diese Gleichung iteriert, setzt man also für $\tilde{U}$ auf der rechten Seite immer wieder die gesamte rechte Seite ein, erhält man eine Potenzreihe in $\tilde{V}$, die sog *von-Neumann Reihe*,

$$\tilde{U}(t,t_0) = \hat{1} + \left(-\tfrac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^{t} dt_1 \tilde{V}(t_1) + \left(-\tfrac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_1)\tilde{V}(t_2) + \ldots\,. \tag{15.26}$$

Vornehm kann man diese Reihe auch als "zeitgeordnete Exponentialfunktion" schreiben:

$$\tilde{U}(t,t_0) = \mathcal{T}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt^{'}\ \tilde{V}(t^{'})\right\} \tag{15.27}$$

wobei $\mathcal{T}$ die Operationsvorschrift der Zeitordnung bedeutet: für zwei Operatoren $\hat{A}(t)$ und $\hat{B}(t^{'}$ ist

$$\mathcal{T}\hat{A}(t)\hat{B}(t^{'}) = \begin{cases} \hat{A}(t)\hat{B}(t^{'}) & \text{falls } t > t^{'} \\ \hat{B}(t^{'})\hat{A}(t) & \text{falls } t < t^{'} \end{cases}\,. \tag{15.28}$$

Wir kehren jetzt zu der ursprünglichen Fragestellung (Gl. 15.20) zurück. In erster Ordnung Störungstheorie ist die Übergangsamplitude

$$\begin{aligned} S_{ba}^{(1)} &= \frac{e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar}}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 e^{iE_b(t_1-t_0)/\hbar}\langle b|\hat{V}(t_1)|a\rangle e^{-iE_a(t_1-t_0)/\hbar} \\ &= \frac{e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar}}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt_1 e^{i\omega_{ba}(t_1-t_0)}\langle b|\hat{V}(t_1)|a\rangle \end{aligned} \tag{15.29}$$

worin ω_{ba} die sog *Bohrsche Übergangsfrequenz*,

$$\omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}\,. \tag{15.30}$$

Offensichtlich ist $S^{(1)}$ nichts anderes als die Fouriertransformatierte eines Matrixelements der Störung, auszuwerten für die Bohrsche Übergangsfrequenz. Man beachte, dass die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{b\leftarrow a} = |S_{ba}|^2$ von zweiter Ordnung in $\hat{V}$.

Drei Fälle sind zu unterscheiden:

- plötzliches Einschalten der Störung, etwa $\hat{V}(t) = \theta(t-t_0)\hat{V}$ mit $\hat{V}$ zeitunabhängig. Auswertung von () für diesen Fall gibt nicht viel Neues. Seien $|f\rangle$ die Eigenzustände des Hamiltonoperators $\hat{H}_0 + \hat{V}$ zu Eigenwerten E_f, dann ist $\hat{U}(t,t_0) = \sum_f e^{-\frac{i}{\hbar}E_f(t-t_0)}|f\rangle\langle f|$ die Spektraldarstellung des Propagators für $t \geq t_0$, und entsprechend $S_{ba} = \sum_f e^{-\frac{i}{\hbar}E_f(t-t_0)}\langle b|f\rangle\langle f|a\rangle$ die Übergangsamplitude. Statt hier nach dem Übergang von einem ungestörten Zustand $|a\rangle$ in einen ungestörten Zustand $|b\rangle$ zu fragen, ist es vielleicht sinnvoller, nach der Übergangswahrscheinlichkeit in einen Eigenzustand $|f\rangle$ von $\hat{H} + \hat{V}$, also nach Einschalten der Störung, zu fragen. Die Antwort ist einfach $w_{f\leftarrow a} = |\langle f|a\rangle|^2$ – die Besetzungsw'keit der Zustände f ist einfach die Projektion des Anfangszustands a auf die möglichen Endzustände f.

- langsames Einschalten der Störung, etwa $\hat{V}(t) = e^{\kappa t}\hat{V}$, worin $\hat{V}$ zeitunabhängig. Im sog *adiabatischen Grenzfall* sehr langsamen Einschaltens, $\kappa \ll |\omega_{ba}|$, verbleibt das System in sehr guter Näherung in einem "Zeit-lokalen" Eigenzustand $|a(t)\rangle$ von $\hat{H}(t)$ zum Eigenwert $E_a(t)$, also $\hat{H}(t)|a(t)\rangle = E_a(t)|a(t)\rangle$ (sog *Adiabaten-Theorem*).

- Zeitlich periodische Störung, insbesondere *monochromatische* Störung

$$\hat{V}(t) = \hat{V}e^{-i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{i\omega t}\,, \qquad \omega \geq 0\,. \tag{15.31}$$

Im oben angeführten Beispiel "Atom im Lichtfeld" wäre dieser Fall realisiert, wenn das Lichtfeld eine wohlbestimmte Frequenz ω hat (z.B. Laserlicht).

15.3 Emission und Absorption

Um mal was vor Augen zu haben das Atom im monochromatischen Lichtfeld, also elektrische Feldstärke am Ort des Atoms

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}\vec{e}_\lambda e^{-i\omega t} + c.c. \tag{15.32}$$

worin $\mathcal{E}$ die (komplexe) Amplitude und $\vec{e}_\lambda$ ein (komplexer) Einheitsvektor, der die Polarisation des Lichtfeldes charakterisiert. Für eine quantisierte Mode ist $\mathcal{E} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V}}\hat{a}$ wo V das Quantisierungsvolumen und $\hat{a}$ der Vernichtungsoperator, $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$.

Die "Störung" hat dann die Form (15.31) mit

$$\hat{V} = e_0\mathcal{E}\vec{e}_\lambda \cdot \hat{\vec{q}} \tag{15.33}$$

wobei hier die Euklidische Komponente $\vec{e}_\lambda \cdot \hat{\vec{q}}$ als Operator im Hilbertraum des Elektrons fungiert.

Die Störung ist von Stärke $e_0 a_0 \mathcal{E}$, für laborübliche Laserintensitäten viel kleiner als die typischen atomaren Energien der Rydberg-Skala, $|\mathcal{E}| \ll \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{a_0^2}$.

Das Zeitintegral (15.29) ist schnell berechnet

$$\begin{aligned} S_{ba}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar}\left(e^{i(\omega_{ba}-\omega)T/2}\langle b|\hat{V}|a\rangle\frac{\sin((\omega_{ba}-\omega)T/2)}{(\omega_{ba}-\omega)/2}+\right. \\ &\qquad \left.+\,e^{i(\omega_{ba}+\omega)T/2}\langle b|\hat{V}^\dagger|a\rangle\frac{\sin((\omega_{ba}+\omega)T/2)}{(\omega_{ba}+\omega)/2}\right) \qquad (15.34) \\ T &= t-t_0 \quad \text{Dauer der Wechselwirkung} \qquad (15.35) \end{aligned}$$

Die Funktion $\sin(\Delta\omega T/2)/(\Delta\omega/2)$, die hier auftritt, besitzt für $\Delta\omega = 0$ einen scharfen Peak der Breite $2\pi/T$ (siehe Abbildung). Für große $|\Delta\omega|$ beschreibt sie Oszillationen, deren Amplitude proportional zu $1/|\Delta\omega|$ abfällt.

Als Funktion der Frequenz ω enthält das Matrixelement (15.34) also zwei ausgeprägte Maxima an den Stellen $\omega = \pm\omega_{ba}$. Wenn wir annehmen, dass die Dauer der Wechselwirkung genügend groß ist (genauer: $T \gg 2\pi/\omega_{ba}$), sind diese zwei Peaks deutlich voneinander getrennt, und wir erhalten folgenden Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$w_{b\leftarrow a}(t,t_0) = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2\frac{\sin^2((\omega_{ba}-\omega)T/2)}{(\omega_{ba}-\omega)^2/4} + \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle b|\hat{V}^\dagger|a\rangle\right|^2\frac{\sin^2((\omega_{ba}+\omega)T/2)}{(\omega_{ba}+\omega)^2/4} \qquad (15.36)$$

Die beiden Terme können zwei verschiedenen physikalischen Prozessen zugeordnet werden: der erste Term dominiert, wenn der Ausgangszustand eine geringere Energie als der Endzustand hat, $E_a < E_b$, und die Energifferenz im Sinne der Energieerhaltung durch Absorption eines Energiequantums $\hbar\omega$ kompensiert wird,

$$E_b \approx E_a + \hbar\omega \quad \text{Absorption} \qquad (15.37)$$

Dass hier dem Lichtfeld Energie entzogen wird kann man unserem Modell, bei dem das Lichtfeld kein dynamischer Freiheitsgrad ist, sondern von außen angelegt,

nicht direkt entnehmen. Die Absorption des Photons manifestiert sich erst bei einer vollständig quantenmechanischen Beschreibung, bei dem der Zustand des Lichtfeldes nach Absorption ein Photon weniger enthält als zu Anfang.

Der zweite Term dominiert wenn sich das Atom anfänglich in einehm höher gelegenen Energiezustand befindet als am Ende, $E_a > E_b$. Im Sinne des Energiesatzes wird die Energiedifferenz durch Emission eines Energiequantums $\hbar\omega$ kompensiert,

$$E_b \approx E_a - \hbar\omega \quad \text{Emission} \tag{15.38}$$

Es ist noch zu bemerken, dass für eine endlich große Wechselwirkungszeit T diese Erhaltungssätze nur bis auf Korrekturen der Größenordnung $2\pi\hbar/T$ gelten. Auch dies sollte aus der Fourier-Transformation bekannt sein: Wirkt die Störung nur kurz, ist sie nicht rein monochromatisch und damit das Energie-Quantum nicht scharf bestimmt (Unschärferelation Zeit-Energie).

Abschließend betrachten wir den Fall, dass die Frequenz der Störung genau auf die Bohrsche Übergangsfrequenz für Absorption abgestimmt ist

$$\hbar\omega = E_b - E_a \,. \tag{15.39}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit (15.36) wird dann

$$w_{ab}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left|\langle b|V|a\rangle\right|^2 T^2 + \frac{1}{\hbar^2} \left|\langle b|V^\dagger|a\rangle\right|^2 \frac{\sin^2(\omega_{ba}T)}{\omega_{ba}^2} \tag{15.40}$$

Der erste Term dominiert bei weitem den zweiten,[1] und er wächst quadratisch mit der Zeit T an. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den Resonanzfall. Man bezeichnet die Frequenz $\Omega = |\langle b|V|a\rangle|/\hbar$ als Rabi-Frequenz. Sie gibt die Zeitskala

[1] Wir nehmen immer noch eine genügend lange Wechselwirkungszeit $T \gg 2\pi/\omega_{ba}$ an.

an, auf der die Wahrscheinlichkeit zunimmt, das System im Zustand $|b\rangle$ zu finden. In den Übungen studieren Sie ein Modell, in dem man sich auf zwei Zustände beschränkt (das "Zwei-Niveau-Atom"). Im Resonanzfall verhalten sich die Wahrscheinlichkeiten $w_a(t)$ und $w_b(t)$ wie $\cos^2(\Omega T)$ und $\sin^2(\Omega T)$. Für eine genügend kleine Rabi-Frequenz findet man den ersten Term der Näherung (15.40) wieder.

Der zweite Term in (15.40) beschreibt einen "nicht-resonanten" Prozess. Weil er die Energieerhaltung verletzt, ist seine Wahrscheinlichkeit sehr klein. Als Funktion von T beschreibt dieser Term Oszillationen mit der Periode $2\pi/\omega_{ba}$. Typischerweise ist es nicht möglich, diese Oszillationen aufzulösen, und deswegen darf man darüber mitteln. Die Wahrscheinlichkeit für den nicht-resonanten Prozess ist damit $\frac{1}{2}|\langle b|V^\dagger|a\rangle|^2/(E_b - E_a)^2$. Weil das Matrixelement der Störung klein gegen die Energien im ungestörten Spektrum ist (Störungstheorie!), ist diese Wahrscheinlichkeit meist vernachlässigbar klein.

15.4 Fermis Goldene Regel

Wir betrachten den Fall, dass das System in ein Kontinuum B von Endzuständen in der Nähe des typischen Zustands $|b\rangle$ übergeht. Die relevante Größe ist nun die Summe der Übergangswahrscheinlichkeit $w_{b\leftarrow a}(t, t_0)$ über die möglichen Endzustände $|b\rangle \in B$. Diese Summe kann als ein Integral über die Endenergie geschrieben werden

$$w_{B\leftarrow a}(t, t_0) = \int_{E_f-\varepsilon/2}^{E_f+\varepsilon/2} dE_b\, \rho(E_b) w_{b\leftarrow a}(t, t_0) \tag{15.41}$$

Dabei ist $\rho(E_b)$ die Zustandsdichte im Energieraum: die Zahl $\rho(E)dE$ ist gleich der Anzahl der Zustände, deren Energie im Intervall $(E, E+dE)$ liegt. In der Wahrscheinlichkeit (15.41) werden alle Endzustände berücksichtigt, deren Energie in ei-

nem Intervall der Breite ε bei $E_f \equiv E_a - \hbar\omega$ (Emission) bzw $E_f \equiv E_a + \hbar\omega$ (Absorption) liegt. Die Breite gibt die "Energieunschärfe" des Detektors an.[2]

Wir beschränken uns auf den Fall, dass die Energieunschärfe kleiner als die Bohrsche Übergangsfrequenz, aber grösser als die Unschärfe aus der endlichen Wechselwirkungszeit ist:

$$\frac{2\pi\hbar}{T} \ll \varepsilon \ll |\omega_{ba}| \tag{15.42}$$

Es ist damit ausreichend, im Integral (15.41) nur den resonanten Term in Gl.(15.36) mitzunehmen, und wir erhalten im Falle der Absorption

$$w_{B\leftarrow a}(t,t_0) = \frac{1}{\hbar^2}\int_{E_f-\varepsilon/2}^{E_f+\varepsilon/2} dE_b\,\rho(E_b)\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2 \frac{\sin^2((\omega_{ba}-\omega)(t-t_0)/2)}{(\omega_{ba}-\omega)^2/4} \tag{15.43}$$

Die Funktion mit dem sin enthält bekanntlich einen scharfen Peak an der Stelle $E_b = E_f = E_a + \hbar\omega$ mit der Breite $2\pi\hbar/T$. Um das Integral auszuwerten, nehmen wir weiter an, dass die Zustandsdichte und das Matrix-Element als Funktion von E_b auf der Skala ε langsam veränderlich sind. Damit können wir sie aus dem Integral herausziehen und erhalten:

$$\begin{aligned} w_{a\to B}(t) &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2 \rho(E_f)\int_{E_f-\varepsilon/2}^{E_f+\varepsilon/2} dE_b\,\frac{\sin^2((\omega_{ba}-\omega)T/2)}{(\omega_{ba}-\omega)^2/4} \\ &= \frac{2\pi T}{\hbar}\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2 \rho(E_f) \end{aligned} \tag{15.44}$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass der gesamte Peak innerhalb der Energieunschärfe ε liegt und folgendes Integral benutzt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\frac{\sin^2 x}{x^2} = \pi \tag{15.45}$$

[2] Je Energieunschärfer, desto besser das zeitliche Auflösungsvermögen.

(Beweis: mit Hilfe des Residuensatzes.)

Unser Ergebnis (15.44) zeigt, dass die Übergangswahrscheinlich in ein Kontinuum linear mit T ansteigt. Man beachte den Unterschied zum Resonanzfall.

Es bietet sich nun an, eine Übergangsrate einzuführen:

$$\gamma_{B\leftarrow a} := \frac{dw_{B\leftarrow a}}{dT} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2 \rho(E_f) \tag{15.46}$$

Dies ist nun endlich Fermi's Goldene Regel, wie sie in allen Büchern zur Quantenmechanik steht: die Übergangswahrscheinlichkeit in ein Kontinuum ist gleich dem Quadrat des Matrixelements der Störung, multipliziert mit der Zustandsdichte an der Energie des Endzustands. Für den Fall der Emission $E_f = E_b + \hbar\omega$ ist hier lediglich $\hat{V}$ durch $\hat{V}^\dagger$ zu ersetzen.

Für genügend lange Wechselwirkungszeiten $T > \gamma_{B\leftarrow a}$ wird $w_{B\leftarrow a}$ größer eins – die hier verwendete erste Ordnung der Störungstheorie wird schlicht ungültig. Sie ist ihrem Wesen nach eine "Kurz-Zeit"-Näherung. Die Rate (**??**) hat trotzdem Bestand – was allerdings erst in einer etwas subtileren Störungstheorie (Wigner-Weisskopf) bewiesen werden kann.

15.5 Ergänzung: Streuquerschnitt in Bornscher Näherung

Eine einfache Anwendung für Fermi's Goldene Regel ist die Streuung eines Teilchens (Elektron, Atom, Lichtwelle) an einem zeitunabhängigen Potential $V(\vec{x})$. Die oben ausgeführte Theorie läßt sich auf diesen Fall anwenden, wenn man $\omega = 0$ setzt. In

der Tat sind die Anfangs- und Endzustände in der Regel ebene Wellen

$$\langle \vec{x}|a\rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}_a\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}}\,, \tag{15.47}$$

und die bilden halt ein Kontinuum von Zuständen. Man betrachtet nun einen Streuprozess, in dem eine Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_a$ auf das Potential auftrifft, gestreut wird und eine gestreute Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_b$ beobachtet wird. Aufgrund der Energieerhaltung gilt $|\vec{k}_b| = |\vec{k}_a|$ (es sei denn, das Potential $V(\vec{x})$ hätte eine unendliche Reichweite).

Die Rate für diesen Prozess ist nun proportional zu

$$\left|\langle b|\hat{V}|a\rangle\right|^2 = \left|\int d^3x\, e^{-i\vec{k}_b\cdot\vec{x}}V(\vec{x})e^{i\vec{k}_a\cdot\vec{x}}\right|^2 \tag{15.48}$$

$$= \left|\tilde{V}(\Delta\vec{k})\right|^2 \tag{15.49}$$

worin $\hbar\Delta\vec{k}$ der sog *Impulsübertrag*

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_b - \vec{k}_a\,. \tag{15.50}$$

Man erhält durch dieses Experiment also die räumlichen Fourierkomponenten des Streupotentials. In einer vollständigen Behandlung berechnet man noch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ (Streuereignisse pro Raumwinkelelement $d\Omega$, pro Zeit und pro einfallendem Fluss). Die Rechnung ist ein wenig kompliziert, weil man die ebenen Wellen geeignet normieren muss, um die Zustandsdichte zu erhalten. Das Ergebnis lautet

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2}|\tilde{V}(\Delta\mathbf{k})|^2. \tag{15.51}$$

wobei m die Masse des einfallenden Teilchens.

Kapitel 16

EPR Pardoxon und Bellsche Ungleichungen

Aus der alltäglichen Praxis – und sei es die hoch-artifizielle Praxis im Physiklabor – sind wir gewohnt, dass Dinge Eigenschaften haben (Farbe, Form, Geschmack), und dass die Dinge anhand der Werte ihrer Eigenschaften (rot–grün, rund–eckig, süß–sauer) identifizierbar und insbesonderer voneinander unterscheidbar sind. Im Idealfalls sind Eigenschaften ojektiv – soll heißen dass zwei PhysikerInnen, die unabhängig voneinander in ein und denselben Apfel beißen (den Geschmack messen) zum gleichen Schluss kommen, etwa dass der Apfel "süß" ist. Sie können natürlich auch garnicht reinbeißen – den Geschmack, so unsere Überzeugung, kümmert das nicht. Der Mond ist da, und rund und schön, auch wenn grad niemand hinschaut.

Diese Auffassung von der Welt nennt man *Realismus*. Philosophen haben lange darüber nachgedacht, ob diese Auffassung von Welt auch unter allen Umständen haltbar ist und sie haben mit verschiedenen Argumenten verschiedene Antworten

gefunden (ohne dass das allerdings die Alltagsauffassungen erschüttert hätte). Unter anderem haben sie dabei entdeckt, dass der Mond durchaus nicht da sein könnte (oder eckig sein könnte), wenn grad niemand hinschaut: der Realismus ist eine wesentlich *metaphysische* Position, also eine Grundüberzeugung, die sich im Rahmen der Physik weder be- noch widerlegen lässt.

PhysikerInnen hat die grundsätzliche "Unbeweisbarkeit" des Realismus nie gestört. Die realistische Grundauffassung erwies sich als äußerst ökonomisch (man musste keine Zeit mit Spekulationen über den Verbleib des unbeobachteten Mondes anstellen) und man sah keinen Grund, davon abzurücken.

Mit der Entwicklung der Quantenmechanik, hier insbesondere der sog *Kopenhagen-Interpretation* von Bohr, Heisenberg und anderen, wurde die realistische Grundüberzeugung allerdings erschüttert – mit einem entscheidenden Unterschied, dass es nun eine physikalische Theorie war, die die Axt an den Alltags-Realismus legte, und nicht irgendein sophistisches, letztendlich aber immer beliebiges Armstuhl-Argumet der Philosophie.

Eigenschaften (Observablen) eines Spin-1/2 Teilchens sind vom Typ "Spinkomponente in Richtung $\vec{u}$". Jede Eigenschaft $\hat{\sigma}_u$ hat zwei mögliche Werte (Eigenwerte=Messwerte) $\sigma_u = +1$ oder $\sigma_u = -1$. Schickt man ein Spin-1/2 Teilchen durch einen Stern-Gerlach Magneten mit Orientierung $\vec{u}$ (kurz: $\vec{u}$-SGM), fragt also nach dem Wert der Eigenschaft $\hat{\sigma}_u$, erhält man entweder $\sigma_u = +1$ oder $\sigma_u = -1$ als Antwort, je nach dem ob das Teilchen in $+\vec{u}$-Richtung oder in $-\vec{a}$-Richtung den SGM verlässt. Befragt man ein jedes Teilchen, das den $\vec{u}$-SGM in $+\vec{u}$ Richtung verlässt erneut nach dem Wert seiner Eigenschaft $\hat{\sigma}_u$, wird ein jedes solches Teilchen wiederum die gleiche Antwort geben, nämlich $\sigma_u = +1$. Solche Teilchen haben – ganz im gewöhnlichen Sinne – die Eigenschaft $\sigma_u = +1$.

Man kann natürlich Teilchen mit Eigenschaft $\sigma_u = +1$ auch nach ihrer Eigenschaft $\hat{\sigma}_v$ fragen. Manche werden darauf mit $\sigma_v = +1$, andere mit $\sigma_v = -1$ antworten. Im

speziellen Fall, dass $\vec{u}$ und $\vec{v}$ orthogonal, beispielsweise, wird die Hälfte mit $\sigma_v = +1$ antworten, die andere Hälfte mit $\sigma_v = -1$. Dabei kann man für ein gegebenes $\sigma_u = +1$ Teilchen nicht voraussagen, ob es nun mit $\sigma_v = +1$ oder mit $\sigma_v = -1$ antworten wird. Nach der Kopenhagen-Interpretation der QM ist die Eigenschaft $\hat{\sigma}_v$ von $\sigma_u = +1$ Teilchen vor der $\hat{\sigma}_v$-Messung *unbestimmt* und erhält erst in der Wechselwirkung mit dem Messgerät einen bestimmten Wert.

Werden die $\sigma_u = +1$ Teilchen, nachdem sie nach ihrer Eigenschaft $\hat{\sigma}_v$ befragt wurden, erneut nach ihrer Eigenschaft $\hat{\sigma}_u$ befragt, werden nun keineswegs alle mehr mit $\sigma_u = +1$ antworten. Im speziellen Fall dass $\vec{u}$ und $\vec{v}$ orthogonal, beispielsweise, wird die Hälfte mit $\sigma_u = +1$, die andere Hälfte mit $\sigma_u = -1$ antworten, wobei wiederum nicht vorausgesagt werden kann für welche der beiden Möglichkeiten sich ein gegebenes Teilchen entscheidet. Die Wechselwirkung mit dem $\hat{\sigma}_v$-Messgerät hat den Wert der $\hat{\sigma}_u$ Eigenschaft offensichtlich massiv und in unvorhersagbarer Weise gestört. In der Kopenhage-Interpretation der QM heißen $\hat{\sigma}_u$ und $\hat{\sigma}_v$ *komplementäre Observable*.

16.1 EPR

"Unbestimmte Eigenschaften" und "Komplementarität" waren für Albert Einstein (und andere wie Schrödinger, DeBroglie, Bohm etc) anstößig. Zwar wurde die Quantenmechanik nicht in Frage gestellt – Einstein hat bekanntlich maßgeblichen Anteil an ihrer Entwicklung gehabt – aber mit der Auffassung von Bohr, Heisenberg und anderen Anhängern der Kopenhagen-Interpretation wollte man sich nicht abfinden. Einsteins Arbeitshypothese dabei war, dass die Quantenmechanik so etwas wie eine Thermodynamik der Mikrophysik darstellt, deren Gesetze – genau wie in der klassischen Thermodynamik – letztendlich auf deterministischen Wechselwirkungen zusätzlicher Freiheitsgrade beruhen, sog *verborgener Variabler*. Die Quantenmechanik, so seine Überzeugung, ist insofern unvollständig als dass weder die verborgenen

Variable noch ihre Gestzmäßigkeiten bislang im einzelnen bekannt sind.

Einsteins Angriffspunkt ist die in der Kopenhagen postulierte unkontrollierbare Wechselwirkung mit dem Messgerät und das daraus abgeleitete Enthaltsamkeitsgebot was die Eigenschaften der Dinge betrifft. In der Arbeit "Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete?"[1] entwickeln die Autoren Einstein, Podolsky und Rosen (kurz: EPR) ein Argument demzufolge es sehr wohl möglich ist, sinnvoll über komplementäre "Eigenschaften" zu reden und kommen zum Schluss, dass das Komplementaritätsprinzip nichts anderes als die Unvollständigkeit der Quantenmechanik ausdrückt. In seiner Erwiderung argumentiert Bohr, dass es sinnlos ist über komplementäre Eigenschaften zu reden, und schließt, dass das Komplementaritätsprinzip nichts anderes als die Vollständigkeit der Quantenmechanik ausdrückt.[2] Im Gegensatz zur Arbeit von Einstein, Podolsky und Rosen, die sich durch luzide Klarheit und messerscharfe Argumentation auszeichniet, ist die Bohrsche Erwiderung allerdings ziemlich verwickelt, um nicht zu sagen verschwurbelt, und sein Gedankengang bleibt letztendlich nebulös.

Das EPR-Argument basiert auf einem Zwei-Teilchen System wobei jedes der beiden Teilchen an zwei raum-zeitlich getrennten Messplätzen "Alice" bzw "Bob" analysiert wird. In einer später von Bohm eingeführten Variante handelt es sich bei den beiden Teilchen um Spin-1/2 Teilchen die von einer Quelle, heutzutage genannt "EPR-Quelle", in einen Spin-Singlet Zustand präpariert werden,

$$|\psi^-\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_z\downarrow_z\rangle - |\downarrow_z\uparrow_z\rangle\right) \tag{16.1}$$

Der erste Eintrag bezieht sich auf Alices Teilchen, der zweite Eintrag auf Bobs Teilchen. Die quantenmechanischen Observablen Pauli-Spin werden von Alice $\hat{\vec{\sigma}}$,

[1] Phys. Rev. 47 (1935, 777

[2] Phys. Rev. 48 (1935), 696

von Bob mit $\hat{\vec{\tau}}$ bezeichnet. Es sei daran erinnert, dass der Spin-Singlet Zustand invariant unter Drehungen ist, also

$$|\psi^-\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow_u\downarrow_u\rangle - |\downarrow_u\uparrow_u\rangle\right) \tag{16.2}$$

für jede Richtung $\vec{u}$.

Die Frage ist, welche Eigenschaften den jeweiligen Teilchen auf Alices bzw Bobs Seite zugeschreiben werden können. Als Kriterium für Eigenschaften (im realistischen Sinne) formulieren Einstein und Mitarbeiter

Realitätskriterium Kann man den Wert einer physikalischen Größe mit Sicherheit vorhersagen, ohne das System zu stören, dann gibt es ein Element physikalischer Reatlität, das dieser Größe entspricht.

Vervollständigt wird das Realitätskriterium durch ein

Lokalitätsprinzip Die Messergebnisse von Alice hängen nur von Parametern bei Alice, die Messergebnisse von Bob hängen nur von Parametern bei Bob ab.

Alice wählt eine Orientierung $\vec{a}$, zum Beispiel $\vec{a} = \vec{e}_z$, und schickt die Teilchen durch ihre Messgerät. Für jedes Teilchen notiert sie die Orientierung und das Resultat. Ein typisches Protokoll sieht dann etwa folgendermaßen aus

$$\begin{array}{r|c} 1. & \vec{e}_z+ \\ 2. & \vec{e}_z+ \\ 3. & \vec{e}_z- \\ 4. & \vec{e}_x- \\ 5. & \vec{e}_x+ \\ \vdots & \vdots \end{array} \tag{16.3}$$

Bob verfährt analog. Sein Protokoll liest sich

$$\begin{array}{r|l} 1. & \vec{e}_x - \\ 2. & \vec{e}_z - \\ 3. & \vec{e}_z + \\ 4. & \vec{e}_z - \\ 5. & \vec{e}_x - \\ \vdots & \vdots \end{array} \tag{16.4}$$

Zu beachten ist dabei, dass immer wenn Alice und Bob die gleiche Orientierung gewählt haben, ihrer jeweiligen Ergebnisse strikt antikorreliert sind. Diese Antikorrelationen zeigen sich allerdings erst, wenn Alice und Bob ihre Ergebnisse vergleichen. Solange sie nur auf ihre eigenen Daten schauen, stellen sie überhaupt keinerlei "Vorhersagbarkeit" fest: wie auch immer die SGM orientiert sind, der jeweils obere und untere Kanal sprechen mit gleicher Häufigkeit an.

Die Antikorrelationen bedeutet allerdings, dass Alice etwas über Bobs Teilchen vorhersagen kann: misst sie mit Einstellung $\vec{e}_z$, und findet $+$, so wird Bob – sofern er mit Orientierung $\vec{e}_z$ misst – mit Sicherheit $-$ finden: die $\hat{\tau}_z$-Eigenschaft dieses Teilchens ist ein Element physikalischer Realität. Würde Alice mit Orientierung $\vec{e}_x$ messen, fände $-$, so wird Bob – sofern er auch mit Orientierung $\vec{e}_x$ misst – mit Sicherheit $+$ finden: neben der $\hat{\tau}_z$-Eigenschaft ist auch die $\hat{\tau}_x$-Eigenschaft ein Element physikalischer Realität. Kurz: Bobs Teilchen hat wohlbestimmte Eigenschaften $\hat{\tau}_b$ für alle möglichen Richtungen $\vec{b}$. Allerdings kommen wir nach dem derzeitigen Stand der Wissenschaften an diese Liste nicht "dran" (wir können die Liste nicht auslesen). Die Nichtvertauschbarkeit von $\hat{\tau}_z$ und $\hat{\tau}_x$, beispielsweise, bedeutet ja gerade, dass $\hat{\tau}_x$ und $\hat{\tau}_z$ nicht gemeinsam scharfe Werte annehmen können.

Einstein und Mitarbeitern zufolge bedeutet das aber nicht, dass man derartige Listen grundsätzlich niemals auslesen kann. Es bedeutet nur, dass die Quantenmechanik

unvollständig ist. Würde die Beschreibung mit einer Wellenfunktion ψ um einen Satz "verborgener Parameter" λ ergänzt, und wäre man in der Lage diese Parameter zu kontrollieren und gezielt zu manipulieren, wäre man sehr wohl in der Lage die Liste der Eigenschaften auszulesen. Das quantenmechanische Komplementaritätsprinzip würde sich dann als Ergebnis einer Mittellung über die verborgenen Parameter erweisen.

16.2 Bellsche Ungleichungen

Wir bleiben bei den EPR Paaren. In einer lokal-realistischen Beschreibung hat jedes der beiden Teilchen, nachdem es die Quelle verlassen hat, bezüglich $\vec{u}$, $\vec{v}$ und $\vec{w}$ wohlbestimmte Eigenschaften. Die konkreten Werte dieser Eigenschaften sind im Sinne Einsteins durch eine gewisse Variable λ bestimmt, deren genaue Gesetzmäßigkeiten uns allerdings bislang verborgen sind.

Berücksichtigt man die strikte Antikorrelation die bei gleicher Wahl der Richtungen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ zu beobachten ist schaut man auf folgende Tabelle aller Möglichkeiten:

λ	N_λ	Alice	Bob
1	N_1	$(\vec{u}+, \vec{v}+, \vec{w}+)$	$(\vec{u}-, \vec{v}-, \vec{w}-)$
2	N_2	$(\vec{u}+, \vec{v}+, \vec{w}-)$	$(\vec{u}-, \vec{v}-, \vec{w}+)$
3	N_3	$(\vec{u}+, \vec{v}-, \vec{w}+)$	$(\vec{u}-, \vec{v}+, \vec{w}-)$
4	N_4	$(\vec{u}+, \vec{v}-, \vec{w}-)$	$(\vec{u}-, \vec{v}+, \vec{w}+)$
5	N_5	$(\vec{u}-, \vec{v}+, \vec{w}+)$	$(\vec{u}+, \vec{v}-, \vec{w}-)$
6	N_6	$(\vec{u}-, \vec{v}+, \vec{w}-)$	$(\vec{u}+, \vec{v}-, \vec{w}+)$
7	N_7	$(\vec{u}-, \vec{v}-, \vec{w}+)$	$(\vec{u}+, \vec{v}+, \vec{w}-)$
8	N_8	$(\vec{u}-, \vec{v}-, \vec{w}-)$	$(\vec{u}+, \vec{v}+, \vec{w}+)$

Die W'keit, dass Alice bei einer Einstellung $\vec{a}$ das Ergebnis σ_a und Bob bei einer Einstellung $\vec{b}$ das Ergebnis τ_b erhalten sei bezeichnet $p(\vec{a}\sigma_a, \vec{b}\tau_b)$. Für die verschiedenen Kombinationen der Einstellungen lesen wir aus der Tabelle ab

$$p(\vec{u}+, \vec{w}+) = \frac{N_2 + N_4}{N}\,, \quad p(\vec{u}+, \vec{v}+) = \frac{N_3 + N_4}{N}\,, \quad p(\vec{v}+, \vec{w}+) = \frac{N_2 + N_6}{N}\,, \tag{16.6}$$

wobei $N = \sum_\lambda N_\lambda$.

Da $N_\lambda \geq 0$ ist

$$N_2 + N_4 \leq (N_3 + N_4) + (N_2 + N_6) \tag{16.7}$$

und also

$$\boxed{p(\vec{u}+, \vec{w}+) \leq p(\vec{u}+, \vec{v}+) + p(\vec{v}+, \vec{w}+)\,.} \tag{16.8}$$

Das sind die Bellschen Ungleichungen für diesen Fall: welcher Mechanismus auch immer den Wert des verborgenen Paratmeter λ bestimmt, wie auch immer also die relataiven Häufigkeiten N_λ/N zustandekommen – in einer lokal-realistischen Theorie genügen die Verbundw'keiten in jedem Fall der Ungleichung ().

Die Rezepturen der Quantenmechanik kennen keine verborgenen Parameter. Die interessierenden W'keiten sind Erwartungswerte von Projektoren,

$$\begin{aligned} p(\vec{u}+, \vec{w}+) &\equiv \langle\psi^-|(\hat{1} + \hat{\sigma}_u) \otimes (\hat{1} + \hat{\tau}_w)|\psi^-\rangle && (16.9)\\ &= \frac{1}{2}\sin^2\left(\frac{\phi_{uw}}{2}\right)\,. && (16.10) \end{aligned}$$

Wählt man die Richtungen $\vec{u}$, $\vec{v}$ und $\vec{w}$ derart dass $\angle(\vec{u}, \vec{v}) = \angle(\vec{v}, \vec{w}) := \phi$ und $\angle(\vec{u}, \vec{w}) = 2\phi$, verletzen die Verbund'wkeiten die Bellschen Ungleichungen im Intervall $0 < \phi < \pi/2$. Quantenmechanik und Einstein-lokale Theorien mit verborgenen Variablen machen also verschiedene, experimentell überprüfbare Aussagen!

Die Experimente, die Ende der 70er Jahre von Clauser und Mitarbeitern in den USA, insbesondere Anfang der 80er Jahre von Alain Aspect und Mitarbeitern in Frankreich durchgeführt wurden, haben die Verletzung der Bellschen Ungleichungen bestätigt. Die Hypothese von Einstein, Podolsky und Rosen ist also nicht haltbar: Einstein-lokale realistische Theorien sind mit dem Experiment nicht verträglich.

Die Verletzung der Bellschen Ungleichungen bedeutet, dass es Korrelationen gibt, die nicht lokal und realistisch interpretiert werden können. Solche Korrelationen nennt man *EPR-Korrelationen*, von Einstein genannt *spukhafte Fernwirkungen* (engl spooky action at a distance). Die Quantenmechanik sagt solche Korrelationen vorher. Sie befindet sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Man könnte nun versucht sein, die EPR-Korrelationen für die überlichtschnelle Datenübertragung zu verwenden, sog *Bellsches Telephon*. Das aber geht nicht: Die einzelnen Messreihen von Alice oder Bob lassen keinerlei Rückschlüsse auf die Verhältnisse am jeweils anderen Ort zu. Erst die nachträgliche Bestimmung der $p(\vec{a}\sigma_a, \vec{b}\tau_b)$ aus den beiden, nun bereits erhobenen Messprotokollen, zeigt die EPR-Korrelationen. Das "Bellsche Telephon" ist eine unmögliche Maschine.

Die EPR-Korrelationen sind aber nicht völlig nutzlos. Mit ihrer Hilfe können durchaus Absichten realisiert werden, die dem "gesunden Menschverstand" widersprechen. Beispielsweise kann man mit ihrer Hilfe zwei Bits an Information in einem einzigen Bit kodieren – gemäß den Theoremen der klassischen Informatik ein schlichtes Ding der Unmöglilchkeit. Oder man kann quantenmechanische Zustände "telportieren" – also allein mittels Übertragung zweier klassischer Bits von einem Ort zum anderen transportieren.