

Theoretische Physik III

SS 2010

Prof. Dr. Heiko Rieger

11. April 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Begriffe der Quantenmechanik	7
1.1	Grundlagen der QM	7
1.2	Die Quantennatur des Lichtes	8
1.3	Elektronenbeugung, Zustand, Zustandsfunktion, statistische Deutung . . .	11
1.4	Schrödingergleichung	13
1.5	Einige Aussagen zur Schrödingergleichung	16
1.6	Stationäre Zustände und Eigenwertprobleme	19
1.7	Ein Teilchen im stückweise konstanten Potential	25
1.7.1	Teilchen im Eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden	26
1.7.2	Limes $L \rightarrow \infty$ und freies Teilchen	29
1.7.3	Teilchen im δ -Potential	29
1.7.4	Streuung an einem beliebigen lokalisierten Potential	32
1.7.5	Endlich tiefer Potentialtopf	33
1.7.6	Potentialwall	38
1.8	Der harmonische Oszillator	39
1.9	Die Impulsdarstellung	46
2	Allgemeiner Formalismus der Quantenmechanik	53
2.1	Dirac-Formalismus - Mathematische Grundlagen	53
2.2	Eigenwertproblem	59
2.3	Eigenwertproblem für Observablen	61
2.4	Deduktiver Aufbau der Quantenmechanik	67
2.5	Allgemeine Unschärferelation	69
2.6	Schrödingerbild und Heisenbergbild	70
2.7	Gemisch-Quantenstatistik	72
2.8	Energiedarstellung, Ortsdarstellung, Impulsdarstellung	74
3	Symmetrien-Drehimpuls-Zentralsymmetrische Probleme	77
3.1	Symmetrietransformationen	77
3.2	Rotationsinvarianz (Drehungen); Vektoroperatoren	79
3.3	Drehimpuls, Eigenwerte, Eigenzustände	81
3.4	Ortsdarstellung der Bahndrehimpulszustände, Kugelfunktionen	85
3.5	Zentralsymmetrische Probleme, Wasserstoffatom	87
3.6	Zweikörperproblem; Kontinuierliches Spektrum ($E > 0$)	93
3.7	Addition von Drehimpulsen	94
3.8	Addition von Bahndrehimpuls und Spin- $\frac{1}{2}$	100

4	Störungsrechnung	103
4.1	Stationäre Näherungsverfahren	103
4.1.1	Nichtentarteter Fall	103
4.1.2	Entarteter Fall	106
4.2	Variationsverfahren	108
5	Spin (des Elektrons)	111
5.1	Der Spindrehimpuls	111
5.2	Spinabhängige Wechselwirkungen	114
5.3	Feinstruktur der Atome (spez. H-Atom)	116
6	Zeitabhängige Störungstheorie	119
7	Streutheorie	123
7.1	Streuquerschnitt, Partialwellen	123
A	Literaturempfehlungen	129

1 Einführung in die Begriffe der Quantenmechanik

1.1 Grundlagen der QM

Die Reihenfolge der Kurse in der theoretischen Physik entspricht in etwa der historischen Entwicklung:

- Mechanik
- Elektrodynamik und Relativitätstheorie
- Quantenmechanik
- Statistische Physik

Dies ist auch notwendig, da viele physikalische Begriffe nur aus der historischen Entwicklung heraus zu verstehen sind. Die klassische Physik (Ende 19. Jahrhundert) kann viele heute bekannte Phänomene nicht einmal qualitativ erklären, z.B.:

1. Atomphysik:
 - Größe und Stabilität der Atome
 - Atomspektren: diskrete Spektren (scharfe Linien)
 - Linienaufspaltung in el. und magn. Feldern (Starkeffekt, Zeemaneffekt, WW von Licht mit Atomen)
2. Molekülphysik:
 - Spektren
 - Chemische Bindungen: homöopolare Bindungen
3. Kernphysik:
 - Spektren
 - Kernreaktionen
 - radioaktiver Zerfall
4. Elementarteilchenphysik:
 - Streuung von Elementarteilchen
 - radioaktiver Zerfall

- WW von Strahlung und Elementarteilchen

5. Makroskopische Phänomene:

- Energieverteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers
(→ Planck'sches Strahlungsgesetz)
- Kondensationsphänomene
- Supraleitung
- Ferromagnetismus

Alle diese Phänomene lassen sich mit Quantentheorien quantitativ und qualitativ erklären, zumindest im nicht relativistischen Bereich. Die relativistische Quantenmechanik dagegen hat noch keinen Abschluss gefunden. Nachstehende Tabelle zeigt eine grobe Einteilung der Quantentheorien (Quelle: Schwabl).

	nichtrelativistisch	relativistisch
Quantentheorie stabiler Teilchen	Schrödingergleichung	Dirac-Gleichung (Fermionen)
Quantentheorie von Erzeugungs- und Vernichtungsprozessen	nichtrelativistische Feldtheorie	relativistische Feldtheorie

Diese Vorlesung beschäftigt sich fast ausschließlich mit der durch die Schrödingergleichung beschriebenen Quantenmechanik. Oft ist die klass. Physik ein Grenzfall der allg. QM, in dem das Planck'sche Wirkungsquantum

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

gegen Null geht. Allerdings gibt es auch eine Reihe von Situationen, in denen kein klassisches Analogon existiert.

In der QM ist es notwendig gewisse Begriffe der klassischen Physik aufzugeben bzw. zu erweitern, wie z.B. den Begriff der definierten Bahn eines Teilchens.

Die Axiome (Grundgesetze) der Quantenmechanik sind ebensowenig "ableitbar" wie etwa die Newton'schen Bewegungsgleichungen der Mechanik oder die Maxwellgleichungen der Elektrodynamik. Alle diese Gesetze sind von Menschen erdachte Modelle, die sich auf gewissen Skalen empirisch bewährt haben um die Welt zu beschreiben. Im Folgenden soll dieser Modellbildungsprozess, also das "induktive" Auffinden der Gesetzmäßigkeiten aus exp. Beobachtungen und Plausibilitätsbetrachtungen, skizziert werden.

1.2 Die Quantennatur des Lichtes

In der klassischen Elektrodynamik wird das Licht als elektromagnetische Welle (Vektorfeld) beschrieben, z.B. eine ebene linear polarisierte Welle im Vakuum die sich in

z-Richtung ausbreitet: $E_x = E_z = B_y = B_z = 0$ und

$$\begin{aligned} E_y \propto -B_x &\propto A \cdot \cos(kz - \omega t) \\ &= A \cdot \mathbf{Re} \left[e^{i(kz - \omega t)} \right] \end{aligned}$$

Charakteristische Bestimmungsgrößen dabei sind:

- Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$
- Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$
- $\vec{k} = (0; 0; k)^T$

Sie sind durch $\omega = ck$ verknüpft. Die Intensität der Welle ist gegeben durch den Betrag des Poyntingvektors $\propto (E^2 + B^2)$. Beliebige Strahlungsfelder können durch lineare Superposition solcher ebenen Wellen erhalten werden. Interferenz und Beugungserscheinungen sind in diesem Rahmen zu erklären.

Folgende Phänomene lassen sich aus der Wellennatur des Lichtes nicht erklären:

Photoelektrischer Effekt

Bestrahlt man ein Metall mit monochromatischem Licht einer Frequenz ω so stellt man fest, dass es eine intensitätsunabhängige Frequenz ω_{min} gibt ab der Elektronen aus dem Festkörper herausgeschossen werden. Misst man die maximale kinetische Energie E_{max} dieser Elektronen, so ergibt sich für $\omega > \omega_{min}$ folgender affinlinearer Zusammenhang:

$$E_{max}(\omega) = \hbar\omega - A$$

Die Abbildung 1.1 veranschaulicht den Versuchsaufbau und obige Relation graphisch.

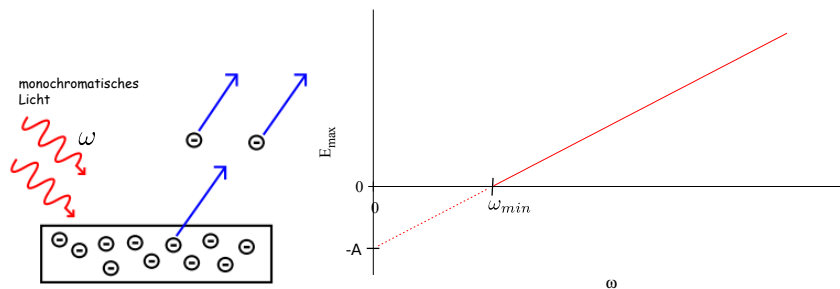


ABBILDUNG 1.1: Photoeffekt: links: schematischer Aufbau des Experiments, rechts: Zusammenhang zwischen E_{max} und ω .

Deutung: e^- absorbieren Licht offensichtlich in Quanten (Photonen), dabei muss jedem Elektron die Austrittsarbeit A zugeführt werden, woraus eine Minimalfrequenz $\omega_{min} \propto A$ folgt. Damit lässt sich erklären, dass einzig die Zahl der herausgeschlagenen Elektronen für $\omega > \omega_{min}$ monoton mit der Intensität des Lichtes wächst, ω_{min} dagegen keine Funktion der Intensität ist.

Compton Effekt

Streut man monochromatisches Licht der Wellenlänge λ_0 an freien e^- , so kann man nach der Streuung folgende Beobachtungen machen:

- Impulsänderung der e^-
- Wellenlängenänderung des Lichts

Abbildung 1.2 skizziert diesen Streuprozess und führt die im Folgenden verwendeten Größen ein.

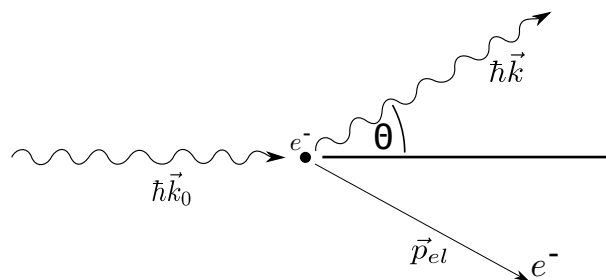


ABBILDUNG 1.2: Compton-Effekt

Unter dem Streuwinkel Θ erhält man eine von λ unabhängige Wellenlängenänderung:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \lambda_c \cdot (1 - \cos(\Theta))$$

mit der Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{2\pi\hbar}{mc} \approx 2.3 \cdot 10^{-12}m$. Ordnet man dem Lichtquant den Impuls $\hbar \vec{k}$ zu, so lässt sich obiges Ergebnis durch eine Impuls-Energiebilanz einfach berechnen (siehe Übung).

Hohlraumstrahlung

Ein Hohlraum, dessen Wände die Temperatur T haben, ist im thermischen Gleichgewicht mit elektromagnetischer Strahlung erfüllt. Die spektrale Verteilung dieser Strahlung ist durch

$$u(\omega, T) \propto \omega^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

gegeben. Für festgehaltenes T ist der quantitative Verlauf von $u(\omega, T)$ der Abbildung 1.3 zu entnehmen.

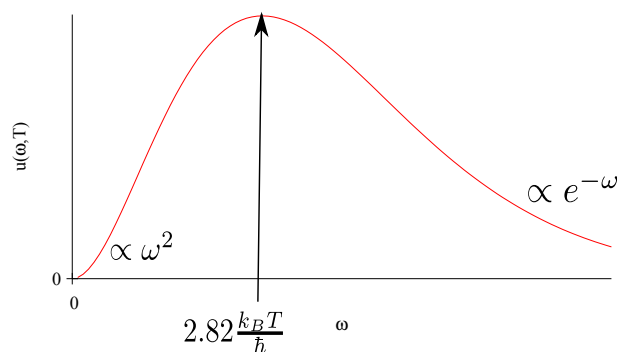


ABBILDUNG 1.3: spektrale Verteilungsfunktion $u(\omega, T)$. Für kleine ω ist die Funktion proportional zu ω^2 , für große ω gilt $\omega \propto e^{-\omega}$.

1.3 Elektronenbeugung, Zustand, Zustandsfunktion, statistische Deutung

Historisch hat de Broglie 1924 die Wellennatur von Elektronen postuliert, um die Bohrschen Quantisierungsbedingungen für das Elektron des Wasserstoffatoms zu deuten. Der direkte Nachweis der Wellennatur gelang 1927 Davisson und Germer durch das berühmte Beugungsexperiment mit Elektronen (siehe Abbildung 1.4). Heute gehört die Elektronen- und insbesondere die Neutronenbeugung zu den Standardmethoden der Strukturbestimmung.

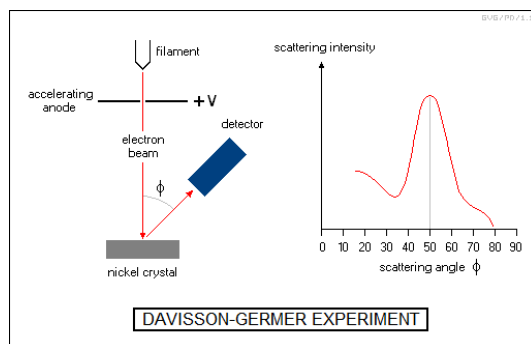


ABBILDUNG 1.4: Aufbau des Davisson-Germer Experimentes (Quelle:Internet).

Um die Verteilung aus Abbildung 1.3 deuten zu können, versucht man das Elektron durch ein Feld zu beschreiben, wobei man ähnlich dem Licht folgenden Zusammenhang annimmt:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \tag{1.1}$$

Hierbei ist \vec{p} der bereits klassisch bekannte Impuls und der Wellenvektor \vec{k} die "neuartige" Größe. Ebenso wollen wir in Analogie zum Licht eine Zeitabhängigkeit mit der Frequenz

ω annehmen, wobei

$$E = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega \quad (1.2)$$

gilt. Aus 1.2 und 1.1 folgt unmittelbar die von de Broglie 1924 postulierte Dispersionsrelation

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (1.3)$$

Desweiteren wollen wir vorläufig vereinfachend annehmen, dass das Teilchenfeld skalar ist, im Gegensatz zu den vektoriellen Feldern bei der Beschreibung von Licht. Später werden wir sehen, dass dies zu modifizieren ist (Spin). Eine Verallgemeinerung im Vergleich zum elektromagnetischen Feld besteht darin, dass wir nicht fordern, dass das Feld reellwertig ist. Dieses Feld wird auch als **Wellenfunktion** bezeichnet. Für den einfallenden Strahl mit vorgegebenem Impuls \vec{p} lautet die Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}. \quad (1.4)$$

Bedeutung von $\Psi(\vec{r}, t)$

Verringert man die Beobachtungszeit in obigem Versuch, so nimmt zunächst das Intensitätsmuster der gemessenen Elektronen global ab. Die Beugungsmuster bleiben vorerst erhalten. Verringert man die Beobachtungszeit anschließend noch weiter, so wird das Intensitätsmuster immer "körniger". Im Detektor treten die Elektronen also als ganze Teilchen auf. Dabei scheint jedes Elektron der selben Häufigkeitsverteilung zu gehorchen. Sie bilden also eine Gesamtheit identischer Teilchen im gleichen "Zustand" (e^- hat Energie $\frac{p^2}{2m}$ und tritt durch den Kristall).

Deutung: Es gibt eine Wahrscheinlichkeit $\varrho(\vec{r}, t) dF$, dass einzelne Teilchen (e^-) am Ort des Detektors im Flächenelement dF zu beobachten. Wir nehmen an, dass für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(\vec{r}, t)$ gilt:

$$\varrho(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t) \cdot \Psi(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.5)$$

Durch diese Annahmen, lassen sich die Muster erklären: Für jedes einzelne e^- gibt es eine Wahrscheinlichkeitsdichte an den Ort \vec{r} zu gelangen. Erst wenn man viele e^- durch den Kristall schickt, wird aus dem anfänglichen Punktmuster eine Beugungsfigur, d.h. eine Intensitätsverteilung.

Bemerkung:

- Licht: Intensität I , bestimmt durch Maxwellgl. mit $I = \vec{S}^2 = (\vec{E} \times \vec{B})^2$
- QM : $|\Psi|^2$, bestimmt durch Schrödingergleichung

Veranschaulichung des Superpositionsprinzips und der Interferenz am Beispiel des Doppelspaltes

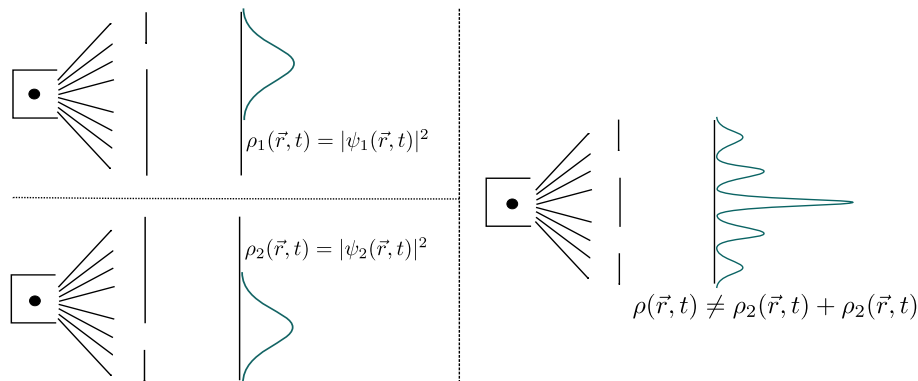


ABBILDUNG 1.5: Doppelspaltexperiment: links: Intensitätsmuster bei Öffnung je eines Spalte; rechts: Intensitätsmuster am Doppelspalt.

Das Intensitätsmuster am Doppelspalt ergibt sich nicht aus der Summe der beiden Einzelintensitäten (vgl. Abb. 1.5). Dies zeigt eine einfache Rechnung:

$$\begin{aligned}
 \varrho(\vec{r}, t) &= |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \\
 &= |\Psi_1(\vec{r}, t) + \Psi_2(\vec{r}, t)|^2 \\
 &= \Psi_1^* \cdot \Psi_1 + \Psi_2^* \cdot \Psi_2 + \Psi_1^* \cdot \Psi_2 + \Psi_2^* \cdot \Psi_1 \\
 &= \varrho_1 + \varrho_2 + \underbrace{[\Psi_1^* \cdot \Psi_2 + \Psi_2^* \cdot \Psi_1]}_{\text{Interferenzterm}}
 \end{aligned}$$

1.4 Schrödingergleichung

Ziel dieses Abschnitts ist es, eine Bewegungsgleichung für die Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ zu erhalten. In der klassischen Mechanik wird ein Teilchen der Masse m in einem Potential $V(\vec{r})$ beschrieben durch die Hamiltonfunktion und deren Bewegungsgleichungen. Es gilt

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}).$$

mit der Energie $E = H(\vec{p}, \vec{r})$.

Für ein freies Teilchen lautet die Hamiltonfunktion

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Wir suchen nun eine Gleichung für die Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$.

Für ein freies Teilchen soll nach 1.4 gelten:

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\vec{r} - \frac{E}{\hbar}t\right)}. \quad (1.6)$$

Leicht überprüft man die Gültigkeit folgender Differentialgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.7)$$

Desweiteren gilt:

$$\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right)^2 \Psi(\vec{r}, t) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Psi(\vec{r}, t) = \vec{p}^2 \Psi(\vec{r}, t). \quad (1.8)$$

Kombiniert man die Gleichungen 1.7 und 1.8 und nutzt $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, so erhält man die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen der Masse m :

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right)^2 \Psi(\vec{r}, t)}. \quad (1.9)$$

Der Übergang zur QM erfolgt somit aus dem sogenannten **Korrespondenzprinzip**. Dabei ist der physikalischen Größe Impuls \vec{p} der Differentialoperator $\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ zuzuordnen. Der Energie wird der Differentialoperator $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ zugeordnet.

$$\begin{aligned} \text{Impuls } \vec{p} &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \\ \text{Energie } E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \end{aligned}$$

Fälschlicherweise könnte man nun auf die Idee kommen aus klassischen Relationen Operatoridentitäten für die QM herzuleiten. So darf man z.B. **nicht** aus der klassischen Energie-Impuls-Beziehung für freie Teilchen $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ die Operatoridentität $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \frac{(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla})^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2$ schlußfolgern. Die Identität ist nur nach Anwendung auf einen Zustand gegeben, also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}_0 \Psi(\vec{r}, t),$$

mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$, was uns wieder die Schrödingergleichung 1.9 für ein freies Teilchen liefert. Wellengleichungen wie in 1.6 sind einfach(st)e Lösungen von 1.9. Ebenso sind Linearkombinationen verschiedener Wellen Lösungen von 1.9, da es sich um eine homogene lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt.

Teilchen im Potential $V(\vec{r})$

Die klassische Hamiltonfunktion eines Teilchens im Potential $V(\vec{r})$ ist gegeben durch:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}).$$

Auch in diesem Fall soll der Übergang von der klassischen Hamiltonfunktion H zum quantenmechanischen Hamiltonoperator \hat{H} durchgeführt werden. Wir folgern:

$$E = H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \longrightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\hat{\vec{r}})$$

Mit $V(\hat{\vec{r}})\Psi(\vec{r}, t) = V(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}, t)$ ergibt sich die Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m im Potential $V(\vec{r})$:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t)} \quad (1.10)$$

Schrödingergleichung im el. magn. Feld

Die Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem elektromagnetischen Feld ergibt sich nach dem Prinzip der minimalen Ankopplung. Als Resultat erhält:

- $\vec{p} \longrightarrow \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}$
- $E \longrightarrow E - q\phi$

Dabei bezeichnet \vec{A} das Vektorpotential, ϕ das el. Potential und q die Ladung des Teilchens. Für die Schrödingergleichung ergibt sich in diesem Fall:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + q\phi(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t)} \quad (1.11)$$

Schrödingergleichung für N Teilchen

Der quantenmechanische Zustand eines N -Teilchensystems soll durch die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$ beschrieben werden. Dementsprechend ist $\varrho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte Teilchen 1 am Ort \vec{r}_1 , Teilchen 2 am Ort \vec{r}_2 , ... zur Zeit t anzutreffen.

Die klassische Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m_n} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

In völliger Analogie zu einem Teilchen ergibt sich:

$$\vec{p}_n \rightarrow \underbrace{\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_n}_{\hat{\vec{p}}_n} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_n}, \frac{\partial}{\partial y_n}, \frac{\partial}{\partial z_n} \right), \quad \vec{r}_n \rightarrow \hat{r}_n \quad \forall n = 1..N$$

und damit folgt für den Hamiltonoperator \hat{H} :

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \frac{\hat{\vec{p}}_n^2}{2m_n} + V(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N)$$

Erklärung und Zusammenfassung:

Die Deutung der Zustandsfunktion Ψ haben wir schon im vorherigen Kapitel besprochen. Physikalisch messbar ist Ψ nicht, sondern nur $\varrho = \Psi^*\Psi$. In diesem Kapitel haben wir die sogenannte Schrödingergleichung

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

und das jeweilige Aussehen des Hamiltonoperators \hat{H} motiviert. Es sei nochmals erwähnt, dass die Schrödingergleichung genau so wenig wie die Newtonschen Axiome hergeleitet werden kann.

1.5 Einige Aussagen zur Schrödingergleichung

1. Der quantenmechanische Zustand bestimmt sich aus der Zustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$.
2. Kennen wir die Wellenfunktion zu einem Zeitpunkt t_0 , also $\Psi(\vec{r}, t = t_0)$, so ist $\Psi(\vec{r}, t) \forall t > t_0$ eindeutig durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.12)$$

festgelegt (Kausalität).

3. Wenn $\Psi_1(\vec{r}, t)$ und $\Psi_2(\vec{r}, t)$ Lösungen der Schrödingergleichung sind, so ist es auch $\Psi = a_1\Psi_1 + a_2\Psi_2$.
4. Deutung von $|\Psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte:
Nur solche Funktionen $\Psi(\vec{r}, t)$ sind als eigentliche Zustandsfunktionen zulässig, die absolut quadratintegabel sind, d.h. für die in n Dimensionen gilt:

$$\int_{\mathbb{R}^n} d^n r \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) = c, \quad 0 < c < \infty \quad (1.13)$$

Da mit Ψ auch jedes Vielfache $\alpha\Psi$ Lösung der Schrödingergleichung lässt sich c zu einem bestimmten Zeitpunkt zu 1 festlegen. Dann ist $\varrho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte. Diese Eigenschaft bleibt dann für alle Zeiten erhalten. Das heißt es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^n} d^n r \varrho(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.14)$$

Beweis von 1.14:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t)) \\
&= \dot{\Psi}^* \Psi + \Psi^* \dot{\Psi} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \Psi^* \left(\left\{ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V \right\} \Psi \right) - \frac{1}{i\hbar} \left(\left\{ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V \right\} \Psi^* \right) \Psi \\
&= -\frac{\hbar}{2im} \{ \Psi^* (\Delta \Psi) - (\Delta \Psi^*) \Psi \} \\
&= -\vec{\nabla} \underbrace{\frac{\hbar}{2im} \{ \Psi^* (\vec{\nabla} \Psi) - (\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi \}}_{=: \vec{j}}
\end{aligned} \tag{1.15}$$

Mit der Definition von

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \{ \Psi^* (\vec{\nabla} \Psi) - (\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi \} \tag{1.16}$$

als Wahrscheinlichkeitsstromdichte lässt sich die Kontinuitätsgleichung

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0} \tag{1.17}$$

formulieren. Integriert man in 1.15 über ein Volumen V , so erhält man

$$\begin{aligned}
\int_V \dot{\rho}(\vec{r}, t) d^3r &= \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} d^3r \\
&\stackrel{\text{Gauss}}{=} \int_{\partial V} \vec{j} d\vec{F}
\end{aligned} \tag{1.18}$$

Da $\Psi(\vec{r}, t)$ quadratintegabel sein muß gilt: $\Psi(\vec{r}, t) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0$. Damit verschwindet auch \vec{j} im Unendlichen. Betrachtet man in 1.18 nun den Grenzübergang $V \rightarrow \mathbb{R}^n$, so erhält man:

$$\int_{\mathbb{R}^n} \dot{\rho}(\vec{r}, t) d^n r = 0,$$

da $\vec{j} |_{\partial V} \xrightarrow{V \rightarrow \mathbb{R}^n} 0$. Damit ist 1.14 gezeigt.

Anmerkung:

In 1.15 haben wir die zeitliche Ableitung von $\Psi(\vec{r}, t)$ und $\Psi^*(\vec{r}, t)$ mittels der Schrödingergleichung ersetzt. In Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes sind dementsprechend die Impulsoperatoren \hat{p} durch $\hat{p} - \frac{q}{c} \vec{A}$ zu ersetzen. Dieser Term taucht dann folgerichtig auch in der Definition von \vec{j} auf.

Mit dem Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte ist der Begriff des Mittelwertes verknüpft.

- Ortsmittel: $\langle x \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) x \Psi(\vec{r}, t)$ Erwartungswert der x-Koordinate, $\langle y \rangle$ und $\langle z \rangle$ analog.
bzw. $\langle \vec{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \Psi(\vec{r}, t)$ als Erwartungswert von \vec{r}

- Impulsmittel: Def.: $\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^* (\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi (\vec{r}, t)$

Diese Definition ist plausibel, da daraus die klassische Beziehung $\langle \vec{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle$ folgt.

Beweis:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \varrho (\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \dot{\varrho} (\vec{r}, t) \\
 &\stackrel{1.17}{=} - \int_{\mathbb{R}^3} d^3r x (\vec{\nabla} \cdot \vec{j}) = - \int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \frac{\partial}{\partial x} j_x - \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \frac{\partial}{\partial y} j_y}_{=0(\text{ part Int. über } y)} - \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r x \frac{\partial}{\partial z} j_z}_{=0(\text{ part Int. über } z)} \\
 &= - \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx x \frac{\partial}{\partial x} j_x \right] \\
 &\stackrel{\text{part.Int.}}{=} - \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[\underbrace{x j_x \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0, \text{ wegen } j \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0} - \int_{-\infty}^{\infty} dx j_x \right] = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r j_x \\
 &\stackrel{1.16}{=} \frac{\hbar}{2im} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \left\{ \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \Psi \right\} \\
 &= \frac{\hbar}{2im} \left(\left\{ \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right\} - \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[\underbrace{\Psi^* \Psi \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right] \right) \\
 &= \frac{\hbar}{im} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi = \frac{1}{m} \langle p_x \rangle
 \end{aligned}$$

In völliger Analogie zeigt man die Relation in den anderen zwei Komponenten. Weiter gilt das **Ehrenfestsche Theorem**:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r} \rangle = - \langle \vec{\nabla} V \rangle \quad (1.19)$$

Beweis:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(m \frac{d}{dt} \langle x \rangle \right) &= \frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \frac{d}{dt} \left(\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \left(\dot{\Psi}^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi + \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \dot{\Psi} \right) \\
&\stackrel{2.SG}{=} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \left[\left(\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi^* \right) \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \Psi(\vec{r}, t) \right] \\
&= \underbrace{\dots}_{\text{mehrere part. Int}} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r V \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V \Psi) \\
&= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r V \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} V \right) \Psi - \Psi^* V \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\
&= - \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \left(\frac{\partial}{\partial x} V \right) \underbrace{\Psi^* \Psi}_\rho \\
&= - \langle (\vec{\nabla} V)_x \rangle
\end{aligned} \tag{1.20}$$

Die räumlichen Mittelwerte verhalten sich also wie in der klassischen Mechanik. Obiger Beweis und eine Verallgemeinerung des Theorems auf einen beliebigen hermiteschen Operatoren \hat{A} ist auch nachzulesen in Schwabl Kap 2.6.

1.6 Stationäre Zustände und Eigenwertprobleme

Wenn \hat{H} nicht von der Zeit abhängt (z.B. $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$), dann ist die Schrödingergleichung separierbar, d.h. es existieren Lösungen der Form $\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(t)$.

Beweis durch Einsetzen des Ansatzes in die Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned}
\hat{H}(\varphi(\vec{r}) \cdot \chi(t)) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\varphi(\vec{r}) \cdot \chi(t)) \\
\Leftrightarrow \quad (\hat{H}\varphi(\vec{r})) \chi(t) &= i\hbar \varphi(\vec{r}) \cdot \dot{\chi}(t) \\
\forall \vec{r}, t: \varphi(\vec{r}) \neq 0 \wedge \chi(t) \neq 0 &\xrightarrow{\quad} \frac{\hat{H}\varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})} = i\hbar \frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)}
\end{aligned} \tag{1.21}$$

Die linke Seite von 1.21 hängt nur noch von \vec{r} ab, die rechte dagegen nur von t . Damit 1.21 $\forall \vec{r}, t: \varphi(\vec{r}) \neq 0 \wedge \chi(t) \neq 0$ gelten kann, müssen die Seiten separat konstant sein. Eine Einheitenanalyse zeigt, dass diese Konstante eine Energie ist. Also setzen wir:

$$\frac{\hat{H}\varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})} = E = i\hbar \frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)} \tag{1.22}$$

Aus 1.22 erhalten wir damit 2 Differentialgleichungen:

- eine lineare gewöhnliche DGL erster Ordnung in der Zeit:

$$\begin{aligned}\dot{\chi}(t) &= -i\frac{E}{\hbar} \cdot \chi(t) \\ \Rightarrow \chi(t) &\propto e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\end{aligned}$$

- eine Eigenwertgleichung für den Operator \hat{H} (meist partielle DGL):

$$\boxed{\hat{H}\varphi = E\varphi} \quad (1.23)$$

Man erhält also

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (1.24)$$

als eine Lösung des Problems. Auffällig ist dabei, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ nicht mehr zeitabhängig ist. Man erhält:

$$\varrho(\vec{r}, t) = |\varphi(\vec{r})|^2 \quad (1.25)$$

Nun wollen wir für den Zustand aus 1.24 den Erwartungswert des Hamiltonoperators bestimmen.

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \varphi^*(\vec{r}) e^{i\frac{E}{\hbar}t} \underbrace{\hat{H}\varphi(\vec{r})}_{E\varphi(\vec{r})} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \\ &= E \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d^3r \varphi^* \varphi}_1 \\ &\quad \text{1 wegen Normierung} \\ &= E.\end{aligned} \quad (1.26)$$

Als Erwartungswert des Hamiltonoperators ergibt sich die Energie E . Die Gleichung 1.23 wird als **stationäre Schrödingergleichung** bezeichnet. Wegen der Linearität des Problems ist die allgemeine Lösung des stationären Problems also gegeben durch eine Linearkombination von Eigenzuständen. Dabei sind folgende Unterscheidungen bezüglich des Eigenwertspektrum von \hat{H} zu erwähnen:

In allen Fällen gelte: $\hat{H}\varphi_\alpha = E_\alpha\varphi_\alpha$

- diskret und endlich (Anzahl N):

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) e^{-i\frac{E_\alpha}{\hbar}t} \quad (1.27)$$

- diskret und unendlich:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) e^{-i \frac{E_{\alpha}}{\hbar} t} \quad (1.28)$$

- kontinuierlich:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \int d\alpha \ c(\alpha) \varphi_{\alpha}(\vec{r}) e^{-i \frac{E_{\alpha}}{\hbar} t} \quad (1.29)$$

Bemerkungen:

- Es gibt Hamiltonoperatoren \hat{H} , deren Spektrum in einem gewissen Energieintervall diskret ist, und darüber hinaus kontinuierlich wird (z.B. Problem des endlich tiefen Potentialtopfes).
- Die physikalische Einschränkung an die Eigenfunktionen φ_{α} ist, dass sie quadratintegrabel sein müssen, d.h. $\varphi_{\alpha} \in L^2(\mathbb{R}^n)$. Im Allgemeinen haben nicht alle Lösungen von 1.23 diese Eigenschaft, dass sie für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ stark genug abfallen.

Um eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation von $\Psi^* \Psi$ durchführen zu können, muß für die Normierung obiger Linearkombinationen in 1.27 und 1.28 gelten $\sum_{\alpha} c_{\alpha}^* c_{\alpha} = 1$ bzw. in 1.29 muss gelten $\int d\alpha \ c^*(\alpha) c(\alpha) = 1$.

Mathematische Grundlagen

Unter einem *Hilbertraum* versteht man einen vollständigen Vektorraum V auf dem ein Skalarprodukt (symmetrische positiv definite Bilinearform) $\langle \cdot | \cdot \rangle$ definiert ist. Dieses Skalarprodukt induziert mittels $\|x\| := \sqrt{\langle x | x \rangle}$, $x \in V$ eine Norm, welche wiederum durch $d(x, y) := \|x - y\|$, $x, y \in V$ eine Metrik induziert.

An dieser Stelle möchten wir einen solchen Hilbertraum genauer betrachten:

1. Die Menge L^2 der quadratintegriblen Funktionen $\underbrace{M}_{\subseteq \mathbb{R}^n} \rightarrow \mathbb{C}$ bilden zusammen mit der Addition $G(L^2, +)$ eine abelsche Gruppe. Nimmt man jetzt noch den Körper der komplexen Zahlen $K(\mathbb{C}, +, \cdot)$ hinzu und definiert die S-Multiplikation $* : K \times L^2 \rightarrow L^2$ auf die übliche Art und Weise, so erhält man einen Vektorraum.
2. Auf diesem Vektorraum wollen wir ein Skalarprodukt definieren:

$$\langle f | g \rangle := \int_M d^n r \ f^*(\vec{r}) g(\vec{r}) \quad (1.30)$$

Leicht rechnet man folgende Eigenschaften nach:

1. Linearität $\forall a, b, c, d \in \mathbb{C}, f, g, h, k \in L^2$:

$$\langle af + bg | ch + dk \rangle = a^* c \langle f | h \rangle + a^* d \langle f | k \rangle + b^* c \langle g | h \rangle + b^* d \langle g | k \rangle$$

2. Hermitizität:

$$\langle f|g \rangle^* = \langle g|f \rangle$$

3. Positivität:

$$\langle f|f \rangle \geq 0, \quad \langle f|f \rangle = 0 \Leftrightarrow f \equiv 0$$

3. Weiter wollen wir die Norm definieren

$$\|f\| := \sqrt{\langle f|f \rangle}. \quad (1.31)$$

Auch hier rechnet man folgende Eigenschaften für $f, g \in L^2$, $a \in \mathbb{C}$ mittels der Definitionen einfach nach:

1. Positivität:

$$\|f\| \geq 0, \quad \|f\| = 0 \Leftrightarrow f \equiv 0$$

2. Homogenität:

$$\|af\| = |a| \cdot \|f\|$$

3. Dreiecksungleichung:

$$\|f + g\| \leq \|f\| + \|g\|$$

4. Wie oben bereits erwähnt erhält man aus der Norm eine Metrik durch folgende Definition:

$$d(f, g) := \|f - g\| \quad (1.32)$$

Leicht rechnet man die Eigenschaften einer Metrik nach:

$$1. \quad d(f, g) = 0 \Leftrightarrow f \equiv g$$

$$2. \quad \text{Symmetrie: } d(f, g) = d(g, f)$$

$$3. \quad \text{Dreiecksungleichung: } d(f, g) \leq d(f, h) + d(h, g)$$

Damit ist das ‘‘Basteln’’ unseres Hilbertraumes nahezu abgeschlossen. Bezüglich der Vollständigkeit bliebe noch zu zeigen, dass jede in L^2 konvergente Funktionenfolge $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ auch eine Cauchyfolge ist. Dies wollen wir ohne Beweis glauben. Die Rückrichtung obiger Aussage gilt übrigens immer: Jede Cauchyfolge konvergiert. Abschließend sollen noch zwei Eigenschaften des Hilbertraumes genannt werden:

1) Die Dimension von L^2 ist abzählbar unendlich.

2) Schwarzsche Ungleichung: $|\langle f|g \rangle|^2 \leq \langle f|f \rangle \cdot \langle g|g \rangle$

Diese mathematischen Grundlagen können u.a. in Kapitel 2 von Cohen-Tannoudji I nachgelesen werden.

Betrachtet man die (stationäre) Schrödingergleichung, so stellt man fest, dass der Hamiltonoperator $\hat{H} : L^2 \rightarrow L^2$ linear ist, allgemein heißt ein Operator \hat{A} linear, falls gilt:

$$\hat{A}(a\varphi_1 + b\varphi_2) = a\hat{A}\varphi_1 + b\hat{A}\varphi_2 \quad \forall a, b \in \mathbb{C}, \varphi_1, \varphi_2 \in L^2 \quad (1.33)$$

Definition:

- Ein Operator \hat{A}^+ heißt *adjungierter Operator* zu \hat{A} , falls für alle $f, g \in L^2$ gilt:

$$\langle g | \hat{A} f \rangle = \langle \hat{A}^+ g | f \rangle \quad (1.34)$$

- \hat{A} heißt *selbstadjungiert (hermitesch)*, falls gilt:

$$\hat{A} = \hat{A}^+ \quad (1.35)$$

Beispiele:

- Seien \hat{A}, \hat{B} zwei beliebige Operatoren, dann gilt: $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$, da

$$\langle g | \hat{A}\hat{B} f \rangle = \langle \hat{A}^+ g | \hat{B} f \rangle = \langle \hat{B}^+ \hat{A}^+ g | f \rangle$$

- Der Ortsoperator \hat{r}^α ist selbstadjungiert, denn für beliebige $f, g \in L^2$ gilt:

$$\langle g | \hat{r}_\alpha f \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} d^n r g^* r_\alpha f = \int_{\mathbb{R}^n} d^n r r_\alpha^* g^* f = \langle \hat{r}_\alpha g | f \rangle \quad \text{für } \alpha \in \{x, y, z\}$$

- Der Impulsoperator \hat{p}^α ist selbstadjungiert, denn für beliebige $f, g \in L^2$ gilt:

$$\begin{aligned} \langle g | \hat{p}_\alpha f \rangle &= \int_{\mathbb{R}^n} d^n r g^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} f \right) \stackrel{\text{part. Int.}}{=} \int_{\mathbb{R}^n} d^n r \left(\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} g^* \right) f \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} d^n r \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} g \right)^* f = \langle \hat{p}_\alpha g | f \rangle \quad \text{für } \alpha \in \{x, y, z\} \end{aligned}$$

Bemerkung zur Hermitizität bei Verknüpfung hermitescher Operatoren:

Es gelten folgende wichtige Aussagen:

- \hat{A} hermitesch $\Rightarrow \hat{A}^n$ hermitesch mit $n \in \mathbb{N}$.
- \hat{A}, \hat{B} hermitesch $\Rightarrow \hat{A} + \hat{B}$ hermitesch.

Daraus folgt, dass der Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})$ für potenzreihenentwickelbare Potentiale V hermitesch ist. Jedoch ist nicht jede Verknüpfung hermitescher Operatoren erneut hermitesch. Dazu wollen wir das Produkt zweier hermitescher Operatoren \hat{A}, \hat{B} betrachten. Es gilt:

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ \stackrel{\hat{A}, \hat{B} \text{ herm.}}{=} \hat{B}\hat{A} \stackrel{\text{im Allg.}}{\neq} \hat{A}\hat{B}$$

D.h. nur wenn die beiden Operatoren kommutieren, also $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ gilt, ist das Produkt auch hermitesch. In der Quantenmechanik stellt sich die Frage nach der Kommutativität von Operatoren derart häufig, dass es sinnvoll ist einen weiteren Operator zu definieren, den sogenannten *Kommutator*. Man definiert:

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (1.36)$$

Aussagen über hermitesche Operatoren:

1. Das Eigenwertspektrum eines hermiteschen Operators \hat{A} ist reellwertig.

Beweis: Sei φ Eigenvektor des hermiteschen Operators \hat{A} zum Eigenwert λ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}\varphi|\varphi \rangle &= \langle \varphi|\hat{A}\varphi \rangle \\ \Leftrightarrow \langle \lambda\varphi|\varphi \rangle &= \langle \varphi|\lambda\varphi \rangle \\ \Leftrightarrow \lambda^* \langle \varphi|\varphi \rangle &= \lambda \langle \varphi|\varphi \rangle \\ \Leftrightarrow \lambda^* &= \lambda \end{aligned} \tag{1.37}$$

Aus 1.37 folgt, dass λ reell sein muß

2. Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten eines hermiteschen Operators \hat{A} stehen senkrecht aufeinander.

Beweis: Sei φ_1, φ_2 Eigenvektoren mit Eigenwerten $\lambda_1 \neq \lambda_2$ des hermiteschen Operators \hat{A} . Dann gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}\varphi_1|\varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_1|\hat{A}\varphi_2 \rangle \\ \Leftrightarrow \langle \lambda_1\varphi_1|\varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_1|\lambda_2\varphi_2 \rangle \\ \Leftrightarrow \lambda_1 \langle \varphi_1|\varphi_2 \rangle &= \lambda_2 \langle \varphi_1|\varphi_2 \rangle \\ \Leftrightarrow \underbrace{\lambda_1 = \lambda_2}_{\lambda_1 \neq \lambda_2} \vee \langle \varphi_1|\varphi_2 \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \langle \varphi_1|\varphi_2 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Schreibweise:

In der Quantenmechanik wird die Schreibweise $\langle f|\hat{B}|g \rangle$ sehr häufig verwendet. Sie ist folgendermaßen zu lesen: Anwendung des Operators \hat{B} auf g , bzw. das dazu äquivalente Anwenden des Operators \hat{B}^+ auf f , also:

$$\langle f|\hat{B}|g \rangle := \langle f|\hat{B}g \rangle = \langle \hat{B}^+ f|g \rangle \tag{1.38}$$

Der Erwartungswert eines Operators \hat{A} im Zustand Ψ ist gegeben durch $\langle \hat{A} \rangle_\Psi := \langle \Psi|\hat{A}|\Psi \rangle$. Leicht zeigt man, dass Erwartungswerte hermitescher Operatoren immer reell sind.

Beweis:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_\Psi &= \langle \Psi|\hat{A}|\Psi \rangle = \langle \Psi|\hat{A}\Psi \rangle \\ &= \langle \hat{A}\Psi|\Psi \rangle^* = \langle \Psi|\hat{A}^+\Psi \rangle^* \\ &\stackrel{\hat{A} \text{ hermitesch}}{=} \langle \Psi|\hat{A}\Psi \rangle^* = \langle \hat{A} \rangle_\Psi^* . \end{aligned}$$

d.h. $\langle \hat{A} \rangle_\Psi = \langle \hat{A} \rangle_\Psi^* \Rightarrow \langle \hat{A} \rangle_\Psi$ reell.

Physikalische Messgrößen werden mathematisch durch Operatoren dargestellt, z.B. Impuls, Ort, Energie, Drehimpuls,... . Diese Operatoren müssen hermitesch sein, damit der Erwartungswert reellwertig ist.

Ergo: Physikalische Messgröße $\xrightarrow{\text{QM}}$ hermitescher Operator

Wie bereits erwähnt, gibt es neben einem diskreten Spektrum oft auch ein kontinuierliches Spektrum eines hermiteschen Operators, oder es gibt sogar nur dieses. Als ein solches Beispiel haben wir schon das freie Teilchen mit dem Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ kennengelernt. Die zugehörigen Eigenfunktionen $\varphi(\vec{r}) = ae^{i\vec{k}\vec{r}}$ mit Eigenwert $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ sind nicht normierbar. Im Gegensatz zu diskreten Bereichen sind die Eigenfunktionen im Kontinuierlichen im Allgemeinen nicht normierbar (Erklärung später).

Die Eigenfunktionen $\varphi(\vec{r})$ der stationären Schrödingergleichung $\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r})\right)\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$ sind zweimal stetig differenzierbar, falls das Potential V stetig ist. Besitzt V eine Unstetigkeit an einer Stelle, so ist $\varphi(\vec{r})$ dort einmal stetig differenzierbar. Wird V unendlich, so bleibt $\varphi(\vec{r})$ zumindest stetig.

Merke:

$\varphi(\vec{r})$ (und damit $\rho(\vec{r})$) immer stetig

$\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})$ (und damit \vec{j}) evt. unstetig

1.7 Ein Teilchen im stückweise konstanten Potential

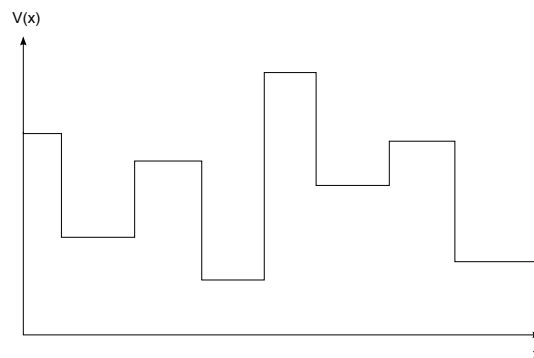


ABBILDUNG 1.6: Stückweise konstantes Potential in einer Raumdimension

In diesem Kapitel wird $V(x)$ vereinfacht als stückweise konstantes Potential in einer Raumdimension betrachtet. In Ortsdarstellung lautet die stationäre Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x).$$

Für $V(x) = V = \text{const.}$ folgt daraus dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = \underbrace{(E - V)}_{\text{reelle Zahl!}} \varphi(x). \quad (1.39)$$

Diese gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung läßt sich nun einfach lösen, wobei man zwei Fälle unterscheidet:

(α) $E - V \geq 0$:

Sei $k := \sqrt{(E - V) \frac{2m}{\hbar^2}}$. Die Funktionen $\varphi_{\pm}(x) = e^{\pm ikx}$ lösen dann die DGL in Gleichung 1.39.

(β) $E - V < 0$:

Sei $\kappa := \sqrt{(V - E) \frac{2m}{\hbar^2}}$. Die Lösungen der DGL 1.39 lauten nun $\varphi_{\pm}(x) = e^{\pm \kappa x}$.

Die Lösung für ein allgemeines stückweise konstantes Potential besteht nun aus einer Aneinanderreihung von Lösungen der Art (α) und (β).

1.7.1 Teilchen im Eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden

Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden. Das Potential lautet in diesem Fall

$$V(x) = \begin{cases} \infty & , \text{wenn } x < 0 \\ 0 & , \text{wenn } 0 \leq x \leq L \\ \infty & , \text{wenn } x > L \end{cases}. \quad (1.40)$$

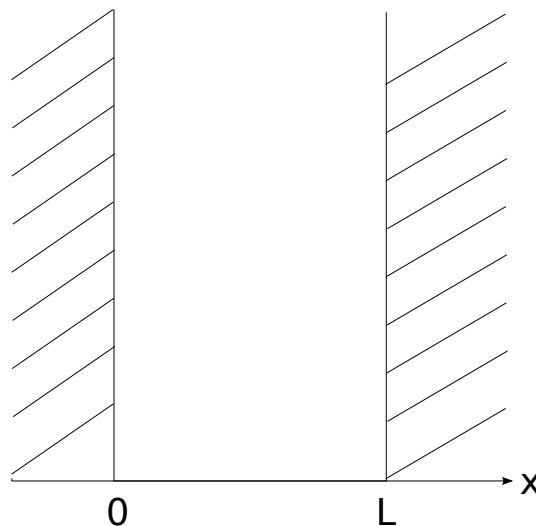


ABBILDUNG 1.7: Unendlich tiefer Potentialtopf

Die Wellenfunktion muß außerhalb des Kastens verschwinden, da sonst der Energieerwartungswert divergiert. Wegen ihrer Stetigkeit gelten die Randbedingungen $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$. Im Intervall $[0, L]$ lautet die allgemeine Lösung der Differentialgleichung

$$\varphi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad \text{mit} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.41)$$

Aus den Randbedingungen erhält man dann für $x = 0$ die Beziehung $0 = C_1 + C_2$. Bei $x = L$ folgt mit $C_1 = -C_2$

$$\begin{aligned} 0 &= \varphi(L) = C_1(e^{ikL} - e^{-ikL}) \\ &= 2iC_1 \sin(kL) \end{aligned}$$

Da die Wellenfunktion im Potentialkasten nicht verschwinden soll, muss $C_1 \neq 0$ sein. Das Argument des Sinus muss daher ein ganzzahliges Vielfaches von π sein, d.h.

$$kL = n\pi \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N}^+.$$

Man definiert $C := 2iC_1$ und berechnet diese Normierungskonstante wie folgt:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^L dx |\varphi(x)|^2 = C^2 \int_0^L dx \sin^2(kx) = \frac{C^2}{k} \int_0^{kL=n\pi} dy \sin^2 y \\ &= \frac{nC^2}{k} \int_0^\pi dy \sin^2 y = \frac{nC^2 \pi}{2k} = \frac{C^2 L}{2} \\ \Rightarrow C &= \sqrt{\frac{2}{L}} \end{aligned}$$

Mit $k_n = \frac{n\pi}{L}$ und $n = 1, 2, 3, \dots$ resultieren nun die Eigenfunktionen

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x), \quad (1.42)$$

welche stehende Wellen bilden (siehe auch Abbildung 1.8), und die dazugehörigen Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}. \quad (1.43)$$

Damit lautet die Wellenfunktion für den Grundzustand

$$\varphi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\pi \frac{x}{L}\right), \quad (1.44)$$

sie ist knotenfrei.

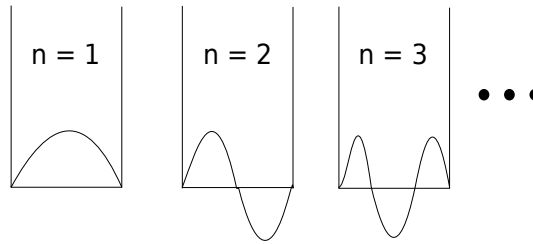


ABBILDUNG 1.8: Die ersten drei Wellenfunktionen des unendlich tiefen Potentialtopf

Mittelwerte:

Wenn man beachtet, dass φ reell ist, ergeben sich folgende Mittelwerte für Wahrscheinlichkeitsstrom und Impuls:

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left\{ \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \Psi \right\} = 0 \quad (1.45)$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int dx \varphi^* \frac{\partial}{\partial x} \varphi = \frac{\hbar}{i} \int dx \varphi \frac{\partial}{\partial x} \varphi = \frac{\hbar}{2i} \varphi^2 \Big|_0^L = 0 \quad (1.46)$$

Der Potentialkasten wird nun verschoben. Die neue Ortskoordinate lautet $x' = x - \frac{L}{2}$. Damit ergibt sich der Ortserwartungswert zu:

$$\langle \hat{x} \rangle_n = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx x \varphi_n^2(x) = 0. \quad (1.47)$$

Das Integral verschwindet, da hier eine ungerade Funktion in symmetrischen Grenzen integriert wird. Der Erwartungswert des Impulsoperators $\langle \hat{p} \rangle_n = 0$ verschwindet wieder mit dem gleichen Argument wie oben.

Als nächstes berechnen wir die Erwartungswerte von \hat{p}^2 und \hat{x}^2 , wobei wir als Beispiel den Grundzustand φ_0 betrachten.

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx x^2 \frac{2}{L} \cos^2(k_1 x) = \dots = \frac{L^2}{2\pi^2} \left(-1 + \frac{\pi^2}{6} \right)$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{2}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx \cos(k_1 x) (-\hbar^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \cos(k_1 x) = \dots = \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2}$$

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2} \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle \langle \hat{p}^2 \rangle} = \hbar \sqrt{\frac{-1 + \frac{\pi^2}{6}}{2}} \geq \hbar \quad (1.48)$$

Diese Beziehung bezeichnet man als **“Unschärferelation”**. Sie besagt, dass Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig scharf meßbar sind. Darum nennt man \hat{p} und \hat{x} auch komplementäre Größen. Wenn \hat{x} absolut scharf gemessen wird, wäre $\Delta x = 0$.

Damit wäre $\Delta p = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\hbar}{\Delta x} = \infty$ absolut unscharf. Dies erklärt auch, warum die Grundzustandsenergie $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} > 0$ ist, obwohl man klassisch eine Grundzustandsenergie von $E_{Grund} = 0$ erwarten würde (Das Teilchen würde also auf dem Boden des Potentialtopfes liegen). Wäre die Grundzustandsenergie $E = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} = 0$, dann würde daraus $\Delta x = \infty$ folgen, was ein Widerspruch zu der Tatsache ist, daß das Teilchen im Potentialtopf eingesperrt ist (für immer und ewig).

1.7.2 Limes $L \rightarrow \infty$ und freies Teilchen

Wir verschieben den Potentialkasten wieder nach $x' = x - \frac{L}{2}$. Die Wellenfunktionen sind gegeben durch

$$\varphi_n(x') = \sqrt{\frac{2}{L}} \begin{cases} \cos(k_n x') & n = 1, 3, 5, \dots \\ \sin(k_n x') & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (1.49)$$

Im Limes $l \rightarrow \infty$ wird das Spektrum dicht und man kann dann auch zu den bekannten laufenden Wellen $\varphi_k(x) = e^{\pm i k x}$ übergehen. Das Spektrum ist jetzt kontinuierlich, die Eigenfunktionen sind nicht normierbar: Man spricht daher von uneigentlichen Eigenfunktionen. Dies ist typisch für kontinuierliche Spektren. Die Mathematiker können kontinuierliche Spektren im Rahmen des Hilbertraumes durch die Spektralschar beschreiben.

1.7.3 Teilchen im δ -Potential

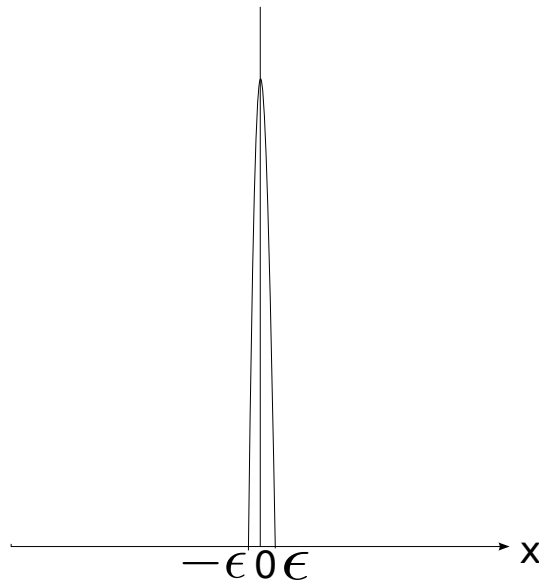


ABBILDUNG 1.9: Deltapotentail

Wir betrachten in diesem Abschnitt ein Teilchen im δ -Potential $V(x) = a\delta(x)$, wobei wir die Fälle $E > 0$ und $E < 0$ unterscheiden werden. Das Potential ist in Abbildung 1.9 dargestellt. Die stationäre Schrödingergleichung lautet dann:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi + a\delta(x)\varphi = E\varphi \quad (1.50)$$

Wir integrieren nun in einer kleinen ϵ -Umgebung von δ .

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + a\delta(x)\varphi(x) \right) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx E\varphi(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \varphi(0^+) - \frac{\partial}{\partial x} \varphi(0^-) \right\} + a\varphi(0) &= 0 \\ \Rightarrow \frac{d}{dx} \ln \varphi(x) \Big|_{0^-}^{0^+} &= \frac{2ma}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (1.51)$$

Hierbei ist zu beachten, dass $\varphi(x)$ bei $x = 0$ stetig ist.

(α) $E > 0$

In diesem Fall ergeben sich die stationären Lösungen zu $\varphi = e^{\pm ikx}$ mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, wobei $k \geq 0$. Dann wird folgender Ansatz gemacht: Im Gebiet $x < 0$ betrachten wir eine einlaufende Welle, die an der Potentialbarriere teilweise reflektiert wird und zum Teil "hindurchtunnelt". Rechts von der Barriere befindet sich nur der transmittierte Teil der Welle.

- $x < 0$: $\varphi(x) = e^{ikx} + r e^{-ikx}$
- $x > 0$: $\varphi(x) = t e^{ikx}$

Wegen der Stetigkeit bei $x = 0$ muss außerdem $1 + r = t$ gelten. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \ln \varphi \Big|_{0^-}^{0^+} &= \frac{d}{dx} [ikx + \ln(t)] \Big|_{0^+} - \frac{d}{dx} \ln [e^{ikx} + r e^{-ikx}] \Big|_{0^-} \\ &= ik - \frac{ike^0 - rike^0}{e^0 + r e^0} = ik \underbrace{\left(1 - \frac{1-r}{1+r} \right)}_{=2\frac{r}{t}} = \frac{2ma}{\hbar^2} =: 2k_0 \end{aligned} \quad (1.52)$$

Mit $1 + r = t$ und Gleichung 1.52 folgt dann

$$\begin{aligned} r &= \frac{k_0}{ik - k_0} \\ t &= \frac{ik}{ik - k_0} \end{aligned} \quad (1.53)$$

Die Koeffizienten können dabei wie folgt interpretiert werden: $R = |r^2|$ ist die Reflektionswahrscheinlichkeit, mit der das Teilchen an dem Deltapotential reflektiert wird und $T = |t^2|$ ist die Tunnelwahrscheinlichkeit, mit welcher das Teilchen durch die Barriere hindurchtunnelt. Die Summe aus Reflektionswahrscheinlichkeit und Transmissionswahrscheinlichkeit ergibt sich natürlich zu eins. $R + T = 1$

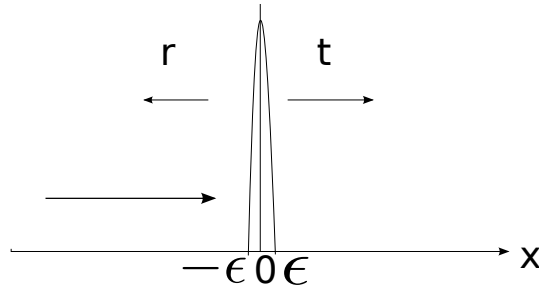


ABBILDUNG 1.10: Reflexion und Transmission am Deltapotential

(β) $E < 0$

Die stationären Lösungen lauten nun $\varphi \propto e^{\pm\kappa x}$ mit $\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -E = |E|$. Damit ist $\kappa > 0$. Um beschränkte Lösungen zu erhalten, setzt man im Bereich $x > 0$ die Wellenfunktion φ mit $C_+ e^{-\kappa x}$ und im Bereich $x < 0$ mit $C_- e^{\kappa x}$ an.

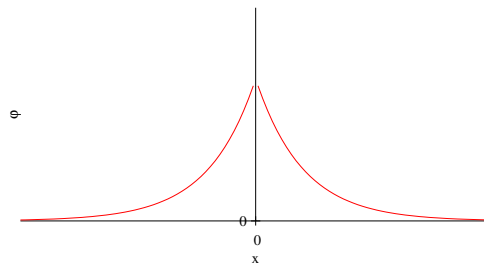


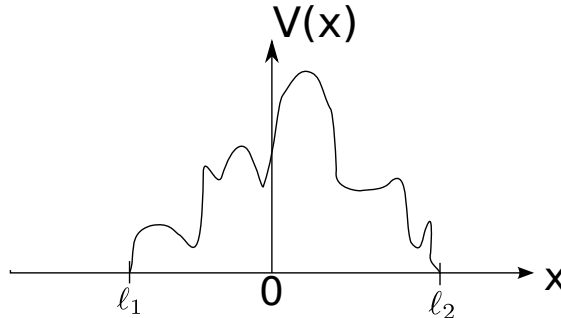
ABBILDUNG 1.11: Wellenfunktion für ein Teilchen im Deltapotential

Aus Stetigkeitsgründen gilt bei $x = 0$ dann $C_+ = C_-$. Zusammen mit Gleichung 1.51 erhält man dann:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \ln \varphi(x) \Big|_{0^-}^{0^+} &= \frac{d}{dx} \{ \ln C_+ - \kappa x \} \Big|_{0^+} - \frac{d}{dx} \{ \ln C_- + \kappa x \} \Big|_{0^-} \\ &= -2\kappa \stackrel{!}{=} \frac{2ma}{\hbar^2} \end{aligned} \quad (1.54)$$

Damit folgt direkt, dass $a < 0$ sein muss. Wir haben hier also ein anziehendes Potential, in welchem es nur einen gebundenen Zustand gibt. Dieser ist normierbar.

1.7.4 Streuung an einem beliebigen lokalisierten Potential



Die Streuzustände sind Lösungen der Differentialgleichung

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + V(x) \varphi(x) &= E \varphi(x) \\ \Leftrightarrow \underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right)}_{:= \hat{D}} \varphi(x) &= 0. \end{aligned}$$

Dabei ist das Verhalten der Lösungen für $E > 0$ außerhalb des Potentials gegeben durch:

$$\varphi_k(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r_k e^{-ikx} & x < \ell_1 \\ t e^{ikx} & x > \ell_2 \end{cases}.$$

Seien nun φ_1 und φ_2 Lösungen zum selben Eigenwert E . Dann gilt:

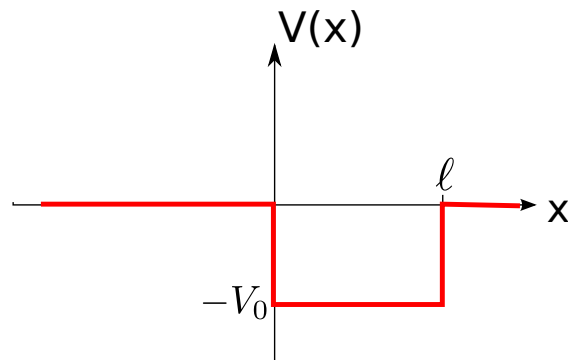
$$\begin{aligned} \varphi_2 \hat{D} \varphi_1 - \varphi_1 \hat{D} \varphi_2 &= 0 \\ \varphi_2 \frac{d^2}{dx^2} \varphi_1 - \varphi_1 \frac{d^2}{dx^2} \varphi_2 &= 0 \\ \frac{d}{dx} \left(\varphi_2 \frac{d}{dx} \varphi_1 - \varphi_1 \frac{d}{dx} \varphi_2 \right) &= 0 \\ \varphi_2 \frac{d}{dx} \varphi_1 - \varphi_1 \frac{d}{dx} \varphi_2 &= C \\ \underbrace{\det \begin{pmatrix} \varphi_2 & \varphi_1 \\ \frac{d}{dx} \varphi_2 & \frac{d}{dx} \varphi_1 \end{pmatrix}}_{\text{Wronskideterminante } W} &= C. \end{aligned}$$

Mit $\varphi_1 = \varphi_k$ und $\varphi_2 = \varphi_k^*$ erhält man für die Wronskideterminante außerhalb des Potentials:

$$W = \begin{cases} 2ik(1 - |r_k|^2) & x < \ell_1 \\ 2ik|t_k|^2 & x > \ell_2 \end{cases}.$$

Wegen $W = \text{const}$ folgt $\forall k \neq 0 \quad |r_k|^2 + |t_k|^2 = \boxed{R_k + T_k = 1}$

1.7.5 Endlich tiefer Potentialtopf



$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x \in [0, \ell] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

1. $E \geq 0$

Die Wellenvektoren k und \tilde{k} sind über

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E = \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} - V_0$$

Mit dem Energieeigenwert E verknüpft. Für die Wellenfunktion machen wir folgenden Ansatz:

$$\varphi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r_k e^{-ikx} & x < 0 \\ a e^{i\tilde{k}x} + b e^{-i\tilde{k}x} & x \in [0, \ell] \\ t_k e^{ikx} & x > \ell \end{cases} \quad (1.55)$$

Aus der Stetigkeit von $\varphi(x)$ und $\frac{d}{dx}\varphi(x)$ an den Stellen $x = 0$ und $x = \ell$ ergeben sich die vier Bedingungen

$$1 + r_k = a + b \quad (1.56)$$

$$ik(1 - r_k) = i\tilde{k}(a - b) \quad (1.57)$$

$$a e^{i\tilde{k}\ell} + b e^{-i\tilde{k}\ell} = t_k e^{ik\ell} \quad (1.58)$$

$$ikt_k e^{ik\ell} = i\tilde{k} (a e^{i\tilde{k}\ell} - b e^{-i\tilde{k}\ell}) \quad (1.59)$$

Sei $\xi = \frac{k}{\tilde{k}} < 1$. Dann folgt für die Gleichungen 1.56-1.59:

$$1 + r_k = a + b \quad (1.60)$$

$$\xi(1 - r_k) = a - b \quad (1.61)$$

$$a e^{i\tilde{k}\ell} + b e^{-i\tilde{k}\ell} = t_k e^{ik\ell} \quad (1.62)$$

$$a e^{i\tilde{k}\ell} - b e^{-i\tilde{k}\ell} = t_k \xi e^{ik\ell} \quad (1.63)$$

Division von 1.63 durch ξ und anschließende Subtraktion von 1.62 liefert:

$$\begin{aligned}
 a e^{i\tilde{k}\ell} \left(1 - \frac{1}{\xi}\right) + b e^{-i\tilde{k}\ell} \left(1 + \frac{1}{\xi}\right) &= 0 \\
 \stackrel{1.60,1.61}{\Leftrightarrow} \cos(\tilde{k}\ell) \underbrace{\left(\frac{a+b}{1+r_k}\right)} + i \sin(\tilde{k}\ell) \underbrace{\left(\frac{a-b}{\xi(1-r_k)}\right)} - \\
 \frac{1}{\xi} \cos(\tilde{k}\ell) \underbrace{\left(\frac{a-b}{\xi(1-r_k)}\right)} - \frac{1}{\xi} i \sin(\tilde{k}\ell) \underbrace{\left(\frac{a+b}{1+r_k}\right)} &= 0 \tag{1.64}
 \end{aligned}$$

Umstellen von 1.64 liefert:

$$r_k = \frac{i \left(\frac{1}{\xi} - \xi\right) \sin(\tilde{k}\ell)}{2 \cos(\tilde{k}\ell) - i \left(\frac{1}{\xi} + \xi\right) \sin(\tilde{k}\ell)} \tag{1.65}$$

Für die Transmissionsamplitude gilt daher:

$$T_k = 1 - |r_k|^2 \stackrel{1.65}{=} 1 - \frac{\left(\frac{1}{\xi} - \xi\right)^2 \sin^2(\tilde{k}\ell)}{4 \cos^2(\tilde{k}\ell) + \left(\frac{1}{\xi} + \xi\right)^2 \sin^2(\tilde{k}\ell)} = \dots \tag{1.66}$$

Man erhält:

$$\boxed{T_k = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\xi} - \xi\right)^2 \frac{\sin^2(\tilde{k}\ell)}{4}}} \tag{1.67}$$

Man erkennt, dass die Transmission nicht, wie eventuell erwartet, mit dem Betrag des Wellenvektors anwächst, sondern Resonanzen aufweist. Nur für $\tilde{k}\ell = n\pi$ passiert die komplette Welle das Potential. In Abbildung 1.12 ist T_k für verschiedene Werte von ξ aufgetragen.

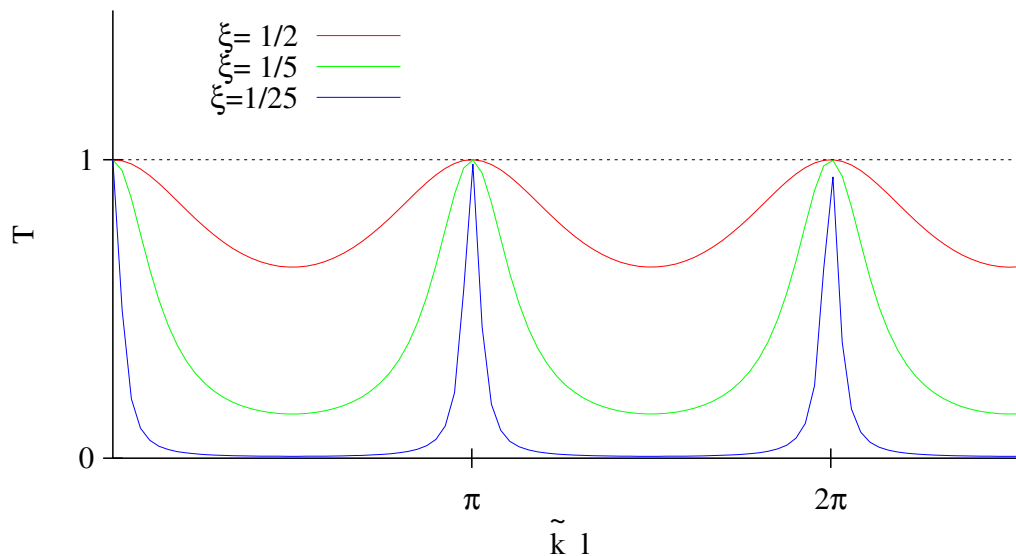


ABBILDUNG 1.12: Transmissionsamplitude T_k für verschiedene Werte von ξ

Die Streuresonanzen entsprechen den Energieeigenwerten des unendlich tiefen Topfes

2. $E < 0$ und $E > -V_0$

Hier empfiehlt es sich, das Koordinatensystem in die "Topfmitte" zu legen, also:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & x \in [-\frac{\ell}{2}, \frac{\ell}{2}] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

Die stationäre Schrödingergleichung nimmt damit folgende Gestalt an:

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = \kappa^2\varphi(x) \quad \text{mit } \kappa = \frac{\sqrt{2m(-E)}}{\hbar} \quad \text{für } |x| > \frac{\ell}{2} \quad (1.68)$$

und

$$\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) = -k^2\varphi(x) \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar} \quad \text{für } |x| \leq \frac{\ell}{2} \quad (1.69)$$

Für die Lösungen wollen wir einen Ansatz in geraden und ungeraden Funktionen durchführen:

$$1. \text{ gerade Lösungen: } \varphi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & |x| \leq \frac{\ell}{2} \\ e^{-\kappa x} & x > \frac{\ell}{2} \\ e^{\kappa x} & x < -\frac{\ell}{2} \end{cases} .$$

$$2. \text{ ungerade Lösungen: } \varphi(x) = \begin{cases} A \sin(kx) & |x| \leq \frac{\ell}{2} \\ e^{-\kappa x} & x > \frac{\ell}{2} \\ e^{\kappa x} & x < -\frac{\ell}{2} \end{cases} .$$

Die Stetigkeitsbedingungen bei $x = \pm \frac{\ell}{2}$ führen für den geraden Ansatz 1 zu den Gleichungen

$$A \cos\left(\frac{k\ell}{2}\right) = e^{-\kappa \frac{\ell}{2}} \quad (1.70)$$

$$Ak \sin\left(\frac{k\ell}{2}\right) = \kappa e^{-\kappa \frac{\ell}{2}} \quad (1.71)$$

Division von 1.71 und 1.70 liefert:

$$\tan\left(\frac{k\ell}{2}\right) = \frac{\kappa}{k} \quad (1.72)$$

Definieren wir $\zeta := \sqrt{2mV_0} \frac{\ell}{\hbar}$, so gilt:

$$\zeta^2 - (k\ell)^2 = (\kappa\ell)^2 \quad (1.73)$$

Auflösen von 1.73 nach κ und Einsetzen in 1.72 liefert:

$$\tan\left(\frac{k\ell}{2}\right) = \frac{\sqrt{\zeta^2 - (k\ell)^2}}{k\ell} \quad (1.74)$$

Die Lösungen von 1.74 determinieren die erlaubten Wellenvektoren im Inneren des Potentialtopfes und damit auch κ und die erlaubten Energiewerte. Allerdings kann man die Lösungen nicht analytisch finden. Mittels geschickter Fixpunktiterationen und (im Notfall) Bisektionsverfahren kann man sie dennoch beliebig genau bestimmen. Abbildung 1.13 zeigt Lösungen von 1.74 für verschiedene Werte von ζ .

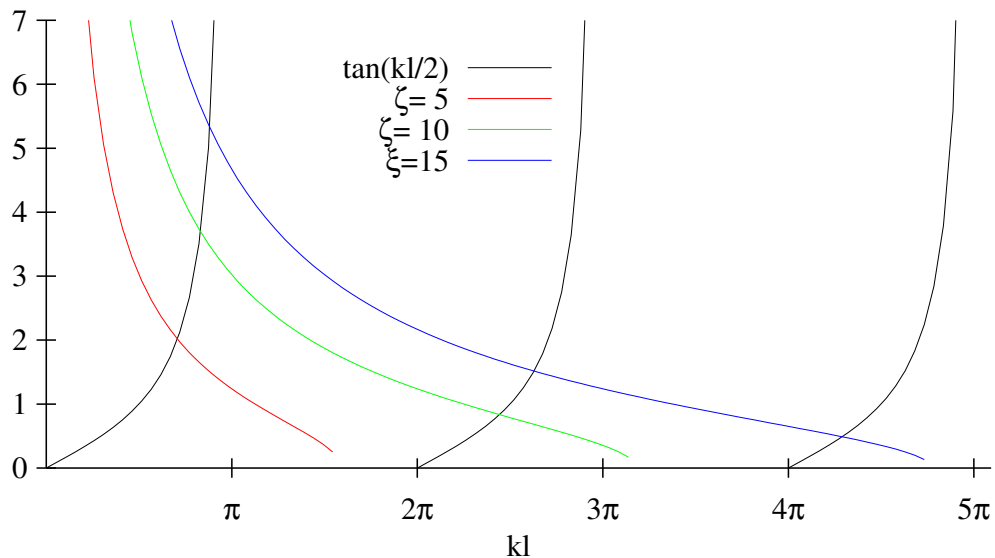


ABBILDUNG 1.13: In Farbe ist die rechte Seite von 1.74 für verschiedene Werte von ζ dargestellt. Die Schnittstellen mit $\tan\left(\frac{k\ell}{2}\right)$ sind die Lösungen von 1.74

Man erkennt, dass die Zahl der erlaubten Wellenvektoren bestimmt ist durch $n_g = \lceil \frac{\zeta}{2\pi} \rceil$. Dementsprechend gibt es genau so viele Energiewerte $E = -V_0 + \frac{(\hbar k)^2}{2m}$.

Für den ungeraden Ansatz 2 lauten die Stetigkeitsbedingungen:

$$A \sin\left(\frac{k\ell}{2}\right) = e^{-\kappa\frac{\ell}{2}} \quad (1.75)$$

$$Ak \cos\left(\frac{k\ell}{2}\right) = -\kappa e^{-\kappa\frac{\ell}{2}} \quad (1.76)$$

Teilt man 1.76 durch 1.75 und nutzt die Definition von ζ , so erhält man

$$-\cot\left(\frac{k\ell}{2}\right) = \frac{\sqrt{\zeta^2 - (k\ell)^2}}{k\ell} \quad (1.77)$$

Auch diese Gleichung lässt sich nicht analytisch rechnen. Abbildung 1.14 zeigt Lösungen von 1.77 für verschiedene Werte von ζ .

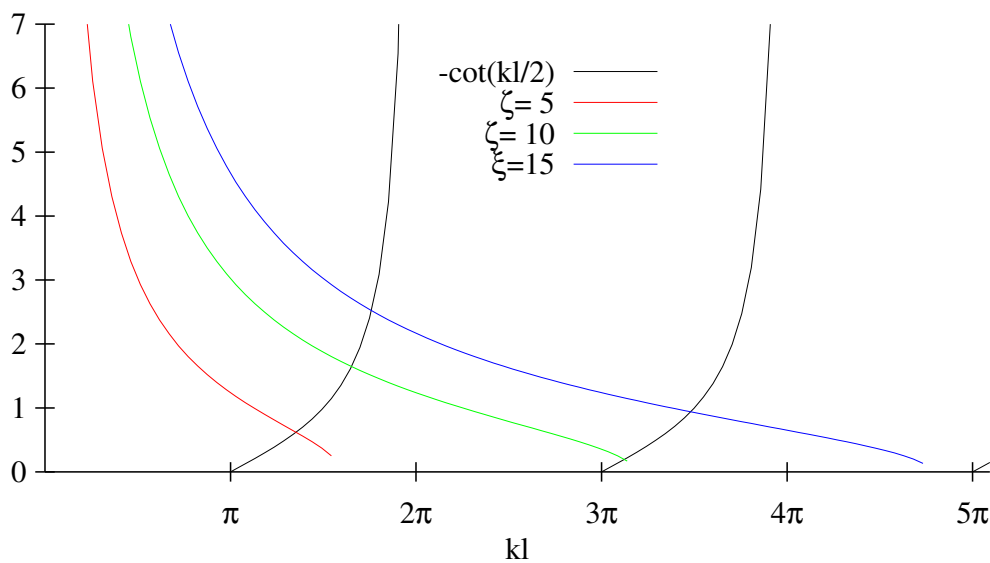


ABBILDUNG 1.14: In Farbe ist die rechte Seite von 1.77 für verschiedene Werte von ζ dargestellt. Die Schnittstellen mit $-\cot\left(\frac{k\ell}{2}\right)$ sind die Lösungen von 1.77

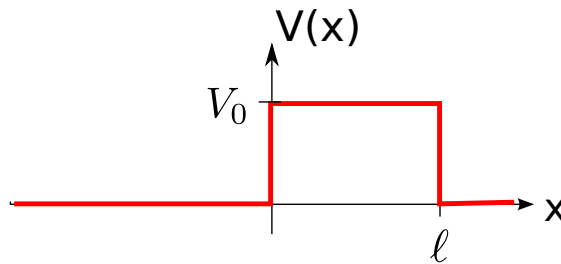
Man erkennt, dass auch hier die Zahl n_u der erlaubten Wellenvektoren endlich ist und eindeutig durch

$$\pi(2n_u - 1) \leq \zeta < \pi(2n_u + 1) \quad (1.78)$$

bestimmt wird. Auf das Bestimmen der kompletten normierten geraden und ungeraden Eigenfunktionen soll an dieser Stelle verzichtet werden, da dies mittlerweile Standardwissen sein sollte. Vielmehr wollen wir an dieser Stelle noch mal kurz festhalten, was wir herausgefunden haben: Die Anzahl der gebundenen Zustände $n = n_u + n_g$ ist endlich und wächst mit der Tiefe des Potentialtopfes. Der Grundzustand hat gerade Symmetrie, danach geht es alternierend weiter. Im Detail:

Zustand	$k\ell$	Symmetrie
GZ	$[0, \pi[$	1
1. an Z.	$[\pi, 2\pi[$	-1
2. an Z.	$[2\pi, 3\pi[$	1
3. an Z.	$[3\pi, 4\pi[$	-1
\vdots	\vdots	\vdots
n. an Z.	$[n\pi, \zeta[$	$(-1)^n$

1.7.6 Potentialwall



$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x \in [0, \ell] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} .$$

1. $E > V_0$

Dies entspricht im Wesentlichen dem Fall 1 im oberen Abschnitt mit $V_0 \rightarrow -V_0$, d.h. es gilt jetzt $\xi = \sqrt{\frac{E}{E-V_0}} > 1$ und $T = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\xi} - \xi\right)^2 \frac{\sin^2(k\ell)}{4}}$. Analog zu obigem Fall gibt es auch hier für große V_0 ($E \gg E - V_0$, $\xi \gg 1$) scharfe Resonanzen für $k\ell = n\pi$.

2. $0 < E < V_0$

Dies entspricht auch dem Fall 1 in obigem Beispiel mit \tilde{k} rein imaginär:

$$\tilde{k} = i\kappa, \quad \kappa > 0 \quad \text{und} \quad \xi = i\eta, \quad \eta = \sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}$$

Daraus resultiert folgende Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\eta} + \eta\right)^2 \frac{\sinh^2(\kappa\ell)}{4}} \propto e^{-2\kappa\ell} \quad (1.79)$$

1.8 Der harmonische Oszillator

Unter einem harmonischen Potential versteht man ein Potential der Form $V(\vec{r}) = c \cdot |\vec{r}|^2$ mit $c \in \mathbb{R}^+$. Potentiale dieser Art kommen in physikalischen Modellen äußerst häufig vor. In der klassischen Physik sind sie über die Relation $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$ direkt mit einer linearen Kraft verknüpft. Für das Folgende ist es clever ein $\omega := \sqrt{\frac{2c}{m}}$ abhängig von der Teilchenmasse m und dem Proportionalitätsfaktor c einzuführen, so dass das Potential die Gestalt $V(\vec{r}) = \frac{m}{2}\omega^2|\vec{r}|^2$ bekommt. Für den Hamiltonoperator eines Teilchens der Masse m ergibt sich damit in einer Dimension:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2\hat{x}^2. \quad (1.80)$$

Für die stationäre Schrödingergleichung folgt dann:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{m}{2}\omega^2x^2\varphi(x) &= E\varphi(x) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d^2}{dx^2}\right)\varphi(x) &= \frac{E}{\hbar\omega}\varphi(x) \\ \xrightarrow{\alpha^2 := \frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{x}{\alpha}\right)^2 - \left(\alpha\frac{d^2}{dx^2}\right)\right\}\varphi(x) &= \frac{E}{\hbar\omega}\varphi(x). \end{aligned} \quad (1.81)$$

Setze: $\hat{b} := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{\alpha} + \alpha\frac{d}{dx}\right)$ und für den adj. Operator $\hat{b}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{\alpha} - \alpha\frac{d}{dx}\right)$

Leicht rechnet man nach, dass \hat{b}^+ wirklich der zu \hat{b} adjungierte Operator ist:

$$\begin{aligned} \langle f|\hat{b}g \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[f^* \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} + \alpha \frac{d}{dx} \right) g \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x}{\alpha} f^* g \right] + \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{\sqrt{2}} f^* \alpha \frac{d}{dx} g \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x}{\alpha} f^* g \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha \underbrace{f^* g \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha \left[\left(\frac{d}{dx} f^* \right) g \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} - \alpha \frac{d}{dx} \right) f^* \right\} g \right] \\ &= \langle \hat{b}^+ f | g \rangle \end{aligned}$$

Sei $f(x)$ nun eine beliebige Funktion. Es gilt:

$$\begin{aligned} \hat{b}\hat{b}^+ f(x) &= \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\alpha} + \alpha \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{x}{\alpha} f - \alpha \frac{d}{dx} f \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} f - x \frac{d}{dx} f + f + x \frac{d}{dx} f - \alpha^2 \frac{d^2}{dx^2} f \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - \alpha^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) f + \frac{1}{2} f \end{aligned} \quad (1.82)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{b}^+ \hat{b} f(x) &= \frac{1}{2} \left(\frac{x}{\alpha} - \alpha \frac{d}{dx} \right) \left(\frac{x}{\alpha} f + \alpha \frac{d}{dx} f \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} f + x \frac{d}{dx} f - f - x \frac{d}{dx} f - \alpha^2 \frac{d^2}{dx^2} f \right) \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{\alpha^2} - \alpha^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) f - \frac{1}{2} f
 \end{aligned} \tag{1.83}$$

$$\stackrel{1.82, 1.83}{\implies} (\hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ \hat{b}) f(x) = f(x) \Rightarrow \hat{b} \hat{b}^+ - \hat{b}^+ \hat{b} = \boxed{[\hat{b}, \hat{b}^+] = \mathbb{1}} \tag{1.84}$$

1.84 erhält man im Wesentlichen, indem man die Kommutatorregeln für \hat{x} und \hat{p} nutzt:

- $[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$
- $[\hat{p}, \hat{p}] = 0 = [\hat{x}, \hat{x}]$,

denn

$$\begin{aligned}
 [\hat{b}, \hat{b}^+] &= \frac{1}{2} \left[\frac{x}{\alpha} + \alpha \frac{d}{dx}, \frac{x}{\alpha} - \alpha \frac{d}{dx} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{x}}{\alpha} + \alpha \frac{i}{\hbar} \hat{p}, \frac{\hat{x}}{\alpha} - \alpha \frac{i}{\hbar} \hat{p} \right] \\
 &= \frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} ([\hat{p}, \hat{x}] - [\hat{x}, \hat{p}]) = \mathbb{1}.
 \end{aligned}$$

Jetzt wollen wir die DGL

$$\left(\hat{b}^+ \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \varphi(x) = \frac{E}{\hbar\omega} \varphi(x) \tag{1.85}$$

betrachten. Durch explizites Einsetzen der Operatoren \hat{b} und \hat{b}^+ rechnet man (mittels Produktregel) schnell nach, dass es sich dabei um unser ursprüngliches Problem, nämlich die DGL 1.81, handelt. 1.85 lässt sich zu der Eigenwertgleichung

$$\hat{b}^+ \hat{b} \varphi(x) = \lambda \varphi(x) \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \tag{1.86}$$

umschreiben. Dabei ist der Operator $\hat{b}^+ \hat{b}$ hermitesch, denn $(\hat{b}^+ \hat{b})^+ = \hat{b}^+ (\hat{b}^+)^+ = \hat{b}^+ \hat{b}$.

Außerdem kann man durch folgende Betrachtung zeigen, dass alle Eigenwerte von 1.86 nicht nur reell sind (wegen Hermitizität), sondern sogar nicht negativ sein können. Um dies zu zeigen, sei nun φ normierter Eigenzustand von $\hat{b}^+ \hat{b}$ zum Eigenwert λ . Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \lambda \underbrace{\langle \varphi | \varphi \rangle}_{=1 \text{ wegen Normiertheit}} = \langle \varphi | \lambda \varphi \rangle \stackrel{\varphi \text{ EV}}{=} \langle \varphi | \hat{b}^+ \hat{b} | \varphi \rangle \\
 &= \langle \hat{b} \varphi | \hat{b} \varphi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\hat{b} \varphi|^2 \\
 &\geq 0
 \end{aligned} \tag{1.87}$$

Als nächstes wollen wir eine wichtige Eigenschaft des Operators \hat{b} herleiten, dazu sei φ weiterhin normierter Eigenzustand von $\hat{b}^+\hat{b}$ zum Eigenwert λ . Es gilt:

$$\lambda \hat{b}\varphi = \underbrace{\hat{b}\hat{b}^+\hat{b}\varphi}_{=\lambda\varphi} \stackrel{1.84}{=} \underbrace{\hat{b}\hat{b}^+}_{\hat{b}^+\hat{b}+1} \hat{b}\varphi = (\hat{b}^+\hat{b} + \mathbb{1}) \hat{b}\varphi \quad (1.88)$$

Aus der linken und rechten Seite von 1.88 kann man die Gleichung

$$\hat{b}^+\hat{b}(\hat{b}\varphi) = (\lambda - 1)\hat{b}\varphi \quad (1.89)$$

folgern. Man erkennt eine Eigenwertgleichung für den Zustand $\hat{b}\varphi$. Aus dem Eigenzustand φ zum Eigenwert λ erhalten wir also offensichtlich mit $\hat{b}\varphi$ einen weiteren Eigenzustand von $\hat{b}^+\hat{b}$ zum Eigenwert $\lambda - 1$. Sukzessives Anwenden von \hat{b} ($\hat{b}\varphi, \hat{b}^2\varphi, \hat{b}^3\varphi, \dots$) liefert also immer neue Eigenzustände mit immer kleiner werdenden Eigenwerten. Andererseits wissen wir aus 1.87, dass alle Eigenwerte von $\hat{b}^+\hat{b}$ nicht negativ sind. Also muß es offensichtlich einen Eigen(grund)zustand φ_0 geben mit

$$\begin{aligned} \hat{b}\varphi_0 &= 0 \\ \Rightarrow \hat{b}^+\hat{b}\varphi_0 &= \hat{b}^+(\hat{b}\varphi_0) = 0 \Rightarrow \boxed{\lambda_0 = 0} \end{aligned} \quad (1.90)$$

Diesen Zustand $\varphi_0(x)$ wollen wir jetzt berechnen:

$$\begin{aligned} \hat{b}\varphi_0 &= 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} + \alpha \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) &= 0 \\ \frac{d}{dx} \varphi_0(x) &= -\frac{x}{\alpha^2} \varphi_0(x) \Rightarrow \varphi_0(x) \propto e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\alpha^2}} \end{aligned}$$

Für den normierten Grundzustand erhält man:

$$\boxed{\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\alpha^2}}} \quad (1.91)$$

In völliger Analogie zur Herleitung von 1.89 mittels 1.88 kann man die Wirkung des Operators \hat{b}^+ auf einen Eigenzustand berechnen. Man erhält:

$$\hat{b}^+\hat{b}(\hat{b}^+\varphi) = (\lambda + 1)\hat{b}^+\varphi \quad (1.92)$$

Hier erkennt man eine Eigenwertgleichung für den Zustand $\hat{b}^+\varphi$. Aus dem Eigenzustand φ zum Eigenwert λ erhalten wir also mit $\hat{b}^+\varphi$ einen weiteren Eigenzustand von $\hat{b}^+\hat{b}$ zum Eigenwert $\lambda+1$. Sukzessives Anwenden von \hat{b}^+ ($\hat{b}^+\varphi, \hat{b}^{+2}\varphi, \hat{b}^{+3}\varphi, \dots$) liefert also immer neue Eigenzustände mit immer größer werdenden Eigenwerten. Im Gegensatz zu obiger Betrachtung mit \hat{b} ist dieser Prozess nicht nach "oben beschränkt". Indiziert man die durch den Operator \hat{b}^+ erzeugten Eigenzustände von $\hat{b}^+\hat{b}$ mit der Häufigkeit der Anwendung

von \hat{b}^+ auf den Grundzustand, so erkennt man, dass zur n -ten Eigenfunktion φ_n der Eigenwert $\lambda_n = n$ gehört, in Formeln:

$$\boxed{\hat{b}^+\hat{b}\varphi_n = n\varphi_n} \quad \text{mit } \varphi_n \propto \hat{b}^{+n}\varphi_0 \quad (1.93)$$

Mittels 1.86 finden wir die Lösung für unser ursprüngliches Problem:

$$\boxed{\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n \quad \text{mit } E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} \quad (1.94)$$

An dieser Stelle ist es evt. sinnvoll, das bisherige Kapitel kurz zu resümieren, um den Überblick nicht zu verlieren. Begonnen haben wir mit dem Aufstellen der Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators in Ortsdarstellung. Anschließend wurden die Operatoren \hat{b} und der dazu adjungierte Operator \hat{b}^+ definiert. Mittels dieser Operatoren ließ sich die Schrödingergleichung zu einem Eigenwertproblem für den hermiteschen Operator $\hat{b}^+\hat{b}$ transformieren. Wir nutzten die Kommutatoreigenschaften von \hat{b} und \hat{b}^+ um aus dem Wissen über einen Eigenzustand von $\hat{b}^+\hat{b}$ unendlich viele weitere Eigenzustände zu “basteln” und die zugehörigen Eigenwerte zu bestimmen. Mit obiger Indizierung wissen wir für die Wirkung von \hat{b} und \hat{b}^+ auf normierte Eigenzustände φ_n bisher folgendes:

1. $\hat{b}\varphi_n \propto \varphi_{n-1}$
2. $\hat{b}^+\varphi_n \propto \varphi_{n+1}$
3. $\hat{b}^+\hat{b}\varphi_n = n\varphi_n$

Mit 3. lassen sich die Proportionalitätskonstanten aus 1. und 2. einfach bestimmen:

$$|\hat{b}\varphi_n|^2 = \langle \hat{b}\varphi_n | \hat{b}\varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{b}^+\hat{b} | \varphi_n \rangle = n \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = n \quad (1.95)$$

$$\begin{aligned} |\hat{b}^+\varphi_n|^2 &= \langle \hat{b}^+\varphi_n | \hat{b}^+\varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \hat{b}\hat{b}^+ | \varphi_n \rangle \stackrel{1.84}{=} \langle \varphi_n | \hat{b}^+\hat{b} + \mathbb{1} | \varphi_n \rangle \\ &= (n+1) \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = n+1 \end{aligned} \quad (1.96)$$

Mit 1.95 und 1.96 folgt:

$$\boxed{\hat{b}\varphi_n = \sqrt{n}\varphi_{n-1}} \quad \forall n \in \mathbb{N}^+ \quad (1.97)$$

$$\boxed{\hat{b}^+\varphi_n = \sqrt{n+1}\varphi_{n+1}} \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (1.98)$$

Aus dem Bisherigen können wir noch nicht wissen, ob wir damit alle Eigenzustände von $\hat{b}^+\hat{b}$ und damit alle Eigenzustände von \hat{H} gefunden haben. Aber dem ist so. Dass es alle sind, kann man recht schnell in einem Widerspruchsbeweis zeigen (siehe Schwabl Kap. 3). Aufgrund seiner Wirkung wird der Operator \hat{b} auch *Absteiger* und der Operator \hat{b}^+ auch *Aufsteiger* genannt. Mit 1.98 lässt sich jeder normierte Eigenzustand φ_n schreiben als:

$$\boxed{\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^+)^n \varphi_0} \quad (1.99)$$

Da das Eigenwertspektrum nicht entartet ist und \hat{H} hermitesch ist, gilt die Orthogonalitätsrelation:

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \delta_{nm} \quad (1.100)$$

Die Menge $\{\varphi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ ist eine vollständige normierte Orthogonalbasis des Hilbertraums.

An dieser Stelle soll noch einmal auf die explizite Darstellung der Wellenfunktionen $\varphi(x)$ zurückgekommen werden. Dazu betrachten wir die Wirkung von \hat{b}^+ auf eine beliebige Funktion f

$$\hat{b}^+ f = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{\alpha} - \alpha \frac{d}{dx} \right) f = -\frac{\alpha}{\sqrt{2}} e^{\frac{x^2}{2\alpha^2}} \frac{d}{dx} \left(e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} f \right) \quad (1.101)$$

Das letzte “=” rechnet man mittels Produktregel schnell nach. Per Induktion kann man zeigen, dass

$$\left(\hat{b}^+ \right)^n f = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n}} e^{\frac{x^2}{2\alpha^2}} \left(\alpha \frac{d}{dx} \right)^n \left(e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} f \right) \quad (1.102)$$

$$\Rightarrow \varphi_n(x) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{\alpha \sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{\frac{x^2}{2\alpha^2}} \left(\alpha \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \quad (1.103)$$

Definition: **Hermite-Polynome:** $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left(\frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2}$

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ &\dots \end{aligned}$$

Mit den Hermitepolynomen lässt sich $\varphi_n(x)$ schreiben als:

$$\boxed{\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\alpha \sqrt{\pi} 2^n n!}} H_n \left(\frac{x}{\alpha} \right) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}} \quad (1.104)$$

In Abbildung 1.15 sind die ersten vier Zustandsfunktionen, die daraus resultierende Wahrscheinlichkeitsdichten und das zugehörige Energiespektrum graphisch dargestellt.

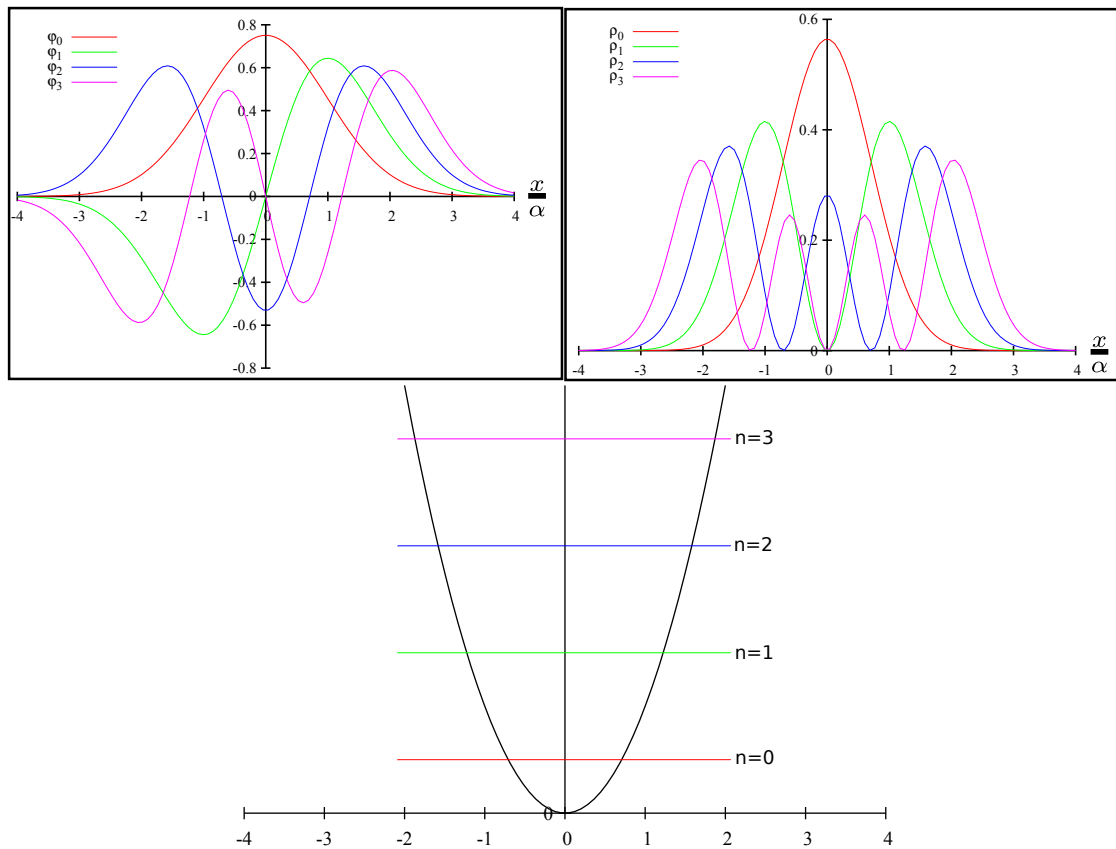


ABBILDUNG 1.15: links: Eigenfunktionen der ersten vier Zustände des harmonischen Oszillators. Man erkennt eine wechselnde Parität von symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen; rechts: zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte, alle ρ_n besitzen die Achsensymmetrie des Potentials; unten: Energiespektrum der ersten vier Zustände des harmonischen Oszillators.

Im klassischen Fall kann das Teilchen alle Energiewerte $E \geq 0$ annehmen. Die maximal mögliche Auslenkung des Teilchens erhält man aus dem Ansatz $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$: $x_{max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$, d.h. die Teilchenbewegung ist auf das Intervall $[-x_{max}; x_{max}]$ eingeschränkt

Dagegen haben wir gezeigt, dass im quantenmechanischen Fall nur diskrete Energiewerte $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, $n \in \mathbb{N}$ möglich sind. Aber für fast alle (d.h.: alle bis auf endlich viele, hier: n Nullstellen des Hermitepolynoms n -ten Grades) $x \in \mathbb{R}$ existiert eine Wahrscheinlichkeitsdichte größer 0.

Anmerkungen zum harmonischen Oszillator in mehreren Dimensionen:

Beispielhaft für den harmonischen Oszillator in N Dimensionen soll hier kurz der har-

monische Oszillator in zwei Dimensionen betrachtet werden. Der Schritt in alle höheren Dimensionen erfolgt absolut analog. Betrachte:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega_1^2\hat{x}^2 + \frac{m}{2}\omega_2^2\hat{y}^2 \quad (1.105)$$

Leicht rechnet man nach, dass

$$\varphi_{n,n'}(x,y) = {}_1\varphi_n(x) \cdot {}_2\varphi_{n'}(y) \quad (1.106)$$

eine Eigenfunktion von 1.105 zum Eigenwert $E_{n,n'} = \hbar\omega_1\left(n + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(n' + \frac{1}{2}\right)$ ist. Die vorderen Indizes in 1.106 beziehen sich dabei auf die unterschiedlichen ω . Für den Fall des isotropen harmonischen Oszillators ($\omega_1 = \omega_2$) sind damit außer dem Grundzustand alle Energieeigenwerte entartet. Für $\omega_1 \neq \omega_2$ existieren nur für den Fall $\frac{\omega_1}{\omega_2} \in \mathbb{Q}$ entartete Eigenwerte. Für höhere Dimensionen ergeben sich die Eigenfunktionen analog zu 1.106.

Bezeichnet $\{\varphi_n\}$ eine VONB des Hilbertraumes, so ist ein beliebiger Operator \hat{A} schon dadurch eindeutig bestimmt, wenn man alle möglichen Skalarprodukte $\langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle$ kennt. Daher definieren wir das *Matrixelement* A_{nm} für einen beliebigen Operator \hat{A} als:

$$A_{nm} := \langle \varphi_n | \hat{A} | \varphi_m \rangle \quad (1.107)$$

Beispiele: für die Operatoren \hat{b}^+ und \hat{b} gilt in der Basis obiger Eigenfunktionen:

- $\hat{b}\varphi_n = \sqrt{n}\varphi_{n-1} \Rightarrow \langle \varphi_n | \hat{b} | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m-1}\sqrt{m}$

$$\text{bzw. } \hat{b} = {}_{n\downarrow} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

- $\hat{b}^+\varphi_n = \sqrt{n+1}\varphi_{n+1} \Rightarrow \langle \varphi_n | \hat{b}^+ | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m+1}\sqrt{m+1}$

$$\text{bzw. } \hat{b}^+ = {}_{n\downarrow} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

- $\hat{b}^+\hat{b}\varphi_n = n\varphi_n \Rightarrow \langle \varphi_n | \hat{b}^+\hat{b} | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m}m$

$$\text{bzw. } \hat{b}^+\hat{b} = \underset{n\downarrow}{\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}^{m\rightarrow}$$

$$\bullet \hat{b}\hat{b}^+\varphi_n = (n+1)\varphi_n \Rightarrow \langle \varphi_n | \hat{b}\hat{b}^+ | \varphi_m \rangle = \delta_{n,m} (m+1)$$

$$\text{bzw. } \hat{b}\hat{b}^+ = \underset{n\downarrow}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 4 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}}^{m\rightarrow}$$

1.9 Die Impulsdarstellung

Bisher haben wir uns im Wesentlichen darauf beschränkt, die Schrödingergleichung und die damit verbundenen Operatoren in Ortsdarstellung zu diskutieren. Oft ist es jedoch zweckmäßig bzw. notwendig einen Basiswechsel durchzuführen. In diesem Kapitel wollen wir uns deshalb mit der Impulsdarstellung vertraut machen.

Für jede quadratintegrale Funktion $f(\vec{x})$ existiert die Fouriertransformierte:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n r e^{-i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{x}), \quad (1.108)$$

sowie die dazu inverse Abbildung:

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n k e^{i\vec{k}\vec{x}} \tilde{f}(\vec{k}). \quad (1.109)$$

Dabei ist auch $\tilde{f}(\vec{k})$ quadratintegabel und es gilt die Normerhaltung, d.h.

$$\int_{\mathbb{R}^n} d^n k |\tilde{f}(\vec{k})|^2 = \int_{\mathbb{R}^n} d^n r |f(\vec{x})|^2 \quad (1.110)$$

Ursache für diese Normerhaltung ist die Tatsache, dass es sich bei der **Fouriertrafo** um eine **unitäre Abbildung** handelt. Dies soll in nachfolgender Rechnung gezeigt werden.

Die Fouriertrafo wird dabei mit \hat{U} bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 \langle \tilde{f} | \hat{U} g \rangle &= \langle \tilde{f} | \tilde{g} \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} d^n k \tilde{f}^*(\vec{k}) \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n r e^{-i\vec{k}\vec{r}} g(\vec{r}) \\
 &= \int_{\mathbb{R}^n} d^n r \left(\underbrace{\frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n k e^{i\vec{k}\vec{r}} \tilde{f}(\vec{k})}_{\hat{V}\tilde{f}} \right)^* g(\vec{r}) \\
 &= \langle \hat{V}\tilde{f} | g \rangle \\
 \text{d.h. } \hat{U}^+ \tilde{f} &= \hat{V}\tilde{f} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n k e^{i\vec{k}\vec{r}} \tilde{f}(\vec{k}) = \hat{U}^{-1} \tilde{f}
 \end{aligned}$$

Also: $\boxed{\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}}$.

Damit ist die Fouriertransformation eine unitäre Abbildung.

Die Dirac'sche δ -Distribution in einer Dimension:

An dieser Stelle wollen wir die mathematisch exakte Beschreibung der δ -Distribution als stetiges lineares Funktional auf einem Funktionenraum $\delta_{x_0}[f(x)] = f(x_0)$ nicht weiter betrachten (siehe u.a. Messiah), und die δ -Distribution vielmehr als Grenzfall einer stetigen Funktionenfolge $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ mit folgenden Eigenschaften sehen:

- 1) $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = 0 \quad \forall x \neq 0$
- 2) $\int_{-\infty}^{\infty} dx f_n(x) = 1$

Daraus ergeben sich folgende Eigenschaften der δ -Distribution:

- 1) $\delta(x) = 0$ für $x \neq 0$
- 2) $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) = 1$
- 3) $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) f(x) = f(x_0)$

Wir wollen uns nun der Fourierdarstellung der δ -Distribution zuwenden. Dazu setzen wir 1.108 in 1.109 ein und erhalten:

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{f}(k) e^{ikx} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x') e^{ik(x-x')} \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x') \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x')}}_{=\delta(x-x')} \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' f(x') \delta(x - x') \\
 &= f(x)
 \end{aligned}$$

Man erhält also:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \Rightarrow \tilde{\delta}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.111)$$

Fouriertransformation der Zustandsfunktion eines qm. Systems:

Nach obiger Definition der räumlichen Fouriertransformation erhält man:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\psi}(k, t) e^{ikx} \quad (1.112)$$

Jetzt wollen wir zeigen, dass $\langle f|g \rangle = \langle \tilde{f}|\tilde{g} \rangle$. In der Vorlesung wurde dies durch explizites Einsetzen der Funktionen und Ausnutzen von Relation 1.111 vorgeführt. Hier wollen wir einen formalen Weg gehen. Wir zeigen die Invarianz des Skalarproduktes für beliebige unitäre Transformationen und nutzen dann, dass die Fouriertransformation wie oben gezeigt unitär ist.

Ein Operator \hat{U} heißt unitär, falls gilt: $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{1} \Rightarrow \hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$.
Dann gilt:

$$\begin{aligned} \langle f|g \rangle &= \langle f|\mathbb{1}g \rangle = \langle f|\hat{U}^{-1}\hat{U}g \rangle = \langle f|\hat{U}^\dagger\hat{U}g \rangle = \langle (\hat{U}^\dagger)^\dagger f|\hat{U}g \rangle \\ &= \langle \hat{U}f|\hat{U}g \rangle \end{aligned}$$

Im Speziellen folgt daraus, dass $\langle f|g \rangle = \langle \tilde{f}|\tilde{g} \rangle$.

Für den Erwartungswert des Impulses gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\Psi}(k, t) k e^{ikx} \\ &= \hbar \int_{-\infty}^{\infty} dk' \tilde{\Psi}^*(k', t) \int_{-\infty}^{\infty} dk k \tilde{\Psi}(k, t) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i(k-k')x} \\ &= \hbar \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' \tilde{\Psi}^*(k', t) k \tilde{\Psi}(k, t) \delta(k - k') \\ &= \int dk \tilde{\Psi}^*(k, t) \hbar k \tilde{\Psi}(k, t) \end{aligned}$$

D.h. $|\tilde{\Psi}(k, t)|^2 dk$ ist die Wahrscheinlichkeit den Impuls $p = \hbar k$ zwischen k und $k + dk$ zu finden.

Für den Ortserwartungswert rechnet man komplett analog nach, dass:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t) = \dots = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\Psi}^*(k, t) \left(-\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k} \right) \tilde{\Psi}(k, t) \end{aligned}$$

Schrödingergleichung in Impulsdarstellung

Für ein Potential $V(x)$, welches sich als Polynom schreiben lässt, d.h. eine abbrechende Potenzreihe besitzt, lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right) = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x)$$

Damit erhalten wir für die Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right) \Psi(x, t)$$

Einsetzen von 1.112 liefert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(k, t) \right\} e^{ikx} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{H} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right) \tilde{\Psi}(k, t) e^{ikx} \quad (1.113) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \left\{ \hat{H} \left(\hbar k, -\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k} \right) \tilde{\Psi}(k, t) \right\} e^{ikx} \end{aligned}$$

In der letzten Umformung wurde es wichtig, dass V ein Polynom ist, da uns anderenfalls endlich viele partielle Integrationen nicht zum Ziel führen würden. Der allgemeinere Fall wird am Ende des Abschnitts diskutiert. Für die Schrödingergleichung in Impulsdarstellung erhält man somit:

$$\boxed{\hat{H} \left(\hbar k, -\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k} \right) \tilde{\Psi}(k, t) = i\hbar \dot{\tilde{\Psi}}(k, t)} \quad (1.114)$$

mit $\hat{H} \left(\hbar k, -\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V\left(-\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k}\right)$.

Wechseln wir die Basis, in der wir unseren qm. Zustand beschreiben, so verändern natürlich auch die Operatoren ihr Aussehen. Speziell für den Orts- und Impulsoperator in Orts- und Impulsdarstellung gilt:

	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Ortsoperator \hat{x}	x	$-\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial k}$
Impulsoperator \hat{p}	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$	$\hbar k$

So setzt man z.B. im Hamiltonoperator $\hat{H}(\hat{p}, \hat{x})$ je nach Basis die entsprechenden Operatoren ein. Möchte man statt k nun $p = \hbar k$ als Variable der Impulsdarstellung nehmen, so errechnet man mittels der Normierungsbedingung $1 = \int dp |\tilde{\Psi}(p, t)|^2$ folgende Skalierung:

$$\tilde{\Psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \tilde{\Psi}(k, t).$$

Dann gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\Psi}^*(p, t) p \Psi(p, t) \\ \langle \hat{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\Psi}^*(p, t) \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \Psi(p, t) \end{aligned}$$

und die Schrödingergleichung bekommt die Gestalt:

$$\hat{H} \left(p, -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \tilde{\Psi}(p, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(p, t) \quad (1.115)$$

Fazit: Fourier-Transformation vermittelt den Übergang von der Ortsdarstellung, $\Psi(x, t)$ des Zustandes Ψ zur k -Darstellung bzw. Impulsdarstellung.

Vertauschungsrelation:

$$\begin{aligned} x - \text{Darst. } [\hat{p}, \hat{x}] &= \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right] = \frac{\hbar}{i} \\ p - \text{Darst. } [\hat{p}, \hat{x}] &= \left[p, -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right] = \frac{\hbar}{i} \end{aligned}$$

unabhängig von der Darstellung: $[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$.

Analog zum Separationsansatz in Ortsdarstellung für zeitunabhängige Potentiale (siehe 1.21), führt ein solcher Ansatz auch in 1.115 zum Ziel. Man erhält für die stationäre Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \left(p, -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \tilde{\phi}(p) = E \tilde{\phi}(p) \quad (1.116)$$

Beispiel: Harmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2 = \begin{cases} \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 & \text{Ortsdarst.} \\ \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 & \text{Impulsdarst.} \end{cases}$$

Den ebenen Wellen

$$\phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad \text{bzw.} \quad \phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}}$$

kommen in der Impulsdarstellung eine ganz besondere Rolle zu, da sie Eigenzustände des Impulsoperators sind. So rechnet man leicht nach, dass $\hat{p}\phi_p(x) = p\phi_p(x)$

Für die Fouriertransformierte gilt:

$$\tilde{\phi}_k(k') = \delta(k - k') \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\phi}(p') = \delta(p' - p)$$

denn:

$$\begin{aligned} \phi_k(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk' \tilde{\phi}_k(k') e^{ik'x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk' \delta(k - k') e^{ik'x} \\ &= \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{k'} | \phi_k \rangle &= \int dx \phi_{k'}^*(x) \phi_k(x) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dx e^{i(k-k')x} = \delta(k - k') \end{aligned}$$

$$\langle \phi_{p'} | \phi_p \rangle = \int dx \phi_{p'}^*(x) \phi_p(x) = \delta(p' - p)$$

Ebene Wellen sind "orthonormiert", wie es für kontinuierliche Spektren typisch ist.

Abschließend wollen wir den allgemeineren Fall betrachten, in dem V nicht zwangsläufig ein Polynom ist. Speziell für den Potentialsummanden in der Schrödingergleichung erhält man in 1.113 :

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx V(x) \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx V(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp' \tilde{\Psi}(p') e^{ip'x/\hbar} e^{-ipx/\hbar} \\ &= \int dp' V(p - p') \tilde{\Psi}(p') \\ &\quad \text{wobei } V(p) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi\hbar}} V(x) e^{-ipx/\hbar} \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Schrödingergleichung in Impulsdarstellung:

$$\frac{p^2}{2m} \tilde{\Psi}(p, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dp' V(p - p') \tilde{\Psi}(p', t) = i\hbar \dot{\tilde{\Psi}}(p, t)$$

Der zweite Summand auf der linken Seite wird dabei als Faltung bezeichnet. Allgemein gilt, dass die Fouriertransformierte eines Produktes eine Faltung ist und umgekehrt.

2 Allgemeiner Formalismus der Quantenmechanik

2.1 Dirac-Formalismus - Mathematische Grundlagen

Im ersten Kapitel haben wir die Schrödingertheorie der Quantenmechanik kennengelernt und uns mit der Bornschen Deutung der Zustandswellenfunktion befasst:

- Ortsdarstellung: $\Psi(\vec{r}, t) \rightarrow |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \rho(\vec{r}, t) =$ Wahrscheinlichkeitsdichte des Ortes
- Impulsdarstellung $\tilde{\Psi}(\vec{k}, t) \rightarrow |\tilde{\Psi}(\vec{k}, t)|^2 = \tilde{\rho}(\vec{k}, t) =$ Wahrscheinlichkeitsdichte der Impulse

Es liegt nahe, dass sich die quantenmechanischen Aussagen auch darstellungsfrei formulieren lassen. Eine Aussage wie z.B. die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ hängt wohl nicht davon ab, ob wir die Eigenfunktionen $u_n(x)$ oder $u_n(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} u_n(x)$ benutzen. Der Zustand u_n wird allein gekennzeichnet durch die Quantenzahl n . Wir bezeichnen den abstrakten Zustand durch

$$|u_n \rangle = |n \rangle = \text{Zustandsvektor, Zustand, Ket-Vektor}$$

Wir betrachten einen linearen Vektorraum von Elementen

$$|\phi \rangle, |\Psi \rangle, |f \rangle, |g \rangle \text{ etc.}$$

Diese Vektoren heißen nach Dirac auch **Ket-Vektoren** oder kurz: **Ket**. Zu jedem Ket-Vektor gibt es eindeutig den dualen Vektor

$$|\Psi \rangle \rightarrow \langle \Psi| = \text{Bra-Vektor}$$

Die dualen (zugeordneten) Vektoren bilden den dualen Raum.

$$\begin{aligned} \text{Zuordnung = Adjungieren: } (|\Psi \rangle)^+ &= \langle \Psi|; (\langle \Psi|)^+ = |\Psi \rangle; \\ &\Rightarrow a^+ = a^* \text{ für } a \in \mathbb{C} \end{aligned}$$

Bezeichnung: Wir hatten schon das Skalarprodukt $\langle \phi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle$ in Ortsdarstellung verwendet. $\langle \phi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) =$ Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass man im Zustand Ψ den Zustand ϕ antrifft (Überlappung zwischen ϕ und Ψ). Wir haben

im ersten Kapitel gezeigt, dass dieses Skalarprodukt invariant unter unitären Transformationen (also Basiswechseln) ist, d.h. in jeder Basis behält das Skalarprodukt den gleichen Wert. Daher verzichtet man auf die Angabe einer konkreten Basis.

Beispiel: $|\vec{x}\rangle =$ Zustand eines Teilchens am Ort \vec{x} zu sein.

$$\langle \vec{x} | \Psi_n \rangle = \Psi_n(\vec{x}) =$$

Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass man im Zustand Ψ_n den Zustand \vec{x} antrifft, bzw. im Zustand Ψ_n das Teilchen am Ort \vec{x} ist.

Die quantenmechanischen Zustände sind Elemente eines Hilbertraums G . Analog zum vorherigen Kapitel, in dem wir uns den Hilbertraum der quadratintegrierbaren Funktionen angesehen haben, werden wir auch hier die wichtigsten Eigenschaften dieses Raumes nochmal explizit formulieren.

1. G ist ein Vektorraum

$$-\forall |f\rangle, |g\rangle \in G \Rightarrow a|f\rangle + b|g\rangle \in G, a, b \in \mathbb{C}$$

$$-|af\rangle = a|f\rangle \rightarrow \text{beschreibt den gleichen quantenmechanischen Zustand.}$$

$$-\text{neutrales Element } |0\rangle: |f\rangle + |0\rangle = |f\rangle, 0|f\rangle = |0\rangle$$

$$-\text{Im dualen Raum gilt: } \langle af| = a^* \langle f|$$

2. Skalarprodukt

$$\text{Zu jedem } |f\rangle, |g\rangle \in G \text{ gibt es eine komplexe Zahl: } \langle f|g\rangle = \langle f| \cdot |g\rangle$$

$\langle f|g\rangle$ (Physikalische Bedingung: Wahrscheinlichkeitsamplitude) mit folgenden Eigenschaften:

$$\bullet \langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*$$

$$\bullet \langle f|g_1 + g_2\rangle = \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle$$

$$\bullet \langle f|ag\rangle = a \langle f|g\rangle \quad a \in \mathbb{C}$$

$$\bullet \langle f|f\rangle \geq 0 \quad (= 0 \text{ nur für } |f\rangle = 0), \quad \langle f|f\rangle < \infty$$

Das Skalarprodukt definiert uns eine Norm von $|f\rangle$:

$$\|(|f\rangle)\| = \sqrt{\langle f|f\rangle} \quad (2.1)$$

sowie eine Metrik d :

$$\langle |f\rangle, |g\rangle \rangle = \|(|f\rangle - |g\rangle)\| \quad (2.2)$$

Außerdem gilt die Schwarzsche Ungleichung:

$$\langle f|f\rangle \langle g|g\rangle \geq |\langle f|g\rangle|^2 \quad (2.3)$$

3. Die Dimension des Hilbertraumes ist abzählbar unendlich. Daraus folgt, dass eine Bijektion zwischen den natürlichen Zahlen \mathbb{N} und jeder Basis von G existiert.
4. G ist vollständig. Vollständigkeit bedeutet, dass jede Cauchyfolge $(|f_n\rangle)_{n \in \mathbb{N}}$ in G konvergiert. D.h., aus der Tatsache, dass zu jedem $\epsilon > 0$ es $n, m > N_\epsilon$ gibt, mit $\|f_n - f_m\| < \epsilon$ folgt die Existenz eines $|f\rangle \in G$ mit

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\| = 0$$

5. G ist separabel. **Separabel** heißt, es existiert eine abzählbare Teilmenge, die in diesem Raum *dicht* liegt. Dabei liegt eine Menge $A \subseteq B$ **dicht** in B , falls gilt:

$$\forall b \in B \exists (a_n)_{n \in \mathbb{N}} \in A \text{ mit } \lim_{n \rightarrow \infty} a_n = b$$

Beispiele:

- \mathbb{R} ist separabel, da \mathbb{Q} dicht in \mathbb{R} liegt und abzählbar ist.
- $L_2(\mathbb{R})$ ist separabel, da, wie bereits erwähnt, eine Basis von $L_2(\mathbb{R})$ abzählbar ist und "Abzählbar \times Abzählbar" erneut abzählbar ist.

Operatoren im Hilbertraum

Jede Zuordnung $|f\rangle \rightarrow |g\rangle$ definiert einen Operator \hat{A} mit $|g\rangle = \hat{A}|f\rangle = |\hat{A}f\rangle$. Wir betrachten nur lineare Operatoren, d.h.

$$\hat{A}|a_1 f_1 + a_2 f_2\rangle = a_1 \hat{A}|f_1\rangle + a_2 \hat{A}|f_2\rangle$$

Weiter gilt für die Komposition zweier Operatoren:

$$(\hat{A}\hat{B})|f\rangle = \hat{A}(\hat{B}|f\rangle) = \hat{A}\hat{B}|f\rangle = \hat{A}|g\rangle \text{ mit } |g\rangle = |\hat{B}f\rangle$$

Im Folgenden werden die wichtigsten Operatoren und Operatoreigenschaften der Quantenmechanik formuliert. Dabei werden in diesem Skript bereits genannte Eigenschaften teilweise wiederholt

- Einheitsoperator: $\mathbb{1}|f\rangle = |f\rangle$ für alle $|f\rangle \in G$
Bildet $|n\rangle$ eine Basis von G , so lässt sich der Einheitsoperator durch $\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$ darstellen (siehe später). Das Einfügen solcher sogenannten *quantenmechanischen Einsen* ist bei Rechnungen oft hilfreich.
- Ein Operator \hat{A}^+ heißt *adjungierter Operator* zu \hat{A} , falls für alle $f, g \in G$ gilt:

$$\langle g|\hat{A}f\rangle = \langle \hat{A}^+g|f\rangle$$

Dabei gilt: $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$, da

$$\langle g|\hat{A}\hat{B}f\rangle = \langle \hat{A}^+g|\hat{B}f\rangle = \langle \hat{B}^+\hat{A}^+g|f\rangle$$

- \hat{A} heißt *selbstadjungiert (hermitesch)*, falls gilt:

$$\hat{A} = \hat{A}^+$$

Wie im ersten Kapitel gezeigt wurde, besitzen hermitesche Operatoren nur reelle Eigenwerte. Daher entsprechen physikalische Messgrößen in der Quantenmechanik immer hermiteschen Operatoren, z.B.: $\hat{H}, \hat{x}, \hat{p}, \dots$

- Ein Operator \hat{U} heißt *unitär*, falls gilt: $\hat{U}\hat{U}^+ = \mathbb{1}$.
Daraus folgt: $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^+$. Als weitere Eigenschaft haben wir bereits die Invarianz des Skalarproduktes unter unitären Transformationen gezeigt, d.h.

$$\langle f|g \rangle = \langle \hat{U}f|\hat{U}g \rangle$$

Daraus folgt unmittelbar die Normerhaltung, d.h. $\|\hat{U}f\| = \|f\|$

Vorteil der Dirac-Schreibweise:

- $|u \rangle =$ Ket-Vektor
- $\langle u| (= |u \rangle^+) =$ Bra-Vektor (= adjungierter oder dualer Vektor)
- $\langle u|v \rangle =$ Komplexe Zahl = Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Überlapp von $|u \rangle$ und $|v \rangle$
- $\langle u|v \rangle = 0$ bedeutet: Wenn ein Teilchen im Zustand $|v \rangle$ ist, so kann es **nicht** im Zustand $|u \rangle$ sein.

Neu: $|u \rangle \langle u| =$ Operator, denn:

$$|u \rangle \langle v| \cdot |f \rangle = |u \rangle \underbrace{\langle v|f \rangle}_{=: c \in \mathbb{C}} = c|u \rangle$$

Leicht rechnet man nach, dass es sich dabei um einen **linearen** Operator handelt. Mit $u = v$ Projektionsoperator erhalten wir den **Projektionsoperator** auf einen normierten Zustand $|u \rangle$, also

$$\hat{P}_u := |u \rangle \langle u| \text{ mit } \hat{P}_u|f \rangle = |u \rangle \langle u|f \rangle = f(u)|u \rangle \quad (2.4)$$

Für Projektionsoperatoren \hat{P}_u gilt: $\hat{P}_u = \hat{P}_u^2$, denn

$$\begin{aligned} \hat{P}_u^2 &= |u \rangle \langle u| \cdot |u \rangle \langle u| &= |u \rangle \langle u|u \rangle \langle u| \\ & &= |u \rangle (\langle u|u \rangle) \langle u| = |u \rangle \langle u| \\ & &= \hat{P}_u \end{aligned} \quad (2.5)$$

Definition: Ein System $\{|u_n \rangle\}$ heißt *orthonormiert*, wenn für alle n, m gilt:

$$\langle u_n|u_m \rangle = \delta_{n,m} = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$$

Definition: Ein System heißt *vollständig*, wenn es orthonormiert ist und gilt:

$$\mathbb{1} = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n|,$$

bzw. im Kontinuierlichen:

$$\mathbb{1} = \int d\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda|$$

Ein orthonormiertes und vollständiges System heißt *Basis*. Wir sagen auch: $|f\rangle$ ist in der Basis $|u_n\rangle$ dargestellt, die Zahlen $f(u_n) = \langle u_n|f\rangle$ heißen **Darstellung** von $|f\rangle$ in der u -Darstellung.

Darstellung des Skalarproduktes:

$$\begin{aligned} \langle f|g\rangle &= \langle f|\mathbb{1}\cdot|g\rangle \\ &= \sum_n \langle f|u_n\rangle\langle u_n|g\rangle \\ &= \sum_n f^*(u_n)g(u_n) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Darstellung von Operatoren:

$$\hat{A} = \mathbb{1}\cdot\hat{A}\cdot\mathbb{1} = \sum_{nm} |u_n\rangle\langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle\langle u_m| = \sum_{nm} |u_n\rangle A_{nm} \langle u_m|$$

mit $A_{nm} = \langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle = \langle u_n|\hat{A}u_m\rangle = \langle \hat{A}^+u_n|u_m\rangle$. Die Matrix A_{nm} heißt die Darstellung von A in der u -Basis. **Beispiel:** Die Eigenzustände des harmonischen Oszillator $\{u_n(x)\}$ sind eine Basis. Die Operatoren \hat{b}, \hat{b}^+ bzw. \hat{p}, \hat{x} werden dargestellt durch die Matrizen:

$$\langle u_n|\hat{b}|u_m\rangle = b_{nm} \text{ bzw. } \langle u_n|\hat{b}^+|u_m\rangle = (b^+)_{nm}, \langle u_n|\hat{b}^+\hat{b}|u_m\rangle = (\hat{b}^+\hat{b})_{nm}$$

Die letztgenannten Matrizen sind bereits im Kapitel über den harmonischen Oszillator dargestellt, Orts- und Impulsoperator wurden in dieser Darstellung in der 5. Übung besprochen. **Darstellung von Operatorprodukten:**

$$\begin{aligned} \hat{C} &= \hat{A}\cdot\hat{B} = \mathbb{1}\cdot\hat{A}\cdot\mathbb{1}\cdot\hat{B}\cdot\mathbb{1} \\ &= \sum_{n,m,l} |u_n\rangle\langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle\langle u_m|\hat{B}|u_l\rangle\langle u_l| \\ &= \sum_{n,m,l} |u_n\rangle A_{nm}B_{ml} \langle u_l| = \sum_{n,l} |u_n\rangle C_{nl} \langle u_l| \end{aligned}$$

$$\text{mit } C_{nl} = \sum_m A_{nm}B_{ml} \quad (2.7)$$

Dem Operatorprodukt entspricht also in der Matrixdarstellung die Matrixmultiplikation.

Adjunktion von Operatoren:

$$\begin{aligned}(A^+)_{mn} &= \langle u_m | \hat{A}^+ | u_n \rangle \\ &= \langle \hat{A} u_m | u_n \rangle = \langle u_n | \hat{A} u_m \rangle^* \\ &= \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle^* = A_{nm}^*\end{aligned}\quad (2.8)$$

In Worten: Die Matrixdarstellung \hat{A}^+ des adjungierten Operators erhält man, indem man \hat{A} transponiert und komplex konjugiert. Insbesondere für hermitesche Operatoren erhält man: $A_{mn} = A_{nm}^*$. Daraus folgt unmittelbar, dass Diagonalelemente hermitescher Operatoren reellwertig sind. **Basiswechsel:**

Seien $\{|u_n \rangle\}$ und $\{|v_n \rangle\}$ zwei verschiedene Basen. D.h.:

$$\mathbb{1} = \sum_n |u_n \rangle \langle u_n| = \sum_m |v_m \rangle \langle v_m| \quad (2.9)$$

Übergang:

$$|u_n \rangle = \mathbb{1} \cdot |u_n \rangle = \sum_m |v_m \rangle \langle \underbrace{v_m | u_n \rangle}_{U_{mn}} \quad (2.10)$$

Die Matrix U_{mn} vermittelt den Übergang von der v -Basis zur u -Basis. **Darstellungswechsel für Vektoren:**

$$\begin{aligned}|f \rangle &= \sum_n |u_n \rangle \langle u_n | f \rangle = \sum_n f(u_n) |u_n \rangle \quad u - \text{Darstellung} \\ &= \sum_n |v_n \rangle \langle v_n | f \rangle = \sum_n f(v_n) |v_n \rangle \quad v - \text{Darstellung}\end{aligned}\quad (2.11)$$

$$\begin{aligned}\text{Es gilt: } f(u_n) = \langle u_n | f \rangle &= \langle u_n | \mathbb{1} | f \rangle \\ &= \sum_m \langle u_n | v_m \rangle \langle v_m | f \rangle \\ &= \sum_m U_{nm}^* f(v_m)\end{aligned}\quad (2.12)$$

Im Kontinuierlichen sind die Summen durch Integrale zu ersetzen.

Beh.: $\boxed{U \text{ ist unitär}}$

Bew.:

$$\begin{aligned}(UU^+)_{nm} &= \sum_l U_{nl} (U^+)_{lm} = \sum_l U_{nl} U_{ml}^* = \sum_l \langle v_n | u_l \rangle \langle v_m | u_l \rangle \\ &= \sum_l \langle v_n | u_l \rangle \langle u_l | v_m \rangle = \langle v_n | \mathbb{1} | v_m \rangle = \langle v_n | v_m \rangle \\ &= \delta_{nm} \\ \Rightarrow (UU^+) &= 1\end{aligned}\quad (2.13)$$

Darstellungswechsel für Operatoren:

$$\begin{aligned}
 \tilde{A}_{mn} &= \langle v_m | \hat{A} | v_n \rangle = \langle v_m | \mathbb{1} \cdot \hat{A} \cdot \mathbb{1} | v_n \rangle \\
 &= \sum_{l,\nu} \langle v_m | u_l \rangle \langle u_l | \hat{A} | u_\nu \rangle \langle u_\nu | v_n \rangle \\
 &= \sum_{l,\nu} U_{ml} A_{l\nu} (U^+)_{\nu n} = (U A U^{-1})_{mn}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Der Übergang wird vermittelt durch unitäre Transformationen, so dass

$$|f\rangle \rightarrow U|f\rangle, \quad \langle f| \rightarrow (U|f\rangle)^+ = \langle f|U^+ \tag{2.15}$$

$$A \rightarrow U A U^{-1} = U A U^+ \tag{2.16}$$

Davon wird die Wahrscheinlichkeitsamplitude nicht betroffen, denn

$$\langle g|A|f\rangle \rightarrow \langle g|U^+ U A U^+ U|f\rangle = \langle g|A|f\rangle \tag{2.17}$$

ist invariant.

Fazit:

Wir werden quantenmechanische Zustandsvektoren von Fall zu Fall in verschiedenen Darstellungen beschreiben, z.B. x -Darstellung, p -Darstellung, Energiedarstellung. Da quantenmechanische Aussagen Wahrscheinlichkeitsamplituden (Matrixelemente) enthalten, die invariant gegen Darstellungswechsel sind, ist es gleichgültig, welche Darstellung wir wählen. Natürlich wählen wir daher immer eine für den jeweiligen Zweck möglichst vorteilhafte Basis.

2.2 Eigenwertproblem

Sei \hat{A} ein linearer Operator. Dann lautet das Eigenwertproblem für \hat{A} :

$$\hat{A}|\phi\rangle = a|\phi\rangle \quad a \in \mathbb{C}.$$

Wir schreiben auch suggestiv:

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$$

d.h. wir kennzeichnen den Eigen-Ket durch den Eigenwert.

Beispiel: Harmonischer Oszillator

$$H|n\rangle = \underbrace{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Eigenwert}} |n\rangle \tag{2.18}$$

Bezeichnet \hat{A} den zu einer physikalischen Messgröße gehörenden Operator, so muß \hat{A} wie schon mehrfach erwähnt, hermitesch sein. Für die Eigenwerte und Eigenzustände haben wir bereits folgendes gezeigt:

1. alle Eigenwerte sind reell
2. Eigenzustände unterschiedlicher Eigenwerte sind orthogonal zueinander.

\hat{U} bezeichne einen unitären Operator mit den normierten Eigenzuständen $|u_i\rangle$, also:

$$\hat{U}|u_i\rangle = u_i|u_i\rangle, \Rightarrow \langle u_i|\hat{U}^\dagger = \langle \hat{U}u_i| = \langle u_i|u_i^*$$

- Für die Eigenwerte u_i unitärer Operatoren gilt: $|u_i| = 1$
Beweis:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle u_i|u_i\rangle = \langle u_i|\hat{U}^{-1}\hat{U}u_i\rangle = \langle u_i|\hat{U}^\dagger\hat{U}u_i\rangle = \langle \hat{U}u_i|\hat{U}u_i\rangle = u_i^*u_i \langle u_i|u_i\rangle \\ &= u_i^*u_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow |u| &= 1, \text{ d.h. } u = e^{i\phi}, \phi \text{ reell} \\ u^* &= e^{-i\phi} = \frac{1}{u} \end{aligned}$$

- Eigenzustände unterschiedlicher Eigenwerte stehen senkrecht aufeinander. Beweis:
Es gelte

$$\hat{U}|u_1\rangle = u_1|u_1\rangle, \hat{U}|u_2\rangle = u_2|u_2\rangle, \text{ mit } u_1 \neq u_2 \quad (2.19)$$

$$\langle u_1|u_2\rangle = \langle \hat{U}u_1|\hat{U}u_2\rangle = u_1^*u_2 \langle u_1|u_2\rangle$$

Wegen:

$$u_1^*u_2 = \frac{u_2}{u_1} \neq 1 \Rightarrow \langle u_1|u_2\rangle = 0 \quad (2.20)$$

Matrixmethode zur Lösung des Eigenwertproblems: Im folgenden sei $|u_n\rangle$ eine beliebige Basis.

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$$

Skalarprodukt mit $\langle u_n|$ liefert

$$\begin{aligned} \langle u_n|\hat{A}|a\rangle &= a \langle u_n|a\rangle \\ \Leftrightarrow \langle u_n|\hat{A} \cdot \mathbb{1}|a\rangle &= a \langle u_n|a\rangle \\ \Leftrightarrow \sum_m \langle u_n|\hat{A}|u_m\rangle \langle u_m|a\rangle &= a \langle u_n|a\rangle \\ \Leftrightarrow \sum_m A_{nm} \langle u_m|a\rangle &= a \langle u_n|a\rangle \end{aligned}$$

In einem Raum endlicher Dimension N ist dies ein System von N linearen, homogenen Gleichungen für die Unbekannten $\langle u_n | a \rangle$, wenn man den Eigenwert a bereits kennt.

Bedingung für die a : $\text{Det} (A_{nm} - a\delta_{nm}) = 0$

\Rightarrow Polynom N -ten Grades in a . Analytisch ist ein solches Problem nur in sehr kleinen Dimensionen zu lösen. Diese Methode eignet sich also nur für kleine Dimensionen N , sowie für in kleine Blöcke blockdiagonalisierte Operatoren. Für $N \rightarrow \infty$ eignen sich meistens andere Methoden besser, wie z.B. in der Behandlung des harmonischen Oszillators gezeigt wurde.

Entartung:

Sei a ein n -fach entarteter Eigenwert des Operators \hat{A} , d.h. $\hat{A}|\varphi_i \rangle = a|\varphi_i \rangle$ für $i \in 1, \dots, n$. Leicht rechnet man nach, dass dann auch jede Linearkombination $\sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu |\varphi_\nu \rangle$ ebenfalls ein Eigenzustand zum Eigenwert a ist:

$$\begin{aligned} \hat{A} \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu |\varphi_\nu \rangle &= \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu \hat{A} |\varphi_\nu \rangle \\ &= \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu a |\varphi_\nu \rangle = a \sum_{\nu=1}^n \alpha_\nu |\varphi_\nu \rangle \end{aligned}$$

Aus der Menge der Eigenzustände $|\varphi_i \rangle_{i \in 1, \dots, n}$ lässt sich eine (sogar unendlich viele) Orthonormalbasis für die lineare Hülle (span) von $|\varphi_i \rangle_{i \in 1, \dots, n}$ konstruieren. Dieses für die Quantenmechanik wichtige "Werkzeug" wird Gram-Schmidt-Verfahren genannt und sollte beherrscht werden. Die prinzipielle Idee besteht darin, sich einen Anfangszustand zu erwählen und anschließend sukzessive bei jedem neu betrachteten Zustand die parallelen Anteile der bereits betrachteten Zustände zu subtrahieren. Der Beweis und die Konstruktionsvorschrift sind u.a. in "Lineare Algebra, G. Fischer" nachzulesen.

2.3 Eigenwertproblem für Observablen

Definition: Die Menge der Eigenwerte eines hermiteschen Operators \hat{A} wird auch als *Spektrum* bezeichnet.

Das Spektrum eines solchen Operators kann in manchen Bereichen diskret und darüber kontinuierlich sein. Als Beispiel für ein solches Spektrum ist das Spektrum des Wasserstoffatoms in Abbildung 2.1 gezeigt, welches wir an späterer Stelle noch berechnen werden.



ABBILDUNG 2.1: Wasserstoffspektrum: Für $E < 0$ ist das Spektrum diskret. In diesem Bereich gilt für die Energieeigenwerte $E_n \propto -\frac{1}{n^2}$. Für $E > 0$ ist das Spektrum dagegen kontinuierlich. Die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und $E = 0$ entspricht dabei gerade der Ionisierungsenergie (hier: 13.6eV).

Definition: Ein hermitescher Operator \hat{A} heißt **Observable**, wenn das zugehörige System von Eigenvektoren vollständig ist (Basis).

Darunter verstehen wir Folgendes:

1. diskretes Spektrum:

$$\mathbb{1} = \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| \text{ mit } \hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$$

Beispiel: Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

2. gemischtes Spektrum:

$$\mathbb{1} = \sum_n |a_n\rangle\langle a_n| + \int d\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda|$$

mit $\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$, $\hat{A}|a_\lambda\rangle = a_\lambda|a_\lambda\rangle$.

Dies ist die entsprechende Verallgemeinerung des einfachen Falles 1.

Feststellung: $|a_\lambda\rangle$ ist nicht normierbar im üblichen Sinn. Wir können aber eine verallgemeinerte Normierung einführen (Dirac):

$|a_\lambda\rangle =$ uneigentliche Eigenvektoren, d.h. **keine** Elemente des Hilbertraumes (Erweiterung des Hilbertraumes).

3. rein kontinuierliches Spektrum:

$$\mathbb{1} = \int d\lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda|$$

$\hat{A}|a_\lambda\rangle = a_\lambda|a_\lambda\rangle$.

Auch hier sind die $|a_\lambda\rangle$ nicht normierbar im üblichen Sinn.

Regel:

Physikalische Messgrößen (wie z.B. Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie) \Rightarrow Observable.

Um uns mit den kontinuierlichen Spektralbereichen etwas vertrauter zu machen, wollen wir uns diesen Fall noch kurz genauer ansehen. Ein Beispiel für einen Operator mit

kontinuierlichem Linienspektrum ist der Impulsoperator. Seine Eigenwertgleichung in Ortsdarstellung lautet:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi(x) = p \cdot \varphi(x) \quad p \in \mathbb{R}$$

Lösungen dieser Differentialgleichung sind die ebenen Wellen:

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$$

Berechnen wir nun formal das Skalarprodukt zweier solcher Eigenzustände, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{k'} | \varphi_k \rangle &= \int dx \varphi_{k'}^*(x) \varphi_k(x) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dx e^{i(k-k')x} = \delta(k - k'). \end{aligned}$$

Die δ -Funktion als Normierung für uneigentliche Vektoren erscheint also als sinnvolle Erweiterung der üblichen Normierung für eigentliche Vektoren im Hilbertraum.

Betrachten wir die Eigenwertgleichung des Ortsoperators $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$, so erhält man eine analoge Normierung: $\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$. In Ortsdarstellung ergibt sich für die Eigenwertgleichung: $\hat{x}f_{x_0}(x) = xf_{x_0}(x) = x_0f_{x_0}(x)$. Damit ergibt sich für den Eigenzustand in Ortsdarstellung $f_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$. Diese beispielhaft durchgeführten Betrachtungen sollen jetzt allgemeiner formuliert werden. Es gelte also für eine Observable \hat{A} :

$$\mathbb{1} = \int d\lambda |a_\lambda\rangle \langle a_\lambda| \quad \text{mit} \quad \hat{A}|a_\lambda\rangle = a_\lambda|a_\lambda\rangle$$

Weiter sei $|f\rangle \in G$ mit $\langle f|f\rangle < \infty$.

Dann gilt:

$$|f\rangle = \mathbb{1} \cdot |f\rangle = \int d\lambda |a_\lambda\rangle \underbrace{\langle a_\lambda|f\rangle}_{=f(\lambda)} = \int d\lambda f(\lambda) |a_\lambda\rangle$$

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \langle a_\lambda|f\rangle = \langle a_\lambda|\mathbb{1}|f\rangle = \int d\lambda' \langle a_\lambda|a_{\lambda'}\rangle \langle a_{\lambda'}|f\rangle \\ &= \int d\lambda' \underbrace{\langle a_\lambda|a_{\lambda'}\rangle}_{\delta(\lambda-\lambda')} f(\lambda'). \end{aligned}$$

Also:

$$\langle a_\lambda|a_{\lambda'}\rangle = \delta(\lambda - \lambda').$$

Bemerkungen:

1. Im Diskreten haben wir bereits den Projektionsoperator, in einem durch die Basisvektoren $\{|n_i \rangle\}_{i \in I}$ (I abzählbare Indexmenge) aufgespannten Unterraum, kennengelernt, nämlich $\hat{P}_{\text{dis}} = \sum_{i \in I} |n_i \rangle \langle n_i|$. Im Kontinuierlichen lautet der Projektionsoperator auf die Zustände, deren Eigenwerte in der Menge Ω liegen $\hat{P} = \int_{\Omega} d\lambda |a_\lambda \rangle \langle a_\lambda|$. Bezeichnet Ω ein einzelnes Intervall $[\lambda_1, \lambda_2]$, so gilt:

$$\hat{P}(\lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda |a_\lambda \rangle \langle a_\lambda|,$$

Leicht rechnet man nach, dass $\hat{P}^2 = \hat{P}$:

$$\hat{P}^2 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda' |a_\lambda \rangle \underbrace{\langle a_\lambda | a_{\lambda'} \rangle}_{\delta(\lambda - \lambda')} \langle a_{\lambda'}| = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda |a_\lambda \rangle \langle a_\lambda| = \hat{P}$$

2. Die Mathematik behandelt die beiden Fälle (diskret und kontinuierlich) gleich:
Definition: Spektralschar

$$\begin{aligned} \hat{E}(a) &:= \sum_{a_n < a} |a_n \rangle \langle a_n| + \int_{\lambda < a} d\lambda |a_\lambda \rangle \langle a_\lambda| \\ \frac{d}{da} \hat{E}(a) &= |a \rangle \langle a| \end{aligned}$$

Eigenschaften:

- $\hat{E}(a)$ ist eine Schar von Projektoren
- $\hat{E}(a)\hat{E}(a + \epsilon) = \hat{E}(a + \epsilon)\hat{E}(a) = \hat{E}(a)$
- $\lim_{a \rightarrow -\infty} \hat{E}(a) = 0$
- $\lim_{a \rightarrow \infty} \hat{E}(a) = \mathbb{1}$
- $\hat{E}(a)$ ist linksstetig

Damit gilt für jeden normierten Zustand $|f \rangle$, dass die durch $E_f(a) := \langle f | \hat{E}(a) | f \rangle$ definierte Funktion für $a \rightarrow \infty$ gegen 1 konvergiert. Exemplarisch ist der Graph einer solchen Funktion in Abbildung 2.2 gezeigt.

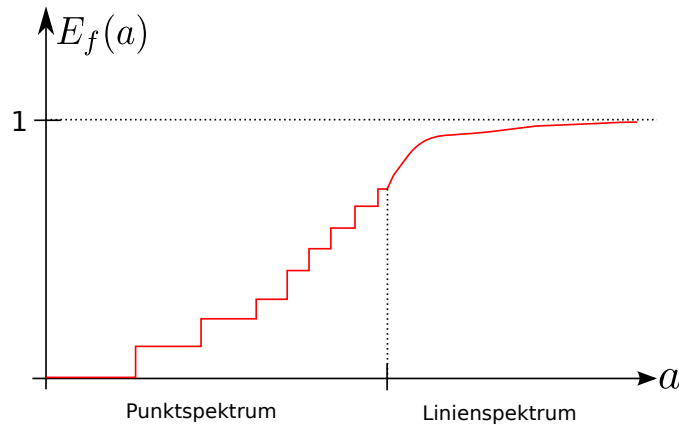


ABBILDUNG 2.2: Graphische Darstellung der Funktion $E_f(a) := \langle f | \hat{E}(a) | f \rangle$ für einen normierten Zustand $|f\rangle$

Spektralsatz:

$$\forall \hat{A} \text{ selbstadj. } \exists \hat{E}(a) \text{ mit } \hat{A} = \int a dE(a)$$

Um den Satz zu verstehen ist es hilfreich sich den Fall endlicher Dimension in Matrixdarstellung in der Linearen Algebra anzusehen. Im Wesentlichen formuliert er eine Diagonalisierbarkeitsaussage.

Satz

Existiert eine gemeinsame Eigenbasis $\{|\varphi_n\rangle\}$ zweier verschiedener Observablen \hat{A} und \hat{B} , so gilt für den Kommutator von \hat{A} und \hat{B} :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

Beweis: Es gelte also $\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$ und $\hat{B}|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle$

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\mathbb{1} = \sum_n (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| \\ &= \sum_n (a_n b_n - b_n a_n)|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 0 \end{aligned}$$

Ebenso gilt die, für die Physik wichtige, Umkehrung des Satzes.

Satz

Gilt für den Kommutator zweier Observablen \hat{A} und \hat{B} : $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, so existiert eine gemeinsame Eigenbasis $\{|\varphi_n\rangle\}$.

Beweis: Sei $\{|\phi_n\rangle\}$ eine Eigenbasis zu \hat{A} . Der Beweis wird nun in zwei Teilen durchgeführt, zuerst zeigen wir, dass Eigenzustände nicht entarteter Eigenwerte auch Eigenzustände zu \hat{B} sind. Anschließend wird gezeigt, dass es in Unterräumen zu entarteten Eigenwerten von \hat{A} eine Eigenbasis von \hat{B} aus Linearkombination der beteiligten Basiszustände von \hat{A} gibt.

1) Sei also a ein nicht entarteter Eigenwert von \hat{A} mit $\hat{A}|\phi\rangle = a|\phi\rangle$. Da \hat{A} und \hat{B} kommutieren gilt:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}|\phi\rangle &= \hat{B}\hat{A}|\phi\rangle \\ \hat{A}\hat{B}|\phi\rangle &= a\hat{B}|\phi\rangle \\ \hat{A}(\hat{B}|\phi\rangle) &= a(\hat{B}|\phi\rangle)\end{aligned}$$

Also ist offensichtlich auch $\hat{B}|\phi\rangle$ Eigenzustand von \hat{A} zum Eigenwert a . Da a aber nicht entartet ist, muss gelten

$$\begin{aligned}\hat{B}|\phi\rangle &\propto |\phi\rangle \\ \text{also } \hat{B}|\phi\rangle &= b|\phi\rangle\end{aligned}$$

2) Sei a k -fach entartet, also $\hat{A}|\phi_n\rangle = a|\phi_n\rangle$ für $n = 1\dots k$. Es gilt:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}|\phi_n\rangle &= \hat{B}\hat{A}|\phi_n\rangle \\ \hat{A}\hat{B}|\phi_n\rangle &= a\hat{B}|\phi_n\rangle\end{aligned}$$

Da $\hat{B}|\phi_n\rangle$ Eigenzustand von \hat{A} zum Eigenwert a ist, liegt $\hat{B}|\phi_n\rangle$ im k -dimensionalen Unterraum der $\{|\phi_n\rangle\}$, d.h. es gilt:

$$\hat{B}|\phi_n\rangle = \sum_{i=1}^k \alpha_{ik} |\phi_i\rangle \quad \forall n = 1\dots k$$

Wir haben es also mit einem k -dimensionalen Eigenwertproblem für die $\hat{B}|\phi_n\rangle$ zu tun, welches garantiert lösbar ist, da \hat{B} hermitesch ist. Als Fazit beider Sätze lässt sich also folgendes festhalten:

Für zwei Observablen \hat{A} und \hat{B} gilt:

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \Leftrightarrow \exists \text{ gemeinsame Eigenbasis } \{|\varphi_n\rangle\}} \quad (2.21)$$

2.21 lässt sich verallgemeinern zu: Paarweise vertauschbare Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ haben eine gemeinsame Eigenbasis (und umgekehrt).

Definition:

Ein System von vertauschbaren Observablen $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ heißt *vollständig*, wenn seine gemeinsame Eigenbasis eindeutig ist.

Definition:

Sei $U \subset \mathbb{C}$ und $g : U \rightarrow \mathbb{C}$ eine potenzreihenentwickelbare Funktion mit $g(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n$.

Wir definieren nun die Funktion g angewendet auf einen Operator \hat{A} komplett analog als $g(\hat{A}) := \sum_{n=0}^{\infty} c_n \hat{A}^n$.

Bildet $\{|a_n\rangle\}$ eine Eigenbasis von \hat{A} , also $\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$, so gilt:

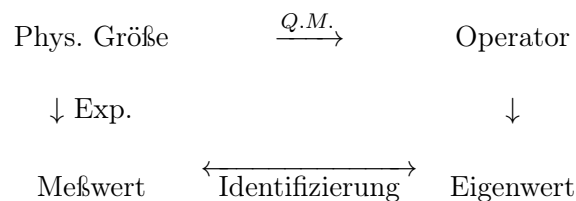
$$g(\hat{A}) = \sum_n g(a_n) |a_n\rangle\langle a_n|.$$

2.4 Deduktiver Aufbau der Quantenmechanik

Nach den bisherigen Betrachtungen sind wir jetzt in der Lage, die quantenmechanischen Grundregeln deduktiv zu formulieren:

- i Ein quantenmechanischer Bewegungszustand wird beschrieben durch einen Vektor im Hilbertraum $|\Psi(t)\rangle$, so dass zu jedem festen Zeitpunkt t_0 , $|\Psi(t_0)\rangle$ den Zustand charakterisiert. Dabei ist $\langle \varphi | \Psi(t) \rangle$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass der Zustand $|\Psi(t)\rangle$ zur Zeit t mit dem Zustand $|\varphi\rangle$ zusammenfällt (Überlapp) falls $|\Psi(t)\rangle$ und $|\varphi\rangle$ normiert sind.
- ii Physikalische Messgrößen sind Observablen, d.h. hermitesche Operatoren mit einem vollständigen Eigenvektorsystem, so dass die experimentellen Messwerte der physikalischen Größe die Eigenwerte der Observablen sind.

Bemerkung: Wenn wir eine physikalische Größe messen, so finden wir eine reelle Zahl a . Es muß dann erlaubt sein zu sagen, daß der entsprechende Operator in dem Zustand den Wert a annimmt. Von einem Operator kann man aber nur sagen, dass er einem Zahlenwert entspricht, von dem der Zustand ein Eigenzustand ist, a also Eigenwert. Der Verknüpfung der reellen Messwerte mit den Eigenwerten des Operators ist daher die einzig mögliche Schlußweise.



Die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger normierter Zustand $|\Psi\rangle$ den Eigenwert a_i repräsentiert, ist nach obiger Aussage gegeben durch:

$$w(a_i, \Psi) = |\langle a_i | \Psi \rangle|^2,$$

wobei $|a_i\rangle$ normierter Eigenzustand zum Eigenwert a_i ist. Falls $|a_i\rangle = |\Psi\rangle$ folgt: $w(a_i, \Psi) = 1$, d.h wir können sagen, dass eine Messung von der physikalischen Größe A mit Sicherheit den Wert a_i liefert.

Falls a_i gemessen wird und der Eigenwert a_i nicht entartet ist, befindet sich das System im Anschluß an diese Messung im Zustand $|a_i\rangle$. Ist a_i entartet, so ist das System gegeben durch die Projektion in den zu a_i gehörenden Unterraum (Normierung nicht vergessen).

Für den Erwartungswert einer Messung im normierten Zustand $|\Psi\rangle$ gilt:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A} \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i a_i |\langle a_i | \Psi(t) \rangle|^2 + \int d\lambda a_\lambda |\langle a_\lambda | \Psi(t) \rangle|^2\end{aligned}$$

Statistische Deutung:

Betrachtet man eine Gesamtheit vieler Systeme im gleichen Zustand und mittelt über die Messwerte in den einzelnen Systemen, so erhält man $\langle \hat{A} \rangle$. Mathematisch verbirgt sich dahinter nichts anderes als das (starke) Gesetz der großen Zahlen.

iii Fundamentale Vertauschungsrelationen:

Sei $\hat{\vec{r}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$ und $\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3)$, dann gilt $\forall i, j$:

$$\begin{aligned}[\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= 0 \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= 0 \\ [\hat{x}_i, \hat{p}_j] &= -\frac{\hbar}{i} \delta_{ij}\end{aligned}$$

Möchte man nun einen Operator $\hat{F}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ für eine physikalische Messgröße $F(\vec{r}, \vec{p})$ bestimmen, so muß dieser wegen der Hermitizitätsbedingung und obigen Kommutatoreigenschaften eventuell vorher noch symmetrisiert werden.

Der Operator einer physikalischen Messgröße kann explizit zeitabhängig sein, wie es z.B. der Hamiltonoperator im Falle eines zeitabhängigen Potentials $V(\vec{r}, t)$ ist.

Anmerkung: Es gibt typische quantenmechanische Größen, die kein klassisches Analogon haben, z.B. den Spin.

iv Die zeitliche Änderung eines Zustandes wird durch die Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (2.22)$$

mit dem Hamiltonoperator \hat{H} . Der Zustand $|\Psi(t)\rangle$ ist eindeutig für alle t festgelegt, wenn man den Zustand $|\Psi(t_0)\rangle$ zu einem Zeitpunkt $t_0 < t$ kennt.

Die bisher aufgeführten Gegebenheiten enthalten die quantenmechanischen Axiome oder sind direkte Folgerungen aus diesen. Möchte man das Minimalsystem an Axiomen kennenlernen, aus denen der "Rest" schlussgefolgert werden kann, so ist dies u.a. in Schwabl QM1 gut nachzulesen.

2.5 Allgemeine Unschärferelation

Wir betrachten den Mittelwert eines hermiteschen Operators \hat{A} in einem beliebigen normierten Zustand $|\varphi\rangle$:

$$\langle \hat{A} \rangle_\varphi = \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle$$

Damit gilt für $(\Delta A)_\varphi^2$:

$$(\Delta A)_\varphi^2 := \langle \varphi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\varphi)^2 | \varphi \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle_\varphi - \langle \hat{A} \rangle_\varphi^2$$

Es gilt $(\Delta A)_\varphi^2 \geq 0$. Gleichheit gilt nur, falls $|\varphi\rangle$ dem Unterraum eines einzigen Eigenwertes von \hat{A} entspringt. Betrachtet man nun zwei kommutierende Operatoren \hat{A} und \hat{B} , so wissen wir, dass eine gemeinsame Eigenbasis existiert. Für solche gemeinsamen Eigenzustände $|\varphi\rangle$ verschwindet nach obiger Betrachtung die Varianz von \hat{A} und \hat{B} , also $(\Delta A)_\varphi = (\Delta B)_\varphi = 0$. Dann sagen wir, A und B seien beide gleichzeitig scharf messbar und bezeichnen \hat{A} und \hat{B} als kompatible Operatoren.

Heisenbergsche Unschärferelation: Für zwei Observablen \hat{A} und \hat{B} und einen beliebigen normierten Zustand $|\varphi\rangle$ gilt:

$$\boxed{(\Delta A)_\varphi \cdot (\Delta B)_\varphi \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\varphi |} \quad (2.23)$$

Beweis:

Alle Erwartungswerte beziehen sich auf den Zustand $|\varphi\rangle$, wir lassen daher die Indizierung mit φ wegfallen.

Definiere $\hat{A}' := \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ und $\hat{B}' := \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$. Dann gilt:

$$(\Delta A)^2 = (\Delta A')^2 = \langle \hat{A}'^2 \rangle \quad (2.24)$$

$$(\Delta B)^2 = (\Delta B')^2 = \langle \hat{B}'^2 \rangle \quad (2.25)$$

Multiplizieren von 2.24 und 2.25 liefert:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &= \langle \hat{A}'^2 \rangle \langle \hat{B}'^2 \rangle \\ &= \langle \varphi | \hat{A}'^2 | \varphi \rangle \langle \varphi | \hat{B}'^2 | \varphi \rangle \\ &= \langle \hat{A}' \varphi | \hat{A}' \varphi \rangle \langle \hat{B}' \varphi | \hat{B}' \varphi \rangle \\ &\geq | \langle \hat{A}' \varphi | \hat{B}' \varphi \rangle |^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Dabei haben wir in der letzten Umformung von 2.26 die Schwarzsche Ungleichung (nicht verwandt oder verschwägert mit dem Autor dieses Skripts) verwendet. Weiter gilt:

$$\langle \hat{A}' \varphi | \hat{B}' \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A}' \hat{B}' \varphi \rangle = \underbrace{\langle \varphi | \frac{\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}'}{2} \varphi \rangle}_{=: \alpha, \alpha \in \mathbb{R}} + \underbrace{\langle \varphi | \frac{\hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}'}{2} \varphi \rangle}_{=: i\beta, \beta \in \mathbb{R}} \quad (2.27)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite ist reell, da der Operator im Skalarprodukt symmetrisch bezüglich beider hermitescher Operatoren \hat{A}' und \hat{B}' ist und damit selbst hermitesch ist. Dementsprechend ist der zweite Summand rein imaginär, da der beteiligte Operator antihermitesch ist. Damit folgt:

$$\begin{aligned}
 |\langle \hat{A}'\varphi | \hat{B}'\varphi \rangle|^2 &= \alpha^2 + \beta^2 \\
 \Rightarrow |\langle \hat{A}'\varphi | \hat{B}'\varphi \rangle|^2 &\geq \beta^2 = |\langle \varphi | \frac{\hat{A}'\hat{B}' - \hat{B}'\hat{A}'}{2} \varphi \rangle|^2 \\
 \Leftrightarrow |\langle \hat{A}'\varphi | \hat{B}'\varphi \rangle|^2 &\geq |\langle \varphi | \frac{1}{2} [\hat{A}', \hat{B}'] | \varphi \rangle|^2 = |\langle \varphi | \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] | \varphi \rangle|^2 \\
 \Leftrightarrow |\langle \hat{A}'\varphi | \hat{B}'\varphi \rangle|^2 &\geq |\frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

Verwenden von 2.28 in 2.26 liefert

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq |\frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2,$$

woraus die Behauptung direkt folgt.

Damit das Gleichheitszeichen in der Unschärferelation gilt, muß gelten:

1. $\hat{A}'|\varphi\rangle = c\hat{B}'|\varphi\rangle$ (wegen “=” in Schwarzscher Ungleichung)
2. $0 = \alpha = \langle \varphi | \frac{\hat{A}'\hat{B}' + \hat{B}'\hat{A}'}{2} | \varphi \rangle \stackrel{!}{=} (c^* + c) \langle \varphi | \hat{B}'^2 | \varphi \rangle$

Speziell für den Orts- und den Impulsoperator erhält man die bekannte Unschärferelation

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{2.29}$$

Anmerkung:

Die Energie-Zeit-Unschärferelation hat einen anderen Ursprung, auf den an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden soll. In der im Rahmen dieser Vorlesung betrachteten Quantenmechanik ist die Zeit lediglich ein Parameter und keine Observable.

2.6 Schrödingerbild und Heisenbergbild

Im Falle eines nicht explizit zeitabhängigen Hamiltonoperators \hat{H} , also $\frac{\partial}{\partial t} \hat{H} = 0$ können wir das durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$$

gegebene Anfangswertproblem zum Zeitpunkt t_0 formal lösen durch

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} |\Psi(t_0)\rangle \tag{2.30}$$

Der Operator $\hat{U}(t, t_0) := e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$ heißt dabei *Evolutionsoperator* oder *Zeitentwicklungsoperator*. Leicht rechnet man nach, dass \hat{U} unitär ist, da $\hat{U}^\dagger = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} = \hat{U}^{-1}$. Daraus folgt u.a. ,wie in vorherigen Kapiteln gezeigt, die Normerhaltung

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t_0) | \Psi(t_0) \rangle \quad \forall t$$

Alle unsere bisherigen Betrachtungen fanden im sogenannten *Schrödingerbild* statt, d.h. die Lösungszustände der Schrödingergleichung waren explizit zeitabhängig und die Operatoren (zeitabhängige Potentiale ausgenommen) waren zeitunabhängig. Nun wollen wir mittels obiger unitären Transformation \hat{U} einen Darstellungswechsel in das sogenannte *Heisenbergbild* durchführen. Dabei indizieren wir Zustände und Operatoren mit "H" und "S" für Heisenberg-bzw. Schrödingerbild und wollen o.B.d.A. $t_0 = 0$ wählen.

$$|\Psi_H\rangle := e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi_S(t)\rangle \stackrel{2.30}{=} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\Psi_S(0)\rangle = |\Psi_S(0)\rangle, \text{ also:}$$

$$\boxed{|\Psi_H\rangle = |\Psi_S(0)\rangle} \quad (2.31)$$

Man erkennt, dass der Zustand im Heisenbergbild seine Zeitabhängigkeit verliert und dem Zustand im Schrödingerbild zum Zeitpunkt $t=0$ entspricht. Nach obiger Definition gilt für die Transformation eines Operators \hat{A} :

$$\boxed{\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}}, \quad (2.32)$$

Definition:

Ein im Schrödingerbild zeitunabhängiger Operator \hat{B}_S , welcher mit dem zeitunabhängigen Hamiltonoperator kommutiert, also $[\hat{H}, \hat{B}_S] = 0$, wird *Bewegungskonstante* genannt, da er invariant unter dieser Transformation ist:

$$\hat{B}_H(t) = \hat{U}^\dagger \hat{B}_S \hat{U} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{B}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{B}_S e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{B}_S \quad (2.33)$$

Insbesondere folgt daraus, dass der Hamiltonoperator in beiden Darstellungen gleich aussieht, also $\hat{H}_H = \hat{H}_S$, daher wird und wurde an dieser Stelle auf eine Indizierung verzichtet.

Beide Darstellungen sind selbstverständlich völlig äquivalent, da sie durch eine unitäre Transformation ineinander überführbar sind. Diese Äquivalenz kommt unter anderem bei der Darstellungsinvarianz von Matrixelementen eines beliebigen Operators \hat{A} zum Ausdruck, d.h.:

$$\langle \Psi_S(t) | \hat{A}_S | \Psi_S(t) \rangle = \langle \Psi_S(0) | \hat{U}^{-1} \hat{A}_S \hat{U} | \Psi_S(0) \rangle = \langle \Psi_H | \hat{A}_H | \Psi_H \rangle \quad (2.34)$$

An dieser Stelle mag die Frage nach der Sinnhaftigkeit dieser zweiten Darstellung aufkommen, da sie doch äquivalent zum Schrödingerbild ist. Mathematisch gesehen handelt es sich bei einer unitären Transformation um einen Basiswechsel. So ist auch die Heisenbergdarstellung "nur" ein Basiswechsel. Wie bei jedem anderen Basiswechsel auch besteht also die Rechtfertigung darin, das konkrete Problem durch geeignete Basiswahl evt. zu

vereinfachen (vgl. Wechselwirkungsbild später).

Für Operatoren im Heisenbergbild gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] + \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \right)_H \quad (2.35)$$

Der Beweis funktioniert "straight-forward": Einsetzen von \hat{A}_H und dann Produktregel (vgl. Aufgabe 28).

Abschließend wollen wir noch eine Bewegungsgleichung für den Erwartungswert eines Operators \hat{A} darstellen. Es gilt nach 2.34:

$$\langle \hat{A}_S \rangle_{\Psi_S(t)} = \langle \hat{A}_H \rangle_{\Psi_H}$$

Diesen Erwartungswert wollen wir kurz mit $\langle \hat{A} \rangle$ bezeichnen. Dann gilt unter Verwendung von 2.35:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_H | [\hat{H}, \hat{A}_H] | \Psi_H \rangle + \langle \Psi_H | \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \right)_H | \Psi_H \rangle$$

bzw.

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_H | [\hat{H}, \hat{A}_H] | \Psi_H \rangle$$

für im Schrödingerbild zeitunabhängige Operatoren \hat{A} .

2.7 Gemisch-Quantenstatistik

Bisher haben wir ein quantenmechanisches System immer durch einen einzigen Zustand $|\Psi(t)\rangle$ charakterisiert. In diesem Fall spricht man von einem *reinen Fall* oder einer *reinen Gesamtheit*. Oft ist ein Zustand allerdings nur unvollständig bekannt. Dann sind wir auf statistische Aussagen angewiesen. Dabei ist es wichtig zu verstehen, dass dies nicht nur in quantenmechanischen Systemen auftreten kann. Wohl das bekannteste Beispiel der klassischen Physik ist die Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung. Sie stellt eine Geschwindigkeitsdichte für die Geschwindigkeitsmessung eines Teilchens der Masse m bei der Temperatur T dar. Analog dazu definieren wir für den Begriff des Gemischs im quantenmechanischen Fall:

Definition: Wird ein System nicht durch einen einzigen Zustand $|\Psi\rangle$ beschrieben, sondern von mehreren Zuständen $|\Psi_\nu\rangle$ gewichtet mit einer Wahrscheinlichkeit w_ν , so sprechen wir von einem *Gemisch*. Für die Zähldichte w_ν gilt:

$$\sum_{\nu} w_\nu = 1, \quad 0 \leq w_\nu \leq 1 \quad (2.36)$$

O.B.d.A wollen wir annehmen, dass die $|\Psi_\nu\rangle$ eine Basis bilden. Für den Mittelwert einer Observable \hat{A} gilt dann offensichtlich:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{Gemisch}} = \sum_{\nu} w_{\nu} \langle \Psi_{\nu} | \hat{A} | \Psi_{\nu} \rangle$$

Definition:

Sei w_{ν} die Wahrscheinlichkeit im Basiszustand $|\Psi_{\nu}\rangle$ anzutreffen. Dann definieren wir den *Dichteoperator* (auch statistischer Operator) durch:

$$\hat{W} := \sum_{\nu} w_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle \langle \Psi_{\nu}| \quad (2.37)$$

\hat{W} ist hermitesch, da $w_{\nu} \in \mathbb{R}$ und $|\Psi_{\nu}\rangle \langle \Psi_{\nu}|$ hermitesch. Außerdem ist \hat{W} positiv definit, da $w_{\nu} \geq 0$. Damit lässt sich obiger Erwartungswert schreiben, als

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_{\text{Gemisch}} &= Sp(\hat{W}\hat{A}) = Sp(\hat{A}\hat{W}) = \\ &= \sum_{\nu'} \langle \Psi_{\nu'} | \hat{W}\hat{A} | \Psi_{\nu'} \rangle = \sum_{\nu', \nu} w_{\nu} \underbrace{\langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle}_{\delta_{\nu', \nu}} \langle \Psi_{\nu} | \hat{A} | \Psi_{\nu'} \rangle \\ &= \sum_{\nu} w_{\nu} \langle \Psi_{\nu} | \hat{A} | \Psi_{\nu} \rangle \end{aligned}$$

Anmerkung: In der statistischen Mechanik (Thermodynamik) haben wir im Gleichgewicht ein Gemisch mit

$$\hat{W} := \sum_n w_n |E_n\rangle \langle E_n| = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} |E_n\rangle \langle E_n|$$

sowie $\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ und $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Leicht rechnet man nach, dass sich der Dichteoperator in diesem Fall schreiben lässt als:

$$\boxed{\hat{W} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Sp(e^{-\beta \hat{H}})}} \quad (2.38)$$

Für $T \rightarrow 0$ erhalten wir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \hat{W} = \lim_{T \rightarrow 0} \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} |E_n\rangle \langle E_n| = |E_0\rangle \langle E_0|,$$

$$\text{also } \lim_{T \rightarrow 0} w(E_n) = \begin{cases} 0 & n \neq 0 \\ 1 & n = 0 \end{cases} .$$

2.8 Energiedarstellung, Ortsdarstellung, Impulsdarstellung

1. Energiedarstellung:

Sei $\{|E_n\rangle\}$ eine VONB aus Eigenvektoren von \hat{H} , also $\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$ und $\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = \mathbb{1}$. Dann gilt: $|\Psi(t)\rangle = \sum_n |E_n\rangle\langle E_n|\Psi(t)\rangle$ und die Schrödingergleichung bekommt die Form:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle E_n|\Psi(t)\rangle = \langle E_n|\hat{H}|\Psi(t)\rangle = E_n \langle E_n|\Psi(t)\rangle$$

woraus die formale Lösung

$$\langle E_n|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \langle E_n|\Psi(0)\rangle$$

folgt.

2. Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \hat{x}|x\rangle &= x|x\rangle, \quad -\infty < x < +\infty, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle\langle x| = \mathbb{1} \\ \langle x'|x\rangle &= \delta(x-x') \text{ mit } \hat{x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |x\rangle\langle x| \\ |\Psi(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \underbrace{\langle x|\Psi(t)\rangle}_{\Psi(x,t)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x,t) |x\rangle \end{aligned}$$

3. Impulsdarstellung:

$$\begin{aligned} \hat{p}|p\rangle &= p|p\rangle, \quad -\infty < p < +\infty, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle\langle p| = \mathbb{1} \\ \langle p'|p\rangle &= \delta(p-p') \text{ mit } \hat{p} = \int_{-\infty}^{\infty} dp p |p\rangle\langle p| \\ |\Psi(t)\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \underbrace{\langle p|\Psi(t)\rangle}_{\Psi(p,t)} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \Psi(p,t) |p\rangle \end{aligned}$$

Insbesondere erhält man $|p\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle\langle x|p\rangle$ mit der Fouriertransformierten $\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} = \Psi_p(x)$

Des Weiteren berechnet man:

•

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|x'\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|\hat{p}|p\rangle\langle p|x'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp p \langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp p e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}p(x-x')} \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \end{aligned}$$

•

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{p}|\Psi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle x|\hat{p}|x' \rangle \langle x'|\Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \delta(x-x') \Psi(x') \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x) \end{aligned}$$

•

$$\langle x|\hat{x}|\Psi \rangle = x \langle x|\Psi \rangle = x\Psi(x)$$

•

$$\langle x|\hat{F}(\hat{p}, \hat{x})|\Psi \rangle = F\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Psi(x)$$

Speziell für den Hamiltonoperator erhält man:

$$\langle x|\hat{H}(\hat{p}, \hat{x})|\Psi \rangle = H\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \Psi(x) \stackrel{SG}{=} \langle x|\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}|\Psi \rangle$$

Die Fähigkeit solche Erwartungswerte zu berechnen ist für den Quantenmechaniker absolut notwendig, da Skalarprodukte, wie wir sie in obiger Aufzählung exemplarisch betrachtet haben, sehr häufig vorkommen. (KLAUSUR!) Selbstverständlich lassen sich die Aussagen dieses Abschnitts auch in 3 Dimensionen verallgemeinern.

3 Symmetrien-Drehimpuls-Zentralsymmetrische Probleme

3.1 Symmetrietransformationen

Der Bewegungszustand eines quantenmechanischen Systems wird beschrieben durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$$

Alle Operatoren \hat{F} für die gilt $[\hat{F}, \hat{H}] = 0$ nennen wir *Bewegungskonstanten* oder *Erhaltungsgrößen*. Diese hängen mit den Symmetrien des Problems zusammen. Dabei heißt ein Problem symmetrisch bezüglich einer Transformation, wenn diese Transformation an den dynamischen Gegebenheiten, d.h. an den Kräften bzw. dem Potential (und damit dem Hamiltonoperator) nichts ändert. Im Folgenden betrachten wir Transformationen, die stetig von einem oder mehreren Parametern abhängen.

Beispiele:

- Translationen (3 Verschiebungsparameter: Koordinaten des Translationsvektors)
- Drehungen (3 Parameter: z.B. Eulersche Winkel)

Solche Transformationen entsprechen einem Darstellungswechsel, also einer Basistransformation, welche durch einen unitären Operator \hat{U} vermittelt wird, so dass

$$\begin{aligned} |\Psi'\rangle &= \hat{U} |\Psi\rangle \\ \hat{A}' &= \hat{U} \hat{A} \hat{U}^{-1} \end{aligned}$$

Wie bereits an mehreren Stellen zuvor erwähnt ändert sich die Physik davon nicht:

$$\begin{aligned} \langle \varphi' | \hat{A}' | \Psi' \rangle &= \langle \varphi' | \hat{U}^{-1} \hat{U} \hat{A} \hat{U}^{-1} \hat{U} | \Psi' \rangle \\ &= \langle \varphi | \hat{A} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

Wir möchten an dieser Stelle o.B.d.A. folgende Konvention für die stetige Transformation $\hat{U}(\alpha)$ festlegen:

$$\hat{U}(0) = \mathbb{1}.$$

Beispiel:

In den Übungen haben wir bereits den Translationsoperator $\hat{U}(\vec{\alpha}) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z)}$ kennengelernt. Stellt man die Exponentialfunktion als Reihe dar, so erkennt man, dass gerade eine mehrdimensionale Taylorentwicklung entsteht, man erhält:

$$\hat{U}\Psi(x) = \Psi(x - a) \tag{3.1}$$

Jetzt wollen wir allgemeine unitäre Operatoren der Form $\hat{U}(\alpha) = e^{-i\alpha\hat{F}}$ betrachten. Damit \hat{U} unitär ist, muß \hat{F} hermitesch sein. Für eine infinitesimale Transformation $\alpha \rightarrow 0$ gilt:

$$\hat{U}(\alpha) = \mathbb{1} - i\alpha\hat{F} + \mathcal{O}(\alpha^2)$$

\hat{F} heißt *Generator* der Transformation \hat{U} . Für die Änderung eines Operators gilt in linearer Ordnung:

$$\begin{aligned} \hat{A}' &= \hat{U}\hat{A}\hat{U}^{-1} = (\mathbb{1} - i\alpha\hat{F})\hat{A}(\mathbb{1} + i\alpha\hat{F}) + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &= \hat{A} - i\alpha [\hat{F}, \hat{A}] + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ \Rightarrow \hat{A}' &= \hat{A}, \text{ falls } [\hat{F}, \hat{A}] = 0 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Definition:

Eine Transformation \hat{U} heißt *Symmetrietransformation*, falls $\hat{H} = \hat{H}'$, d.h. wenn \hat{H} invariant unter \hat{U} ist.

Einsetzen in 3.2 liefert:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}' &= \hat{H} - i\alpha [\hat{F}, \hat{H}] + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &\Rightarrow [\hat{F}, \hat{H}] = 0 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Aus der Invarianz des Hamiltonoperators folgt also, dass es einen hermiteschen Operator \hat{F} gibt, der mit \hat{H} kommutiert. Ähnliches haben wir auch in der klassischen Mechanik im Noethertheorem kennengelernt.

Obige Aussage wollen wir uns am Beispiel des freien Teilchens verdeutlichen. Der Hamiltonoperator lautet:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

Für die Gruppe der in 3.1 betrachteten Translationsoperatoren $\hat{U}(\vec{\alpha}) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z)}$ gilt in diesem Fall offensichtlich:

$$\hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1} = \hat{H}' = \hat{H}, \text{ da } \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z \text{ untereinander kommutieren} \tag{3.4}$$

Daher folgt, dass $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ Erhaltungsgrößen sind

3.2 Rotationsinvarianz (Drehungen); Vektoroperatoren

Gegeben sei ein zentralsymmetrischer Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}), \quad r = |\vec{r}|$$

Dieses Problem ist invariant gegenüber Drehungen um eine beliebige Achse, da auch der Laplaceoperator diese Drehinvarianz besitzt. Drehungen um den Richtungsvektor $\vec{\alpha}$ mit dem Winkel $\alpha = |\vec{\alpha}|$ sollen durch den unitären Operator

$$\hat{D}(\vec{\alpha}) = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \hat{L}} \quad (3.5)$$

durchgeführt werden.

Behauptung: \hat{L} ist der Drehimpulsoperator $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ bzw. $\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$

Beweis:

O.B.d.A wollen wir $\vec{\alpha}$ in z-Richtung legen. Wir erhalten für \hat{L}_z in Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{in sphärischen Koordinaten}) \end{aligned}$$

Damit gilt:

$$\begin{aligned} \hat{D}(\vec{\alpha}) &= e^{\alpha \frac{\partial}{\partial \varphi}} \\ \Rightarrow \hat{D}(\vec{\alpha}) \Psi(r, \vartheta, \varphi) &= e^{\alpha \frac{\partial}{\partial \varphi}} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \varphi^n} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi + \alpha) \end{aligned}$$

Damit ist die Behauptung gezeigt.

$$\begin{aligned} \text{Drehungen: } |\Psi\rangle &\rightarrow |\Psi'\rangle = \hat{D}(\vec{\alpha}) |\Psi\rangle \\ \hat{A} &\rightarrow \hat{A}' = \hat{D}(\vec{\alpha}) \hat{A} \hat{D}(\vec{\alpha})^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Infinitesimale Trafo: } \hat{D}(\vec{\alpha}) &= \mathbb{1} + \frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \hat{L} + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ \hat{A} \rightarrow \hat{A}' &= \hat{A} + \frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot [\hat{L}, \hat{A}] + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &= \hat{A} + \frac{i}{\hbar} \alpha_j [\hat{L}_j, \hat{A}] + \mathcal{O}(\alpha^2) \quad \text{mit Summenkon.} \quad (3.6) \end{aligned}$$

Infinitesimale Drehung von Vektoren im \mathbb{R}^3 :

$$\vec{a} \rightarrow \vec{a}' = \vec{a} + \vec{\alpha} \times \vec{a} + \mathcal{O}(\alpha^2)$$

Ein Skalar bleibt unverändert, z.B. $\vec{a}'^2 = \vec{a}^2$, $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a}' \cdot \vec{b}'$, etc.

Zugehörige Operatoren, die invariant unter beliebigen Drehungen sind, heißen in der Quantenmechanik *Skalaroperatoren*, z.B.: \hat{r}^2 , \hat{p}^2 , \hat{L}^2 , Wesentlich für die Invarianz ist der Kommutator in 3.6. Verschwindet er, so handelt es sich um einen Skalaroperator. Ein Vektor der klassischen Mechanik wird in der Quantenmechanik zu einem sogenannten *Vektoroperator*, z.B. $\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}}$, $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}}$, $\vec{L} \rightarrow \hat{\vec{L}}$. In der nachfolgenden Aufzählung sollen diese Transformationseigenschaften nochmals explizit genannt werden.

- Skalaroperator:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{klassisch} & a & \xrightarrow{\text{inf. Drehung}} & a' = a \\
 & \downarrow & & \downarrow \\
 \text{QM:} & \hat{A} & \xrightarrow{\text{inf. Drehung}} & \hat{A}' = \hat{A} + \underbrace{\frac{i}{\hbar} \alpha_j [\hat{L}_j, \hat{A}]}_{=0} = \hat{A}
 \end{array}$$

- Vektoroperator:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{klassisch} & a_i & \xrightarrow{\text{inf. Drehung}} & a'_i = a_i + (\vec{\alpha} \times \vec{a})_i = a_i + \varepsilon_{ijk} \alpha_j a_k \\
 & \downarrow & & \downarrow \\
 \text{QM:} & \hat{A}_i & \xrightarrow{\text{inf. Drehung}} & \hat{A}'_i = \hat{A}_i + \varepsilon_{ijk} \alpha_j \hat{A}_k = \hat{A}_i + \frac{i}{\hbar} \alpha_j [\hat{L}_j, \hat{A}_i]
 \end{array}$$

Ein Vergleich liefert: $\frac{i}{\hbar} \alpha_j [\hat{L}_j, \hat{A}_i] = \varepsilon_{ijk} \alpha_j \hat{A}_k$. Diese Aussage gilt für beliebige $\vec{\alpha}$, daher muss obige Gleichheit nicht nur für die Summe, sondern bereits Summandenweise gelten, d.h.

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{A}_k} \tag{3.7}$$

Dies ist die allgemeine Vertauschungsregel für Drehimpuls und Vektoroperatoren. Im folgenden werden besonders wichtige Kommutatorregeln für den Drehimpuls nochmals explizit formuliert:

- $[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{x}_k$
- $[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k$
- $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$

- $[\hat{L}_i, \hat{p}^2] = [\hat{L}_i, \hat{L}^2] = [\hat{L}_i, \hat{r}^2] = [\hat{L}_i, \hat{p}\hat{r}] = 0$
- $[\hat{L}_i, \hat{H}] = 0$, falls \hat{H} zentralsymmetrisch
- $[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$, falls \hat{H} zentralsymmetrisch
- $[\hat{L}^2, \hat{r}^2] = [\hat{L}^2, \hat{p}^2] = 0$

In zentralsymmetrischen Problemen bilden die Operatoren \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z ein vollständiges Observablensystem, d.h. es existiert eine eindeutige gemeinsame Eigenbasis.

3.3 Drehimpuls, Eigenwerte, Eigenzustände

Definition:

Ein Vektoroperator \hat{J} mit den Vertauschungsrelationen $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$ heißt *Drehimpulsoperator*.

Wir fordern nicht speziell $\hat{J} = \hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$. Dieser Operator beschreibt uns nur den Bahndrehimpuls. An späterer Stelle werden wir noch einen weiteren Drehimpuls (Spin) kennenlernen.

Im Folgenden wollen wir $\hbar = 1$ setzen, d.h. es gilt: $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$.

Man rechnet nach, dass $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, daher existiert nach 2.21 eine gemeinsame Eigenbasis von \hat{J}^2 und \hat{J}_z , woraus die Existenz eines Orthonormalsystems $\{|j, m\rangle\}$ mit

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)|j, m\rangle \quad j \geq 0 \quad (3.8)$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = m|j, m\rangle \quad (3.9)$$

folgt. Die Wahl von \hat{J}_z ist dabei rein willkürlich (da \hat{J}^2 auch mit jeder anderen Komponente vertauschen würde), hat sich aber konventionell durchgesetzt. Außerdem erscheint die besondere Form der Eigenwertgleichungen 3.8 und 3.9 an dieser Stelle noch nicht einsichtig. Allerdings ist es wichtig, zu erkennen, dass diese Ansätze die Allgemeinheit nicht einschränken. Die Eigenwerte von \hat{J}^2 sind auf jeden Fall nicht negativ und die Abbildung $\mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{R}_0^+ : j \mapsto j(j+1)$ ist bijektiv. Daher hat 3.8 noch allgemeinen Charakter. Analoge Argumentation gilt für 3.9. Nun wollen wir zwei weitere Operatoren definieren, deren Bedeutung im Folgenden klarer wird.

Definition:

$$\boxed{\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y}$$

Für diese Operatoren rechnet man folgende Eigenschaften nach:

1. $\hat{J}_+ = \hat{J}_-^\dagger$
2. $[\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0$
3. $[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] = \pm \hat{J}_{\pm}$
4. $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_z$
5. $\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hat{J}_z$
6. $\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hat{J}_z$

Jetzt wollen wir uns die Wirkung von \hat{J}_{\pm} auf die Zustände $|j, m\rangle$ etwas näher ansehen, um Aussagen über die Quantenzahlen j und m machen zu können. Wir betrachten:

$$\begin{aligned} 0 \leq \|\hat{J}_+ |j, m\rangle\|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle \stackrel{(5)}{=} [j(j+1) - m^2 - m] \langle j, m | j, m\rangle \\ &= (j-m)(j+m+1) \\ \text{also: } 0 &\leq (j-m)(j+m+1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Desweiteren gilt:

$$\begin{aligned} 0 \leq \|\hat{J}_- |j, m\rangle\|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_+ \hat{J}_- |j, m\rangle \stackrel{(6)}{=} [j(j+1) - m^2 + m] \langle j, m | j, m\rangle \\ &= (j+m)(j-m+1) \\ \text{also: } 0 &\leq (j+m)(j-m+1) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Aus den Ungleichungen 3.10 und 3.11 folgt:

$$\boxed{-j \leq m \leq j} \quad (3.12)$$

Jetzt wissen wir schon, in welchem Bereich die Quantenzahlen m überhaupt liegen dürfen. Nachfolgende Betrachtung soll uns Aufschluss über ihre Abstände liefern.

$$\hat{J}^2(\hat{J}_{\pm})|j, m\rangle \stackrel{(2)}{=} j(j+1)\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle \quad (3.13)$$

$$\hat{J}_z(\hat{J}_{\pm})|j, m\rangle \stackrel{(3)}{=} \hat{J}_{\pm}(\hat{J}_z \pm 1)|j, m\rangle = (m \pm 1)\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle \quad (3.14)$$

3.13 und 3.14 sind Eigenwertgleichungen für die Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z zu den Eigenwerten $j(j+1)$ und $m+1$. \hat{J}_+ könnte man demnach als ‘‘Aufsteiger’’ und \hat{J}_- als ‘‘Absteiger’’ für \hat{J}_z ansehen. Wegen 3.12 gelten dann für $m = \pm j$ folgende Relationen:

$$\hat{J}_+ |j, j\rangle = 0 \quad (3.15)$$

$$\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0 \quad (3.16)$$

Man muß also beim Aufsteigen von einem beliebigem Zustand $|j, m\rangle$ mit $m=j$ treffen. Umgekehrt muß beim Absteigen $m = -j$ getroffen werden. d.h.:

$$\boxed{2j \in \mathbb{N}, m = -j, -j+1, \dots, j-1, j} \quad (3.17)$$

Wollen wir nun wieder \hbar einführen und kurz zusammenfassen:

Die Eigenwerte von \hat{J}^2 lauten $j(j+1)\hbar^2$ mit $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Die Eigenwerte von \hat{J}_z lauten $\hbar m$ mit $m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$. Es gibt also $(2j+1)$ Eigenwerte von \hat{J}_z zu festem j .

Beispiel:

- $j = 0 \Rightarrow m = 0$
- $j = \frac{1}{2} \Rightarrow m = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
- $j = 1 \Rightarrow m = -1, 0, 1$

Erwartungswerte:

•

$$\langle \hat{J}_x \rangle_{j,m} = \langle j, m | \hat{J}_x | j, m \rangle = \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | j, m \rangle = 0$$

•

$$\langle \hat{J}_y \rangle_{j,m} = 0 \text{ (analog)}$$

•

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_x^2 \rangle_{j,m} &= \frac{1}{4} \langle j, m | \hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 + \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle \\ &= \frac{1}{4} \langle j, m | \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \\ &= \frac{1}{2} (j(j+1) - m^2) \hbar^2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Aus $\{|j, m\rangle\}$ gewinnt man alle irreduziblen Darstellungen der $SO(3)$.

Beispiele:

- $j = 0$: triviale Darstellung: $\hat{J} = 0$

- $j = \frac{1}{2}$: $\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$, $\hat{J}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{J}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Dies können wir umschreiben zu $\hat{\vec{J}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, mit

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Die Matrizen σ_i werden Paulimatrizen genannt.

- $j = 1$: $\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$, $\hat{J}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$, $\hat{J}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$

Alle linearen Darstellungen der Drehgruppe $\left\{ \hat{D}(\vec{\alpha}) = e^{i\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{J}}} \right\}$ setzen sich aus irreduziblen Darstellungen zusammen:

$$\hat{J}_i = \begin{pmatrix} \boxed{J_1} & & & \\ & \boxed{J_2} & & \\ & & \boxed{J_3} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \hat{D}(\vec{\alpha}) = \begin{pmatrix} \boxed{D_1} & & & \\ & \boxed{D_2} & & \\ & & \boxed{D_3} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Bahndrehimpuls:

$$\hat{\vec{J}}_{\text{Bahn}} = \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}, \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

in Kugelkoordinaten mit z als Polarachse. Aus

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$$

folgt mit obiger Darstellung von \hat{L}_z :

$$\begin{aligned} \hbar m \underbrace{\langle \vec{r} | l, m \rangle}_{\tilde{F}_{l,m}(\vec{r})} &= \langle \vec{r} | \hat{L}_z | l, m \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \langle \vec{r} | l, m \rangle \\ &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \varphi} \tilde{F}_{l,m}(r, \theta, \varphi) = im \tilde{F}_{l,m}(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$\text{Lösung: } \tilde{F}_{l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} F_{l,m}(r, \theta) \quad (3.22)$$

Eindeutigkeit: $e^{2\pi im} \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow m$ ganzzahlig, d.h. $l = 0, 1, 2, \dots$

Für den Bahndrehimpuls kommen nur die ganzzahligen l -Werte in Frage:

- $l = 0 \rightarrow$ s-Zustände
- $l = 1 \rightarrow$ p-Zustände
- $l = 2 \rightarrow$ d-Zustände

Die halbzahligen j -Werte hängen mit dem Spin zusammen.

3.4 Ortsdarstellung der Bahndrehimpulszustände, Kugelfunktionen

Wir werden zeigen, dass gilt:

$$\langle \vec{r} | l, m \rangle = f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Die Funktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ werden dabei als Kugelflächenfunktionen bezeichnet.

Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle l, m | l, m \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \langle l, m | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | l, m \rangle \\ &= \underbrace{\int_0^\infty dr r^2 |f_l(r)|^2}_{=1} \cdot \underbrace{\int d\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2}_{=1} \quad \text{mit } d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Im vorherigen Abschnitt haben wir bereits gesehen, dass ebenso gilt: $\langle \vec{r} | l, m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} F_{l,m}(r, \theta)$. Nun wollen wir Folgendes betrachten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} \langle \vec{r} | \hat{J}_\pm | l, m \rangle &= \frac{1}{\hbar} \langle \vec{r} | \hat{J}_x \pm \hat{J}_y | l, m \rangle = \dots \\ &= e^{\pm i\varphi} \left\{ \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\} \langle \vec{r} | l, m \rangle \\ &\stackrel{3.22}{=} \frac{e^{\pm i(m\pm 1)\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \pm \frac{\partial}{\partial \theta} - m \cot(\theta) \right\} F_{l,m}(r, \theta) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Der wesentliche Teil obiger Rechnung besteht in der Herleitung der Ortsdarstellung von \hat{L}_\pm bzw. von \hat{L}_x und \hat{L}_y in Kugelkoordinaten. Diese Herleitung sollte aus Übungsgründen mal durchgeführt werden.

Nun gilt für $l = m$: $\hat{J}_+ | l, l \rangle = 0$, daraus folgt mit 3.23

$$0 = \langle \vec{r} | \hat{J}_+ | l, l \rangle = \left\{ \pm \frac{\partial}{\partial \theta} - m \cot(\theta) \right\} F_{l,l}(r, \theta) \quad (3.24)$$

Die Lösung von 3.24 ist gegeben durch:

$$F_{l,l}(r, \theta) = \underbrace{\frac{(-1)^l}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}}}_{:=\alpha_l \text{ Normierung}} \sin^l(\theta) f_l(r) \quad (3.25)$$

Weiterhin gilt, dass:

$$|l, m \rangle = \alpha_{lm} (\hat{J}_-)^{l-m} |l, l \rangle$$

Also:

$$\begin{aligned} \langle \bar{r} | l, m \rangle &= \alpha_{lm} \langle \bar{r} | (\hat{J}_-)^{l-m} |l, l \rangle \\ &= \alpha_{lm} \left\{ e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\}^{l-m} \langle \bar{r} | l, l \rangle \\ &= \alpha_{lm} \left\{ e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\}^{l-m} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi} F_{l,l}(r, \theta) \\ &= \alpha_{lm} \left\{ e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\}^{l-m} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi} \alpha_l \sin^l(\theta) f_l(r) \\ &= f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Um den Überblick nicht zu verlieren, ist vielleicht ein kurzes Resümee hilfreich:
In den letzten Rechnungen (3.22, 3.26) haben wir im Wesentlichen gezeigt, dass die gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z zerlegbar sind in ein Produkt $f_l(r) g_{l,m}(\theta) e^{im\varphi}$. Die letzten beiden Faktoren werden zu den sogenannten Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ zusammengefasst. Wir wissen bereits, dass zentralsymmetrische Hamiltonoperatoren \hat{H} mit \hat{L}^2 und \hat{L}_z kommutieren. Möchte man nun eine gemeinsame Eigenbasis von \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z haben, so wird $f_l(r)$ als radialer Anteil durch den Hamiltonoperator determiniert. Diese Basis ist dann eindeutig.

Die Kugelflächenfunktionen sind explizit gegeben durch:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$$

mit

$$\begin{aligned} P_l^m(\cos(\theta)) &= (-1)^m \sin^m(\theta) \frac{d^m}{d(\cos(\theta))^m} P_l(\cos(\theta)) \text{ und} \\ P_l(x) &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \end{aligned}$$

Damit bilden die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ein vollständiges orthonormiertes System auf der Einheitskugel, es gilt also:

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (3.27)$$

Demnach lässt sich jede Funktion $h(\theta, \varphi)$ nach den $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ entwickeln:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit $a_{lm} = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) h(\theta, \varphi)$ (3.28)

3.5 Zentralsymmetrische Probleme, Wasserstoffatom

Sei also

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}), \quad r = |\vec{r}|$$

Nach den Ergebnissen des letzten Kapitels wissen wir, dass es eine gemeinsame Eigenbasis von \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z gibt, die in Ortsdarstellung folgende Gestalt hat:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.29)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi &= \hbar^2 l(l+1) \Psi \\ \hat{L}_z \Psi &= \hbar m \Psi \end{aligned}$$

Durch explizites Einsetzen überzeugt man sich leicht von folgender Identität:

$$\hat{L}^2 = \hat{r}^2 \hat{p}^2 - (\hat{r} \cdot \hat{p})^2 - \frac{\hbar}{i} (\hat{r} \cdot \hat{p}) \quad (3.30)$$

Vergleicht man 3.30 mit dem Drehimpulsquadrat in der klassischen Mechanik (u.a. Kuypers), so fehlt dort der letzte Term. Ursache ist die Nichtkommutierbarkeit von \vec{r} und \vec{p} in der Quantenmechanik.

Für das Skalarprodukt $\hat{r} \cdot \hat{p}$ ergibt sich:

$$\hat{r} \cdot \hat{p} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} \quad (3.31)$$

Definition:

$$\text{Radialimpuls } \hat{p}_r : \quad \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \quad (3.32)$$

Die Hermitizität von \hat{p}_r kann durch direktes Einsetzen in die Definition und Ausnutzen der Normierbarkeit der Zustände gezeigt werden. Weiter gilt:

$$\hat{r} \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar}{i} = \hat{r} \cdot \hat{p} + \frac{\hbar}{i} \quad (3.33)$$

Ebenso berechnet man:

$$[\hat{r}, \hat{p}_r] = -\frac{\hbar}{i} \quad (3.34)$$

$$(\hat{r} \cdot \hat{p})^2 + \frac{\hbar}{i}(\hat{r} \cdot \hat{p}) = \left\{ (\hat{r} \cdot \hat{p}) + \frac{\hbar}{i} \right\} (\hat{r} \cdot \hat{p}) \stackrel{3.33}{=} \hat{r}\hat{p}_r(\hat{r}\hat{p}_r - \frac{\hbar}{i}) \stackrel{3.34}{=} \hat{r}^2\hat{p}_r^2 \quad (3.35)$$

Einsetzen von 3.35 in 3.30 liefert:

$$\hat{L}^2 = \hat{r}^2\hat{p}^2 - \hat{r}^2\hat{p}_r^2 \quad (3.36)$$

Auflösen von 3.36 nach \hat{p}^2 und Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert in Ortsdarstellung:

$$\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = \left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = E_l f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.37)$$

Da $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ Eigenfunktion von \hat{L}^2 ist lässt sich die Differentialgleichung

$$\left\{ \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + V_{eff}^{(l)}(r) \right\} f_l(r) = E_l f_l(r) \quad (3.38)$$

folgern, mit $V_{eff}^{(l)}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$

Wir wollen an dieser Stelle nur attraktive Potentiale betrachten, für die $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$ gilt und die für $r \rightarrow 0$ schwächer als $\frac{1}{r^2}$ abfallen. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.1 das zum Coulombpotential gehörende effektive Potential für die Werte $l = 1, 2, 3$.

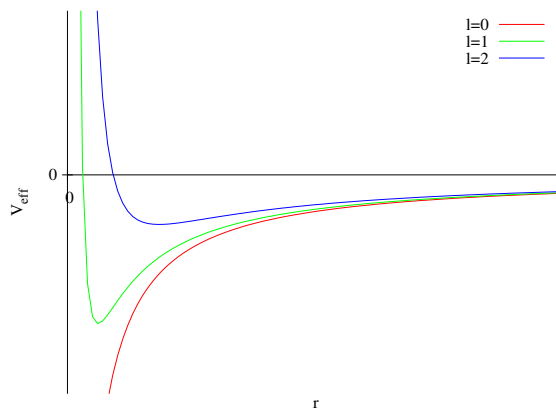


ABBILDUNG 3.1: $V_{eff}(r) = -\frac{q^2}{r} + \frac{l(l+1)}{2mr^2}$

Es gibt dann im Allgemeinen gebundene Zustände für $E < 0$, woraus ein diskretes Spektrum in diesem Bereich folgt. Für $E > 0$ gibt es nur ungebundene Zustände, d.h. dort haben wir ein kontinuierliches Spektrum. Im Bereich des diskrete Spektrums wollen wir die einzelnen Niveaus mit n kennzeichnen, d.h. $E_l \rightarrow E_{nl}$ und $f_l \rightarrow f_{nl}$. Weiter wollen wir den folgenden Ansatz für f_{nl} wählen: $f_{nl} = \frac{y_{nl}(r)}{r}$. Damit f_{nl} normierbar bleibt, können wir $y_{nl}(0) = 0$ fordern. Betrachten wir die Wirkung von \hat{p}_r auf diesen Ansatz, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \hat{p}_r\left(\frac{y_{nl}(r)}{r}\right) &= \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\frac{y_{nl}(r)}{r} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{y'_{nl}(r)}{r} - \frac{y_{nl}(r)}{r^2} + \frac{y_{nl}(r)}{r^2}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{y'_{nl}(r)}{r} \\ \Rightarrow \hat{p}_r^2\left(\frac{y_{nl}(r)}{r}\right) &= -\hbar^2\frac{y''_{nl}(r)}{r^2} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Verwenden wir 3.39 in 3.38, so erhalten wir:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}y_{nl}(r) + V_{eff}y_{nl}(r) = E_{nl}y_{nl}(r) \text{ mit } y_{nl}(0) = 0} \quad (3.40)$$

Wasserstoffatom $\left[V(r) = -\frac{e^2}{r}\right]$: Zum Entdimensionalisieren führen wir folgende Größen ein:

- Bohr-Radius: $a_0 := \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.53 \cdot 10^{-10}m$
- Rydbergenergie: $R := \frac{e^2}{2a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.55eV$

Substituieren wir $E = -\frac{R}{\nu^2}$ ($\nu > 0$) und $x = \frac{r}{a_0}$, so lässt sich 3.40 wie folgt formulieren:

$$\boxed{\left\{\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{\nu}{x} - \frac{1}{4}\right\}y_{nl}(x) = 0 \text{ mit } y_{nl}(0) = 0} \quad (3.41)$$

Um einen geeigneten Lösungsansatz dieser Differentialgleichung zu finden wollen wir uns die Fälle $x \rightarrow 0$ und $x \rightarrow \infty$ genauer anschauen, indem wir die jeweils dominierenden Terme betrachten:

- $x \rightarrow 0$: $\left\{\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right\}y_{nl}(x) = 0 \Rightarrow y \propto x^{l+1}$
Die zweite Lösung des Fundamentalsystems $y \propto x^{-l}$ erfüllt nicht die Randbedingung $y(0) = 0$
- $x \rightarrow \infty$: $\left\{\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4}\right\}y_{nl}(x) = 0 \Rightarrow y \propto e^{-\frac{1}{2}x}$
hier erfüllt die zweite Lösung $y \propto e^{\frac{1}{2}x}$ nicht die Normierungsbedingung.

Diese Betrachtungen legen folgenden Ansatz nahe:

$$y_{nl}(x) = x^{l+1}e^{-\frac{1}{2}x}v_{nl}(x) \quad (3.42)$$

Setzen wir diesen Ansatz in 3.41 ein, so erhalten wir folgende Differentialgleichung:

$$\left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + (2l + 2 - x) \frac{d}{dx} - (l + 1 - \nu) \right\} v_{nl}(x) = 0 \quad (3.43)$$

Wir wählen den Potenzreihenansatz $v_{nl}(x) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p x^p$ und erhalten für 3.43 :

$$\sum_{p=0}^{\infty} \{ a_p (p(p-1)) x^{p-1} + a_p (2l+2) p x^{p-1} - a_p x^p - (l+1-\nu) a_p x^p \} = 0 \quad (3.44)$$

Diese Gleichung ist $\forall x \in \mathbb{R}_0^+$ nur dann erfüllbar, falls sich die Koeffizienten gleicher Potenzen in x alle auslöchen. Daher erhält man für die Folge $\{a_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ der Koeffizienten folgende rekursive Vorschrift:

$$a_{k+1} = a_k \frac{k + l + 1 - \nu}{(k + 1)(k + 2l + 2)} \quad (3.45)$$

Auffällig ist für $k \gg l, \nu$, dass $\frac{a_{k+1}}{a_k} \approx \frac{k}{k^2} = \frac{1}{k}$. Damit würde $v_{nl}(x)$ wie e^x anwachsen und f_{nl} wäre damit nicht mehr zu normieren.

Idee: Was passiert wenn die Reihe abbricht, also der Zähler irgendwann 0 wird? Dann ist v_{nl} ein Polynom und damit ist f_{nl} normierbar. Also muss gelten $k + l + 1 - \nu = 0$ für ein $k \in \mathbb{N}$. Dieses k wollen wir mit der natürlichen Radialquantenzahl n_r kennzeichnen. Es folgt, dass damit $\nu = n_r + l + 1 \in \mathbb{N}$ gelten muss. Führen wir die (Haupt)quantenzahl $n := \nu$ ein, so erhalten wir schließlich für die Energieeigenwerte:

$$E_{nl} = -\frac{R}{n^2} \quad n \in \mathbb{N} \quad (3.46)$$

Wegen $n_r + l + 1 = n$ und $n_r \in \mathbb{N}$ gilt:

$$\boxed{0 \leq l \leq n - 1} \quad (3.47)$$

Desweiteren existieren zu jedem l insgesamt $2l + 1$ Kugelflächenfunktionen Y_{lm} . Für den Grad der Entartung erhalten wir also:

$$\text{Entartung: } \sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2 \quad (3.48)$$

Für den Radialanteil $f_{nl}(r)$ der orthonormierten Eigenfunktionen $\Psi(r, \theta, \varphi) = f_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ergibt sich letztendlich:

$$\begin{aligned} f_{nl}(r) &= \frac{1}{a_0^{\frac{3}{2}}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} F_{nl}\left(\frac{2r}{a_0}\right) \text{ mit} \\ F_{nl}(x) &= x^l e^{-\frac{1}{2}x} L_{n-l-1}^{2l+1}(x) \end{aligned} \quad (3.49)$$

L_p^k bezeichnen dabei die verallgemeinerten Laguerrepolynome, deren Definition lautet:

$$L_p^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{p+k}^0(x) \text{ mit } L_p^0 = e^x \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^p) \quad (3.50)$$

Für die Normierung der Eigenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ gilt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r \Psi_{n',l',m'} \Psi_{n,l,m} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.51)$$

In der Abbildung 3.2 sind alle Radialwellenfunktionen bis $n = 3$ graphisch dargestellt. Außerdem ist die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $w_{nl}(r) = r^2 f_{nl}^2(r)$ skizziert. $w_{nl}(r) dr$ ist die Wahrscheinlichkeit das Elektron im Intervall $[r, r + dr]$ vorzufinden.

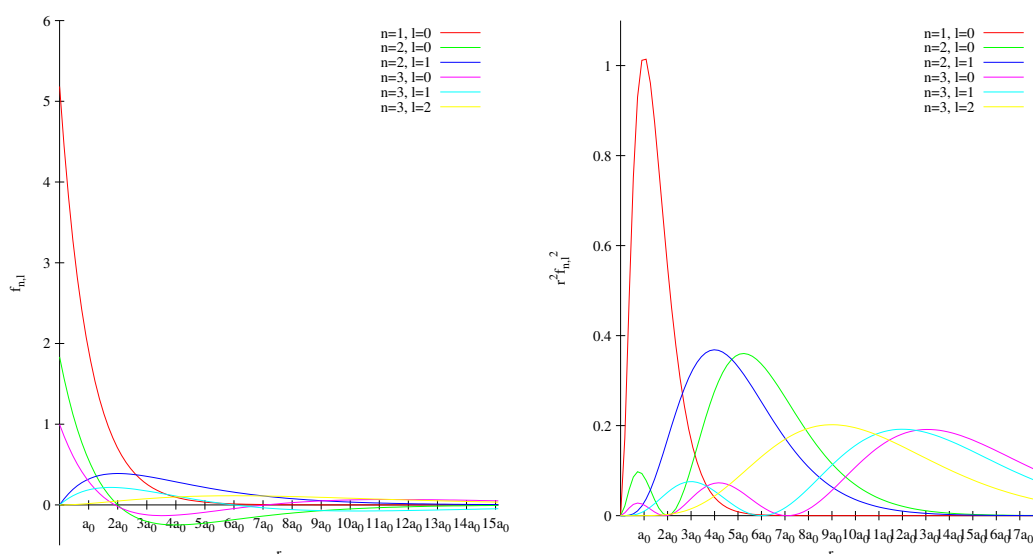


ABBILDUNG 3.2: links: Radialwellenfunktionen bis $n = 3$, rechts: zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte. Der Faktor r^2 stammt dabei von der Funktionaldeterminante des Basiswechsels in Kugelkoordinaten.

Für die graphische Darstellung der Kugelflächenfunktionen soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden (sehr schön im Gerthsen).

Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus führen zum **Wasserstoffspektrum**:

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n = R \left(-\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.52)$$

In der Chemie werden die einzelnen Zustände leicht anders gekennzeichnet. Der Zustand wird weiterhin zuerst durch die Angabe der Quantenzahl n charakterisiert. Der Quantenzahl l sind entsprechend nachstehender Tabelle Buchstaben zugeordnet, welche hinter der Quantenzahl n notiert werden.

l	0	1	2	3	4	\dots
Buchstabe	s	p	d	f	g	\dots

Nach der magnetischen Quantenzahl m wird nicht klassifiziert, denn für beliebige Atome haben wir E_{nl} abhängig von n und l , aber nicht von m . Nur das Wasserstoffatom mit $V = -\frac{e^2}{r}$ hängt nicht von l ab. Liegt kein Magnetfeld an, so sind die Energieiniveaus E_{nl} daher $2l + 1$ -fach entartet. An späterer Stelle werden wir zusätzlich den Spin betrachten, welcher den Entartungsgrad verändern wird.

Berechnet man den *radialen Erwartungswert* $\langle r \rangle_{nlm}$ eines Wasserstoffzustandes, so erhält man:

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a_0}{2}(3n^2 - l(l + 1)) \quad (3.53)$$

Speziell für den Grundzustand erhält man $\langle r \rangle_{100} = \frac{3}{2}a_0$ mit der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte $w_{100}(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$, deren Maximum an der Stelle $r_{max} = a_0$ liegt.

Normaler Zeemann-Effekt

In diesem Abschnitt wollen wir neben dem Potential $V(r)$ noch ein schwaches homogenes Magnetfeld $\vec{B} = B \cdot \vec{e}_z$ hinzufügen. Der Hamiltonoperator (vgl Kapitel 1) hat dann die Gestalt

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 + V(r), \quad (3.54)$$

mit dem Vektorpotential $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$. Ausmultiplizieren liefert uns:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(r)}_{:=\hat{H}_0} - \frac{e}{2mc}(\vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}) + \mathcal{O}(\vec{A}^2),$$

Für den zweiten Summanden in der Klammer gilt:

$$\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\vec{A} = \frac{\hbar}{i}\left(\vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \underbrace{(\vec{\nabla}\vec{A})}_{=0}\right) = \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} \quad (3.55)$$

Der zweite Summand in der Klammer verschwindet wegen der Coulombbeichung des Vektorpotentials, d.h. $\text{div}\vec{A} = 0$. Damit hat unser Hamiltonoperator in linearer Ordnung von \vec{A} die Form

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 - \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \hat{\vec{p}} \\ &= \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc}\vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} = \hat{H}_0 - \vec{B} \cdot \hat{\vec{\mu}} \end{aligned} \quad (3.56)$$

mit dem magnetischen Moment $\hat{\mu} = \frac{e}{2mc} \hat{L}$. In unserem Fall vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{eB}{2mc} \hat{L}_z \tag{3.57}$$

Da \hat{L}_z mit \hat{H}_0 kommutiert, hat \hat{H} die gleichen Eigenfunktionen wie \hat{H}_0 . Mit

$$\hat{H}_0 |n, l, m_l\rangle = E_{nl} |n, l, m_l\rangle \quad \text{und} \quad \hat{L}_z |n, l, m_l\rangle = \hbar m_l |n, l, m_l\rangle \tag{3.58}$$

gilt:

$$\hat{H} |n, l, m_l\rangle = (E_{nl} - \frac{e\hbar B}{2mc} m_l) |n, l, m_l\rangle, \tag{3.59}$$

also $E_{nlm_l}(B) = E_{nl} - \frac{e\hbar B}{2mc} m_l$. Jeder $(2l + 1)$ -fach entartete Eigenwert spaltet komplett auf. Der Niveauunterschied zwischen zwei benachbarten und ursprünglich identischen Energieniveaus ist gegeben durch $\Delta E = \mu_B m_l B$ mit dem Bohrschen Magneton $\mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc} > 0$. Abbildung 3.3 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar.

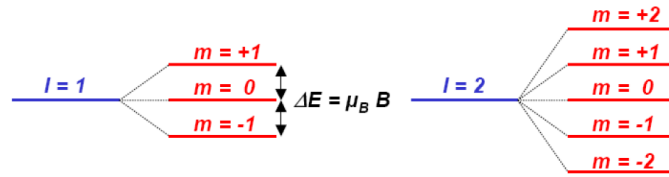


ABBILDUNG 3.3: Darstellung der Niveaufspaltung für die Fälle $l = 1$ und $l = 2$

Die für Übergänge relevante Frequenz $\omega_B = \frac{\mu_B |\vec{B}|}{\hbar}$ wird dabei als Larmorfrequenz bezeichnet.

3.6 Zweikörperproblem; Kontinuierliches Spektrum ($E > 0$)

Betrachte zwei Teilchen in gegenseitiger Wechselwirkung:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{3.60}$$

Beispiel für ein solches System ist das Wasserstoffatom mit einem leichten Elektron und einem schweren Kern. Analog zur Vorgehensweise in der klassischen Mechanik soll eine Transformation auf Schwerpunkt- und Relativkoordinaten durchgeführt werden, also:

$$M := m_1 + m_2, \quad \vec{R} := \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M}, \quad \vec{r} := \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

$$m := \frac{m_1 m_2}{M}, \quad \vec{P} := \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p} := \frac{m_1 \vec{p}_1 - m_2 \vec{p}_2}{M}$$

Dann gilt:

$$\begin{aligned} [\hat{P}_i, \hat{R}_j] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}, \quad [\hat{p}_i, \hat{r}_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}, \\ [\hat{R}_i, \hat{R}_j] &= [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = [\hat{P}_i, \hat{r}_j] = [\hat{p}_i, \hat{R}_j] = 0 \end{aligned}$$

Für die Impulsterme in 3.60 gilt:

$$\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\hat{P}^2}{M} + \frac{\hat{p}^2}{m}.$$

Daher lässt sich der Hamiltonoperator schreiben als

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{P}^2}{M}}_{\hat{H}_R} + \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{m}}_{\hat{H}_r} + V(\vec{r}) \quad (3.61)$$

Mit obigen Kommutatorrelationen rechnet man leicht nach, dass $[\hat{H}_R, \hat{H}_r] = 0$. Das Problem ist damit entkoppelt und wir können einen Produktansatz für die Eigenzustände wählen (vgl. mehrdimensionaler Oszillator):

$$\hat{H}_R \phi(\vec{R}) = E_{\vec{R}} \phi(\vec{R}), \quad \hat{H}_r \varphi(\vec{r}) = E_{\vec{r}} \varphi(\vec{r}), \quad \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \varphi(\vec{r})$$

Dann gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) &= \hat{H} \phi(\vec{R}) \varphi(\vec{r}) = \left(\hat{H}_R \phi(\vec{R}) \right) \varphi(\vec{r}) + \phi(\vec{R}) \left(\hat{H}_r \varphi(\vec{r}) \right) \\ &= \underbrace{(E_{\vec{R}} + E_{\vec{r}})}_E \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.62)$$

Man erkennt, dass der Schwerpunkt sich wie ein freies Teilchen bewegt. Das eigentliche Problem ist damit auf die Relativbewegung verschoben. Es handelt sich also nur noch um ein Einteilchenproblem. Beim Wasserstoffatom ergibt sich damit eine kleine Korrektur in der Rydbergenergie:

$$m_{el} \rightarrow m = \frac{m_{el} \cdot m_{prot}}{m_{el} + m_{prot}} \approx m_{el} \left[1 - \frac{1}{1800} \right]$$

3.7 Addition von Drehimpulsen

In isotropen Systemen kommutiert \hat{H} mit dem Operator für infinitesimale Drehungen $\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \delta \varphi \hat{L}_i$, der Drehimpuls ist dann erhalten. Wir wollen nun eine Verallgemeinerung auf n spinlose Teilchen durchführen.

Operator $\hat{T}_{\delta\vec{\varphi}}$ für infinitesimale Drehungen um $\delta\vec{\varphi}$:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\delta\vec{\varphi}}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) &= \Psi(\vec{r}_1 - \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_1, \vec{r}_2 - \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n - \delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_n) \\ &\approx \left(1 - \sum_{\alpha=1}^n \underbrace{(\delta\vec{\varphi} \times \vec{r}_\alpha) \nabla_{\vec{r}_\alpha}}_{\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot (\vec{r}_\alpha \times \hat{p}_\alpha)}\right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \\ &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \cdot \sum_{\alpha=1}^n \hat{l}_\alpha\right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\hat{T}_{\vec{\varphi}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \hat{L}} \quad \text{wobei} \quad \hat{L} = \sum_{\alpha=1}^n \hat{l}_\alpha} \quad (3.63)$$

Wegen $[\hat{l}_{i\alpha}, \hat{l}_{j\beta}] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{l}_{k\alpha} \delta_{\alpha\beta}$ folgt:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (3.64)$$

In isotropen Systemen gilt $[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{\varphi}}] = 0$, daraus folgt, dass \hat{L} erhalten bleibt. Die Drehimpulse der einzelnen Teilchen sind im Allgemeinen jedoch nicht erhalten.

Beispiel: System aus zwei Teilchen

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$$

mit $\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + V(|\vec{r}_1|)$, $\hat{H}_2 = \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(|\vec{r}_2|)$ und $\hat{H}_{12} = v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.
Dann gilt:

$$[\hat{H}_\alpha, \hat{l}_{\beta z}^2] = [\hat{H}_\alpha, \hat{l}_{\beta z}] = 0$$

Im Fall $\alpha = \beta$ gilt die Relation wegen der Isotropie der Potentiale.

Mit dem "Mischterm" wird allerdings im Allgemeinen nicht kommutiert, d.h.

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{H}_{12}] = [\hat{l}_\alpha, v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)] \neq 0$$

denn z.B.

$$\begin{aligned}[\hat{l}_{1z}, v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)] &= \frac{\hbar}{i} (x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} v - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} v) \\ &= \frac{\hbar}{i} v'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \frac{y_1 x_2 - x_1 y_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\end{aligned} \quad (3.65)$$

Analog berechnet man:

$$\left[\hat{l}_{2z}, v(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \right] = \frac{\hbar}{i} v'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \frac{y_1 x_2 x_1 y_2 - y_1 x_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.66)$$

Addition von 3.65 und 3.66 liefert:

$$\underbrace{[\hat{l}_{1z} + \hat{l}_{2z}, \hat{H}_{12}]}_{\hat{L}_z} = 0$$

Auch alle anderen Komponenten des Gesamtdrehimpulses kommutieren mit \hat{H}_{12} und sind somit Erhaltungsgrößen.

Mögliche Basiszustände für die Beschreibung eines Zustandsvektors im Zwei-Teilchen-Hilbertraum sind die direkten Produkte aus $|l_1, m_1\rangle$ und $|l_2, m_2\rangle$:

$$|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle := |l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle \quad (\text{auch } |l_1, m_1\rangle \times |l_2, m_2\rangle)$$

Diese Basiszustände $|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle$ sind nicht mehr Eigenzustände von \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Daher wollen wir an dieser Stelle versuchen eine Basis aus Eigenzuständen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z vorzustellen. Es gilt

$$\begin{aligned} 1) \quad & [\hat{L}_z, \hat{l}_\alpha^2] = 0, \quad \alpha \in \{1, 2\} \\ 2) \quad & [\hat{L}^2, \hat{l}_\alpha^2] = 0, \quad \alpha \in \{1, 2\} \end{aligned}$$

Daher bietet es sich an, als Basis Eigenzustände $|L, M, l_1, l_2\rangle$ von \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{l}_1^2 und \hat{l}_2^2 zu wählen, mit

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |L, M, l_1, l_2\rangle &= \hbar^2 L(L+1) |L, M, l_1, l_2\rangle \\ \hat{L}_z |L, M, l_1, l_2\rangle &= \hbar M |L, M, l_1, l_2\rangle \\ \hat{l}_1^2 |L, M, l_1, l_2\rangle &= \hbar^2 l_1(l_1+1) |L, M, l_1, l_2\rangle \\ \hat{l}_2^2 |L, M, l_1, l_2\rangle &= \hbar^2 l_2(l_2+1) |L, M, l_1, l_2\rangle \end{aligned}$$

$\{|L, M, l_1, l_2\rangle\}$ bildet eine VONB, welche wir nach $\{|l_1, l_2, m_1, m_2\rangle\}$ entwickeln wollen, d.h.

$$|L, M, l_1, l_2\rangle = \sum_{l'_1, l'_2, m_1, m_2} \langle l'_1, l'_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle |l'_1, l'_2, m_1, m_2\rangle \quad (3.67)$$

Wegen

$$\begin{aligned} \langle l'_1, l'_2, m_1, m_2 | \hat{l}_\alpha^2 |L, M, l_1, l_2\rangle &\stackrel{\text{rechts}}{=} \hbar^2 l_\alpha(l_\alpha+1) \langle l'_1, l'_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2\rangle \\ &\stackrel{\text{links}}{=} \hbar^2 l'_\alpha(l'_\alpha+1) \langle l'_1, l'_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2\rangle \end{aligned}$$

muß gelten $l'_\alpha = l_\alpha$, falls das Skalarprodukt ungleich Null ist. Analog betrachten wir

$$\begin{aligned} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | \hat{L}_z | L, M, l_1, l_2 \rangle &\stackrel{\text{rechts}}{=} \hbar M \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle \\ &\stackrel{\text{links}}{=} \hbar(m_1 + m_2) \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle, \end{aligned}$$

woraus $M = m_1 + m_2$ folgt. Mit diesen Betrachtungen lässt sich 3.67 schreiben als

$$\boxed{|L, M, l_1, l_2 \rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle |l_1, l_2, m_1, m_2 \rangle} \quad (3.68)$$

Die Koeffizienten $\langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle$ werden als *Clebsch-Gordon-Koeffizienten* bezeichnet. Im Folgenden wollen wir diese Koeffizienten etwas näher betrachten:

a) Es gilt: $M = m_1 + m_2$, d.h. $M_{max} = l_1 + l_2 := \bar{L}$. Dazu gehört genau ein Zustand

$$|l_1, l_2, m_1 = l_1, m_2 = l_2 \rangle,$$

denn \hat{L}^2 und \hat{L}_z kommutieren, haben also gemeinsame normierte Eigenzustände. Da $|l_1, l_2, m_1 = l_1, m_2 = l_2 \rangle$ bezüglich \hat{L}_z nicht entartet ist, folgt, dass es sich auch um einen Eigenzustand von \hat{L}^2 handeln muß. Also:

$$\begin{aligned} |l_1, l_2, m_1 = l_1, m_2 = l_2 \rangle &= |\bar{L}, M = \bar{L}, l_1, l_2 \rangle \text{ mit} \\ \hat{L}^2 |\bar{L}, M = \bar{L}, l_1, l_2 \rangle &= \hbar^2 \bar{L}(\bar{L} + 1) |\bar{L}, M = \bar{L}, l_1, l_2 \rangle \\ \hat{L}_z |\bar{L}, M = \bar{L}, l_1, l_2 \rangle &= \hbar \bar{L} |\bar{L}, M = \bar{L}, l_1, l_2 \rangle \end{aligned}$$

Zu diesem maximalen $\bar{L} = l_1 + l_2$ konstruieren wir in üblicher Weise durch Anwendung des Absteigeoperators

$$\hat{L}_- := \hat{l}_{1-} \times \mathbb{1} + \mathbb{1} \times \hat{l}_{2-} \stackrel{\text{kurz}}{=} \hat{l}_{1-} + \hat{l}_{2-}$$

die übrigen Zustände, für die ebenfalls obige Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |\bar{L}, M, l_1, l_2 \rangle &= \hbar^2 \bar{L}(\bar{L} + 1) |\bar{L}, M, l_1, l_2 \rangle \\ \hat{L}_z |\bar{L}, M, l_1, l_2 \rangle &= \hbar M |\bar{L}, M, l_1, l_2 \rangle \end{aligned}$$

gelten.

Wegen $M = -\bar{L}, -\bar{L} + 1, \dots, \bar{L}$ und $\bar{L} = l_1 + l_2$ erhalten wir damit $2\bar{L} + 1 = 2(l_1 + l_2) + 1$ Zustände.

b) Sei $M = \bar{L} - 1 = l_1 + l_2 - 1$. Nach obigen Betrachtungen gehören dazu zwei Zustände:

$$\begin{aligned} |l_1, l_2, m_1 = l_1 - 1, m_2 = l_2 \rangle \\ |l_1, l_2, m_1 = l_1, m_2 = l_2 - 1 \rangle. \end{aligned}$$

Eine Linearkombination dieser beiden Zustände wurde bereits in a) "verbraucht". Es existiert also genau (modulo Phase) eine normierte Linearkombination, welche senkrecht auf der in a) benutzen steht und Eigenzustand zu \hat{L}^2 ist, mit $L = \bar{L} - 1$, also

$$|\bar{L} = \bar{L} - 1, M = \bar{L} - 1, l_1, l_2 > . \quad (3.69)$$

Begründung: Da $M = \bar{L} - 1$ muß $L \in \{\bar{L} - 1, \bar{L}\}$ gelten. $L = \bar{L}$ entfällt jedoch, da in a) bereits alle Zustände mit $L = \bar{L}$ "verbraucht" worden sind.

Ausgehend von $|\bar{L} = \bar{L} - 1, M = \bar{L} - 1, l_1, l_2 >$ konstruieren wir nun analog zu a) alle weiteren Zustände zu $L = \bar{L} - 1$ durch wiederholtes anwenden von \hat{L}_- . Es gilt:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |\bar{L} - 1, M, l_1, l_2 > &= \hbar^2 (\bar{L} - 1)(\bar{L} - 1 + 1) |\bar{L}, M, l_1, l_2 > \\ \hat{L}_z |\bar{L} - 1, M, l_1, l_2 > &= \hbar M |\bar{L}, M, l_1, l_2 > \end{aligned}$$

Insgesamt also $2(\bar{L} - 1) + 1 = 2\bar{L} - 1$ Zustände

c) Sei $M = \bar{L} - 2$. Dann müssen wir 3 Zustände betrachten:

$$\begin{aligned} |l_1, l_2, m_1 = l_1, m_2 = l_2 - 2 > \\ |l_1, l_2, m_1 = l_1 - 1, m_2 = l_2 - 1 > \\ |l_1, l_2, m_1 = l_1 - 2, m_2 = l_2 > . \end{aligned}$$

Zwei orthogonale Linearkombinationen sind bereits verbraucht. Die dritte muss also zu dem Zustand

$$|\bar{L} = \bar{L} - 2, M = \bar{L} - 2, l_1, l_2 > \quad (3.70)$$

gehören. Anwenden von \hat{L}_- führt zu $2(\bar{L} - 2) + 1$ weiteren Zuständen.

⋮

Wir sehen also, dass L die Werte $\bar{L}, \bar{L} - 1, \bar{L} - 2, \dots$ annehmen kann. Jetzt können wir aus einer Dimensionsbetrachtung auf L_{min} schließen:

Die Dimension von $|l_1, l_2, m_1, m_2 > = |l_1, m_1 > \times |l_2, m_2 >$ ist offensichtlich gegeben durch das Produkt $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$. Daher muss mit a) ,b) ,... gelten:

$$\begin{aligned} \sum_{L=L_{min}}^{\bar{L}} (2L + 1) &\stackrel{!}{=} (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \\ \sum_{L=0}^{\bar{L}} (2L + 1) - \sum_{L=0}^{L_{min}-1} (2L + 1) &= (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \\ \underbrace{(\bar{L} + 1)^2}_{l_1+l_2} - L_{min}^2 &= (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \\ \Rightarrow L_{min} &= |l_1 - l_2| \end{aligned}$$

Zusammenfassung:

Im wesentlichen hat sich dieser Abschnitt mit der Transformation zweier Basen beschäftigt. Haben wir mehr als einen Drehimpuls, so ist eine Basis für das System gegeben durch das direkte Produkt $|l_1, m_1\rangle \times |l_2, m_2\rangle$. Eine weitere Basis ist $|L, M, l_1, l_2\rangle$. Dabei ist L die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und M die Quantenzahl der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses. Die beiden Basen sind durch die sogenannten Clebsch-Gordon Koeffizienten miteinander verknüpft:

$$|L, M, l_1, l_2\rangle = \sum_{m_1, m_2 | m_1 + m_2 = M} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M, l_1, l_2 \rangle |l_1, l_2, m_1, m_2\rangle \quad (3.71)$$

Ein Schema zum Berechnen dieser Koeffizienten haben wir in a), b), c), ... angegeben. Außerdem haben wir die möglichen Quantenzahlen L auf die Menge $\{|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2\}$ eingeschränkt.

Anmerkung: Oft wird die explizite Angabe von l_1 und l_2 weggelassen, da diese Quantenzahlen in beiden Basen vorhanden sind und häufig innerhalb einer Betrachtung nicht variiert werden. D.h.:

$$\begin{aligned} |l_1, l_2, m_1, m_2\rangle &\rightarrow |m_1, m_2\rangle \\ |L, M, l_1, l_2\rangle &\rightarrow |L, M\rangle \end{aligned}$$

Beispiel: 2-Spin- $\frac{1}{2}$ -System

Wir betrachten also ein System zweier Drehimpulse, deren l-Quantenzahl jeweils konstant $\frac{1}{2}$ ist. Wie in obiger Anmerkung erwähnt, wollen wir diese Quantenzahl nicht "mitschleppen", sondern nur kurz vermerken, dass damit $L = 0$ oder $L = 1$ gelten muß. Außerdem ist es in Spin- $\frac{1}{2}$ -Systemen oft üblich, die Quantenzahl $m = \pm\frac{1}{2}$ einfach durch $m = \pm$ zu beschreiben. Die Basiszustände in der $|m_1, m_2\rangle$ -Basis lauten demnach also $|++\rangle$, $|+-\rangle$, $| - + \rangle$, $|--\rangle$. Gesucht sind nun die 4 Basiszustände $|L, M\rangle$ als Linearkombination der $|l, m\rangle$ -Basis. Analog zur Betrachtung in a) identifizieren wir:

$$1) \quad |L = 1, M = 1\rangle = |++\rangle$$

Anwenden von \hat{L}_- auf $|L = 1, M = 1\rangle$ liefert nach a):

$$2) \quad |L = 1, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle)$$

und

$$3) \quad |L = 1, M = -1\rangle = |--\rangle$$

Mit der u.a. in b) verwendeten Orthogonalitätsargumentation identifizieren wir:

$$4) \quad |L = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)$$

Die Zustände 1), 2) und 3) werden als Tripletzustände bezeichnet (Gesamtdrehimpuls $L=1$). Der Zustand 4) hingegen heißt Singulettzustand (Gesamtdrehimpuls $L=0$).

3.8 Addition von Bahndrehimpuls und Spin- $\frac{1}{2}$

Der Gesamtdrehimpulsoperator ist gegeben durch

$$\hat{J} = \hat{L} \times \mathbb{1} + \mathbb{1} \times \hat{S} \stackrel{\text{kurz}}{=} \hat{L} + \hat{S} \quad \text{mit } \hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma} \quad (3.72)$$

Dann existieren $2(2l+1)$ orthogonale Produktzustände $\{|l, m\rangle \times |+\rangle, |l, m\rangle \times |-\rangle\}$ ($m = -l, \dots, l$). Diese Produktzustände sind Eigenzustände von $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$, aber nicht von \hat{J}^2 und nicht von $\hat{L} \cdot \hat{S}$. Analog zur Argumentation im vorherigen Kapitel müssen gemeinsame Eigenzustände von $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2$ und \hat{J}_z existieren. Aus den Betrachtungen des letzten Abschnitts wissen wir, dass $j = l \pm \frac{1}{2}$ ($l \neq 0$) gelten muss, denn $2(l + \frac{1}{2}) + 1 + 2(l - \frac{1}{2}) + 1 = 2(2l + 1)$.

Erinnerung:

$$\hat{L}_{\pm}|l, m_l\rangle = \sqrt{(l \pm m_l + 1)(l \mp m_l)}\hbar|l, m_l \pm 1\rangle, \text{vgl. 3.10, 3.11} \quad (3.73)$$

falls $-l \leq m_l \pm 1 \leq l$, sonst 0. Desweiteren ist es oft sinnvoll \hat{J}^2 in folgender Gestalt zu schreiben:

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+$$

Diese Relation rechnet man durch einfaches Einsetzen der Operatoren \hat{L}_{\pm} und \hat{S}_{\pm} direkt nach. (gute Übung!!)

Notation: $|j, m_j, l, \underbrace{s}_{=\frac{1}{2}}\rangle \rightarrow |j, m_j, l\rangle$

Analog zum Fall a) des obigen Abschnitts identifizieren wir:

$$|j = j_{max}, m_j = j_{max}, l\rangle = |l, m_l = l\rangle \times |\uparrow\rangle \quad j_{max} = l + \frac{1}{2}$$

Jetzt wenden wir \hat{J}_- auf diesen Zustand an, um $|j = l + \frac{1}{2}, m_j = l - \frac{1}{2}, l\rangle$ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \hat{J}_-|l, m_l = l\rangle |\uparrow\rangle &= \hat{L}_-|l, m_l = l\rangle |\uparrow\rangle + \hat{S}_-|l, m_l = l\rangle |\uparrow\rangle \\ &= \sqrt{2l\hbar}|l, m_l = l - 1\rangle |\uparrow\rangle + \hbar|l, m_l = l\rangle |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (3.74)$$

Normiert erhalten wir also:

$$|j = l + \frac{1}{2}, m_j = l - \frac{1}{2}, l\rangle = \sqrt{\frac{2l}{2l+1}}|l, m_l = l - 1\rangle |\uparrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{2l+1}}|l, m_l = l\rangle |\downarrow\rangle$$

Mittels vollständiger Induktion lässt sich allgemein zeigen:

$$\begin{aligned}
 |j = l + \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = & \underbrace{\sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}}}_{:=\alpha_{lm_j+}} |l, m_l = m_j - \frac{1}{2} \rangle | \uparrow \rangle \\
 & + \underbrace{\sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}}}_{:=\beta_{lm_j+}} |l, m_l = m_j + \frac{1}{2} \rangle | \downarrow \rangle
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Damit sind die Zustände zu $j = l + \frac{1}{2}$ gefunden. Die Zustände mit $j = l - \frac{1}{2}$ für $m_j = -(l - \frac{1}{2}), -(l + \frac{1}{2}) + 1, \dots, l - \frac{1}{2}$ sind orthogonal zu den Zuständen in 3.75. Nutzt man diese Orthogonalität aus, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 |j = l - \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = & -\underbrace{\sqrt{\frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}}}_{:=\alpha_{lm_j-}} |l, m_l = m_j - \frac{1}{2} \rangle | \uparrow \rangle \\
 & + \underbrace{\sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}}}_{:=\beta_{lm_j-}} |l, m_l = m_j + \frac{1}{2} \rangle | \downarrow \rangle
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Insgesamt erhalten wir also:

$$|j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l \rangle = \alpha_{lm_j\pm} |l, m_l = m_j - \frac{1}{2} \rangle | \uparrow \rangle + \beta_{lm_j\pm} |l, m_l = m_j + \frac{1}{2} \rangle | \downarrow \rangle \tag{3.77}$$

Anmerkung:

In 3.77 tauchen für maximales bzw minimales m_j auf der rechten Seite Zustände auf, bei denen m_l größer l ist. Diese Zustände existieren natürlich nicht und sind in dem Fall zu streichen. Der Entwicklungskoeffizient α_{\dots} bzw β_{\dots} ergibt in diesem Fall ohnehin 0.

Hinweis:

In diesem Kapitel haben wir die Basis $|l_1, m_1 \rangle \times |l_2, m_2 \rangle$ für den Produktraum eingeführt. Eine mathematisch exakte Einführung in Produkträume würde den Rahmen dieses Skripts sprengen. Dennoch ist es schon aus syntaktischen Gründen notwendig ($\hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 = \hat{\vec{L}}^2 \times \mathbb{1} + \mathbb{1} \times \hat{\vec{S}}^2$) mit diesem Produktraum vertraut zu sein. Daher empfiehlt es sich die entsprechende Mathematik unbedingt nachzulesen (Schlagwörter: direktes Produkt, Kronecker Produkt).

4 Störungsrechnung

4.1 Stationäre Näherungsverfahren

Nur wenige Probleme der Quantenmechanik können exakt gelöst werden. In den meisten Fällen von praktischer Bedeutung sind wir auf Näherungsverfahren angewiesen. Wir nehmen an, dass der zeitunabhängige Hamiltonoperator \hat{H} unseres Systems aufgespalten werden kann in

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (4.1)$$

$\lambda \hat{H}_1$ soll dabei eine kleine Störung gegenüber \hat{H}_0 sein ($|\lambda| \ll 1$), des Weiteren soll die Lösung für \hat{H}_0 bekannt sein:

$$\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

Für die Lösungen des kompletten Problems

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (4.2)$$

wollen wir nun folgenden Potenzreihenansatz in λ machen:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Dieser Ansatz muß nicht in allen Fällen zum Ziel führen.

4.1.1 Nichtentarteter Fall

Beginnen wollen wir mit dem einfachsten Fall und nehmen daher an, dass für alle n keine Entartung in $E_n^{(0)}$ vorliegt. Obigen Potenzreihenansatz wollen wir jetzt in unsere Schrödingergleichung 4.2 einsetzen. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Damit erhalten wir in den verschiedenen Ordnungen von λ folgende Gleichungen

a) λ^0 : $\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$

$$\text{b) } \lambda^1 : \hat{H}_0 |n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle$$

$$\text{c) } \lambda^2 : \hat{H}_0 |n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle$$

⋮

Es ist am bequemsten, die Normierung von $|n\rangle$ durch $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$ festzulegen, daraus folgt:

$$\underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle}_{=1} + \lambda \underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(1)}\rangle}_{=0} + \lambda^2 \underbrace{\langle n^{(0)}|n^{(2)}\rangle}_{=0} + \dots = 1 \quad (4.4)$$

Aus b) folgt daher nach Multiplikation von links mit $\langle n^{(0)}|$:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle n^{(0)}|\hat{H}_0|n^{(1)}\rangle}_{=0} + \langle n^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(0)}\rangle &= \underbrace{\langle n^{(0)}|E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle}_{=0} + \langle n^{(0)}|E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle \\ &\Rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(0)}\rangle} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Um nun $|n^{(1)}\rangle$ zu finden, entwickeln wir nach $\{|m^{(0)}\rangle\}$, d.h.

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_m c_m |m^{(0)}\rangle \quad \text{mit } c_m = \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle \quad (4.6)$$

Multiplizieren wir nun b) von links mit $\langle m^{(0)}| \neq \langle n^{(0)}|$, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle m^{(0)}|\hat{H}_0|n^{(1)}\rangle}_{E_m^{(0)} \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle} + \langle m^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(0)}\rangle &= \underbrace{\langle m^{(0)}|E_n^{(0)}|n^{(1)}\rangle}_{E_n^{(0)} \langle m^{(0)}|n^{(1)}\rangle} + \underbrace{\langle m^{(0)}|E_n^{(1)}|n^{(0)}\rangle}_{=0} \\ &\Rightarrow c_m = \frac{\langle m^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Einsetzen in 4.6 liefert uns:

$$\boxed{|n^{(1)}\rangle = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{\langle m^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle} \quad (4.8)$$

Die zweite Ordnung Störungstheorie wollen wir vollkommen analog durchführen. Wir multiplizieren c) mit $\langle n^{(0)}|$ und erhalten:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle n^{(0)}|\hat{H}_0|n^{(2)}\rangle}_{=0} + \langle n^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(1)}\rangle &= \underbrace{\langle n^{(0)}|E_n^{(0)}|n^{(2)}\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle n^{(0)}|E_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle}_{=0} + \underbrace{\langle n^{(0)}|E_n^{(2)}|n^{(0)}\rangle}_{E_n^{(2)}} \\ &\Rightarrow E_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|\hat{H}_1|n^{(1)}\rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

Setzen wir 4.8 in 4.9 ein, so erhalten wir:

$$\boxed{E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m \\ m \neq n}} \frac{|\langle n^{(0)}|\hat{H}_1|m^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}} \quad (4.10)$$

- Für den Grundzustand führt die zweite Ordnung Störungstheorie immer zu einer Energieabsenkung. Oft verschwindet $E_n^{(1)}$ aufgrund der Symmetrie von \hat{H}_1 . In solchen Fällen sorgt der Term der zweiten Ordnungen immer für eine tatsächliche Energieabsenkung
- Benachbarte Energieniveaus liefern in zweiter Ordnung größeren Beitrag als entfernt Niveaus (wenn Matrixelemente vergleichbar groß sind)
- Häufig kommt es zu Niveauabstoßung bei benachbarten Niveaus. Dazu wollen wir exemplarisch ein Zweizustandssystem betrachten, dessen ungestörte Eigenzustände durch $|1^{(0)}\rangle$ und $|2^{(0)}\rangle$ gegeben sein sollen. In zweiter Ordnung Störungstheorie erhalten wir:

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda \langle 1^{(0)} | \hat{H}_1 | 1^{(0)} \rangle - \lambda^2 \frac{|\langle 1^{(0)} | \hat{H}_1 | 2^{(0)} \rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

$$E_2 = E_2^{(0)} + \lambda \langle 2^{(0)} | \hat{H}_1 | 2^{(0)} \rangle + \lambda^2 \frac{|\langle 1^{(0)} | \hat{H}_1 | 2^{(0)} \rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

Die beiden λ^2 -Terme sind betragsmäßig gleich, haben aber unterschiedliche Vorzeichen. Das Niveau E_1 ($E_1 < E_2$) wird abgesenkt, das Niveau E_2 angehoben. Man spricht daher von einer Abstoßung der Niveaus (Level-Repulsion).

Beispiel: Grundzustand des (spinlosen) Heliumatoms

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\lambda \hat{H}_1 =: V} \quad (4.11)$$

mit $r_1 = |\vec{r}_1|$, $r_2 = |\vec{r}_2|$, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ und $Z = 2$ für Helium. Dieses Problem ist nicht exakt lösbar. Daher wollen wir V als Störung betrachten. Bei \hat{H}_0 handelt es sich dann um das Wasserstoffproblem für zwei nicht wechselwirkende Elektronen. Für die ungestörte Grundzustandsenergie gilt: $E_0^0 = -2Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} = -2Z^2 Ry = -2Z^2 \cdot 13.6eV$. Die Grundzustandswellenfunktion in Ortsdarstellung lautet: $\varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{(r_1+r_2)}{a}}$, wobei $a = \frac{a_0}{Z}$. Für die Energieverschiebung in erster Ordnung gilt:

$$\begin{aligned} \Delta E_0^{(1)} := \lambda E_0^{(1)} &= \langle \varphi_0 | V | \varphi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{(\pi a^3)^2} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{r}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{r}_2 e^{-\frac{(r_1+r_2)}{a}} \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= \frac{8e^2}{a} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-(r_1+r_2)} \cdot \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} \\ &= \frac{5}{8} \frac{e^2}{a} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Für Helium ($Z=2$) gilt nach obiger Rechnung $E_0^{(1)} = -74.8eV$. Der experimentell gemessene Wert beträgt $E_0^{\text{exp}} = -78.6eV$.

4.1.2 Entarteter Fall

Betrachten wir nun ein Energieniveau $E_n^{(0)}$, welches k -fach entartet sein soll, es gilt also:

$$\hat{H}_0 |n_i^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n_i^{(0)}\rangle, \quad \text{für } i = 1, \dots, k$$

In der in Abschnitt 4.1.1 hergeleiteten Störungsreihe würden in den Nennern von c_m und $E_n^{(2)}$ Differenzen des gleichen Energiewertes auftreten. Um dies zu vermeiden suchen wir k Linearkombinationen $|n_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{j=1}^k c_j^\alpha |n_j^{(0)}\rangle$ ($\alpha = 1 \dots k$), für die die entsprechenden Zähler $\langle n_\alpha^{(0)} | \hat{H}_1 | n_\beta^{(0)} \rangle$ für $\alpha \neq \beta$ ebenfalls verschwinden, d.h.

$$\langle n_\alpha^{(0)} | \hat{H}_1 | n_\beta^{(0)} \rangle = E_{n,\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \quad (4.13)$$

Diese Linearkombinationen müssen aus folgendem Grund existieren: Die Matrixelemente $h_{ij} := \langle n_i^{(0)} | \hat{H}_1 | n_j^{(0)} \rangle$ bilden eine hermitesche $k \times k$ Matrix, welche diagonalisiert werden kann.

VORSICHT, nicht missverstehen: Da \hat{H}_0 und \hat{H}_1 in jedem nichttrivialen Fall nicht kommutieren (ansonsten bräuchten wir ja keine Störungsrechnung), sind beide nicht gleichzeitig vollständig zu diagonalisieren. Aber im Unterraum $\text{span}(\{|n_i^{(0)}\rangle\}_{i=1..k})$ ist die zu \hat{H}_0 gehörende Teilmatrix Vielfaches der Einheitsmatrix. Und deshalb ist es möglich ein neues Basissystem zu finden, dass in diesem Unterraum \hat{H}_0 und \hat{H}_1 gleichzeitig diagonalisiert und damit Bedingung 4.13 erfüllt. Außerhalb dieses Unterraumes bleiben natürlich noch Nichtdiagonalelemente ungleich Null bei \hat{H}_1 übrig.

Mathematische Details:

Setzen wir den Ansatz $|n_\alpha^{(0)}\rangle = \sum_{j=1}^k c_j^\alpha |n_j^{(0)}\rangle$ links und rechts in 4.13 ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j=1}^k c_i^{\alpha*} c_j^\beta \langle n_i^{(0)} | \hat{H}_1 | n_j^{(0)} \rangle &= E_{n,\beta}^{(1)} \delta_{\alpha\beta} \\ \Leftrightarrow \sum_{i,j=1}^k h_{ij} c_i^{\alpha*} c_j^\beta &= E_{n,\beta}^{(1)} \underbrace{\sum_{i=1}^k c_i^{\alpha*} c_i^\beta}_{\delta_{\alpha\beta}} \\ \Rightarrow \sum_{j=1}^k h_{ij} c_j^\beta &= E_{n,\beta}^{(1)} c_i^\beta \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die $\beta = 1..k$ Lösungen der Eigenwertgleichung 4.14 liefern die benötigten Linearkombinationen. Für die Energieverschiebung bis zur zweiten Ordnung im ursprünglich entarteten

Unterraum ergibt sich somit:

$$E_{n,\alpha}^{(2)} = E_n^{(0)} + \lambda \langle n_\alpha^{(0)} | \hat{H}_1 | n_\alpha^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{m_\alpha \neq n_\alpha} \frac{|\langle n_\alpha^{(0)} | \hat{H}_1 | m_\alpha^{(0)} \rangle|^2}{E_{n_\alpha}^{(0)} - E_{m_\alpha}^{(0)}} \quad (4.15)$$

Beispiel: **Stark-Effekt**

Als Stark-Effekt wird der Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf die Energieniveaus eines Atoms bzw. Moleküls bezeichnet. An dieser Stelle wollen wir die Auswirkungen auf ein Wasserstoffatom (ohne Spin) untersuchen, d.h.

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 - \frac{e^2}{r} \quad (4.16)$$

Die Störung sei gegeben durch

$$V = \lambda \hat{H}_1 = -e F z = -e F r \cos \theta \quad (4.17)$$

Aus $[\hat{L}_z, z] = 0$ folgt

$$\begin{aligned} 0 &= \langle nlm | [\hat{L}_z, z] | n'l'm' \rangle \\ &= (m - m') \langle nlm | z | n'l'm' \rangle \\ &\Rightarrow \langle nlm | V | n'l'm' \rangle = 0 \text{ für } m \neq m' \end{aligned}$$

Da z ungerade Parität hat, kann $\langle nlm | V | n'l'm' \rangle$ nur für $l \neq l'$ verschieden von Null sein (später $l' = l \pm 1$). Daraus folgt für den nicht entarteten Grundzustand, dass $\langle 1, 0, 0 | V | 1, 0, 0 \rangle = 0$. D.h. die Störungsrechnung in erster Ordnung liefert keinen Beitrag, somit gilt:

$$\Delta E_1 = \mathcal{O}(F^2) \quad \text{“quadratischer Stark-Effekt“} \quad (4.18)$$

Der erste angeregte Zustand mit Energie $E_2^{(0)} = -\frac{Ry}{4}$ ist vierfach entartet:

$\varphi_1 = |2, 0, 0\rangle$, $\varphi_2 = |2, 1, 0\rangle$, $\varphi_3 = |2, 1, 1\rangle$ und $\varphi_4 = |2, 1, -1\rangle$.

Nach obigen Betrachtungen müssen wir zu einer Basis übergehen, in der die Nicht-Diagonalelemente von z verschwinden. Dazu berechnen wir:

$$h_{ij} = \langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle = \begin{pmatrix} 0 & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Mit $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ und $\varphi_2 = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$ erhält man:

$$V_{12} = \langle \varphi_1 | V | \varphi_2 \rangle = \frac{eF}{8a_0^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \cos^2(\theta) = -3eFa_0 = V_{21}$$

Die Eigenwerte von h_{ij} erhalten wir mittels

$$0 = \det \{h_{ij} - \varepsilon\} \Rightarrow \varepsilon_{1,2} = \pm 3eFa_0 \text{ und } \varepsilon_{3,4} = 0$$

Damit ergibt sich für die Energie in erster Ordnung:

$$\begin{aligned} E_{2,1}^{(1)} &= E_2^{(0)} + 3eFa_0 \\ E_{2,2}^{(1)} &= E_2^{(0)} - 3eFa_0 \\ E_{2,3}^{(1)} &= E_{2,3}^{(1)} = E_2^{(0)} \end{aligned}$$

Für die Eigenzustände erhält man:

$$\varphi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 \pm \varphi_2)$$

4.2 Variationsverfahren

Für den Hamiltonoperator \hat{H} möchten wir folgendes Funktional eines beliebigen Zustandes $|\Psi\rangle$ definieren:

$$E[\Psi] := \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.19)$$

Leicht erkennt man, dass es sich dabei um den Energieerwartungswert von $|\Psi\rangle$ handelt. Es gilt:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \text{ für alle } |\Psi\rangle$$

Beweis:

Sei $\{|u_n\rangle\}$ eine VONB aus Eigenzuständen von \hat{H} . Dann gilt:

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_n \langle \Psi | \hat{H} | u_n \rangle \langle u_n | \Psi \rangle}{\sum_n \langle \Psi | u_n \rangle \langle u_n | \Psi \rangle} = \frac{\sum_n E_n |\langle u_n | \Psi \rangle|^2}{\sum_n |\langle u_n | \Psi \rangle|^2} \\ &\geq \frac{\sum_n E_0 |\langle u_n | \Psi \rangle|^2}{\sum_n |\langle u_n | \Psi \rangle|^2} = E_0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Variationsverfahren für die Grundzustandsenergie

Oft ist es nicht möglich den Grundzustand eines Systems exakt zu bestimmen. Aus Grenzwertbetrachtungen kann man aber häufig auf das ungefähre Aussehen des Grundzustandes schließen und einen parametrisierten Näherungsansatz für $|\Psi_0\rangle$ formulieren: $\Psi_0 = \Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$. Das Funktional 4.19 definiert uns dann eine Funktion

$$E_{para} : P \rightarrow \mathbb{R}, E_{para}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) = E[\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)], \quad (4.21)$$

wobei P den erlaubten Parameterraum bezeichnet.

Meistens wird in der Notation nicht zwischen dem Funktional $E[\Psi]$ und der Funktion $E_{para}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ unterschieden und beides mit E bezeichnet. Dies wollen wir im Folgenden auch tun. Dennoch ist es wichtig den syntaktischen Unterschied zu kennen: Bei E handelt es sich um ein Funktional, bei E_{para} um eine meist mehrdimensionale "gewöhnliche" Funktion.

Das Minimum von $E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ liefert eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie. Die Güte dieser Schranke hängt natürlich von der betrachteten Funktionenschar ab. Meistens erhält man eine sehr gute Schätzung für E_0 . Der Zustand $|\Psi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)\rangle$ ist jedoch nur mit Vorsicht als gute Näherung für den exakten Grundzustand anzusehen.

Beispiel: Grundzustand des (spinlosen) Heliumatoms

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\lambda \hat{H}_1 =: V} \quad (4.22)$$

mit $r_1 = |\vec{r}_1|$, $r_2 = |\vec{r}_2|$, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ und $Z=2$.

$$\text{Grundzustandsansatz: } \phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{1}{a}(r_1+r_2)} \quad (4.23)$$

Wir wählen jedoch nicht wie bei der störungstheoretischen Rechnung $a = \frac{a_0}{Z}$, sondern setzen $a = \frac{a_0}{Z'}$ und variieren Z' . Durch Einsetzen rechnet man aus:

$$E(Z') = 2Ry(Z'^2 - 2(Z - \frac{5}{16})Z') \quad (4.24)$$

Das Minimum liegt bei $Z' = Z - \frac{5}{16}$ mit $E(Z - \frac{5}{16}) = -76.6eV$ (zur Erinnerung: $E_{exp} = -78.8eV$, $E_{stör} = -74.8eV$).

"Kochrezept":

Aufgaben zum Variationsprinzip laufen immer gleich ab. Zuerst bestimmt man eine zulässige Funktionenschar. Zulässig heißt, dass evt. Stetigkeitsbedingungen, Quadratintegrabilität, Nullstellen an unendlichen Potentialwänden, ... zu beachten sind. Oft bekommt man die Schar bereits vom Aufgabensteller.

Dann sucht man das globale Minimum von $E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$. Und dazu gehört machmal mehr als die Nullstellen des Gradienten zu berechnen. Dies ist nämlich nur ein notwendiges Kriterium für ein lokales Extrema im Inneren der Parametermenge.

5 Spin (des Elektrons)

5.1 Der Spindrehimpuls

Die bisher besprochene Quantenmechanik steht in Analogie zur klassischen Mechanik. Hamiltonoperator, Impuls, Drehimpuls, ... können wir aus der klassischen Mechanik mittels Korrespondenzprinzip übernehmen. Jedoch lassen sich viele experimentellen Resultate nicht auf dieser Grundlage verstehen. Daher soll jetzt eine Größe eingeführt werden, die kein klassisches Analogon besitzt, der Spin.

Atom mit Z Elektronen:

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^Z \left(\frac{\hat{p}_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{j < k} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$$

Legen wir ein homogenes Magnetfeld \vec{B} an, so erhalten wir mittels $\hat{p}_j \rightarrow \hat{p}_j - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}_j)$ und $\vec{A}(\vec{r}_j) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ folgenden Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc}\vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} + \mathcal{O}(\vec{B}^2)$$

mit dem Gesamtdrehimpulsoperator

$$\hat{\vec{L}} = \sum_{j=1}^Z \hat{\vec{L}}_j = \sum_{j=1}^Z \hat{\vec{r}}_j \times \hat{\vec{p}}_j$$

Vorstellung: Jedes Elektron besitzt ein magnetisches Moment, das Bahnmoment mit $\mu_j = \frac{e}{2mc}\hat{\vec{L}}_j$, woraus für das Gesamtmoment gilt: $\mu = \frac{e}{2mc}\hat{\vec{L}}$.

Da \hat{H}_0 rotationsinvariant ist, folgt:

$$\left[\hat{H}_0, \hat{L}_{x,y,z} \right] = 0 \quad \text{und} \quad \left[\hat{H}_0, \hat{L}^2 \right] = 0.$$

Daher sind die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 gegeben durch $|\Psi\rangle = |nLM\rangle$ mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |nLM\rangle &= E_0^{nL} |nLM\rangle \\ \hat{L}^2 |nLM\rangle &= \hbar^2 L(L+1) |nLM\rangle \\ \hat{L}_z |nLM\rangle &= \hbar M |nLM\rangle, \end{aligned}$$

wobei $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $M = -L, -L+1, \dots, L$. Jeder Eigenwert E_0^{nL} ist dabei $(2L+1)$ -fach entartet.

Die Eigenwerte von $\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}}$ für $\vec{B} || \vec{e}_z$ sind dann gegeben durch:

$$E^{nLM} = E_0^{nL} + M |\vec{B}| \mu_B \text{ mit } \mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc} > 0.$$

Eine graphische Darstellung dieser Niveaufspaltung ist in Abbildung 5.1 zu sehen.

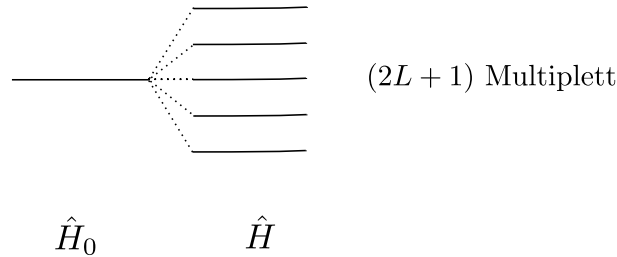


ABBILDUNG 5.1: graphische Darstellung der Niveaufspaltung durch das Anlegen eines Magnetfeldes. Dabei wächst der Energieunterschied benachbarter Niveaus linear mit der Stärke des Magnetfeldes.

Fazit:

- a) Aufspaltung in $(2L+1)$ Werte, ungerade (da L ganzzahlig)
- b) $\langle \Delta E \rangle = 0$
- c) Abstand benachbarter Niveaus $= |\vec{B}| \mu_B$ unabhängig vom Atom, d.h. von Z .

Experimentelle Befunde zeigen jedoch:

- a') Falls Z ungerade ist, so sind alle Multipletts gerade. Daraus folgt, dass L halbzahlig sein müßte ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Wohl das meist bekannte Experiment, welches dieses unerwartete Verhalten aufweist, ist der sogenannte Stern-Gerlach-Versuch aus dem Jahre 1922.
- b') im Allgemeinen gilt: $\langle \Delta E \rangle \neq 0$
- c') Für den Abstand benachbarter Niveaus gilt: $g |\vec{B}| \mu_B$, mit dem Atomart abhängigen Landé-Faktor

Aus a') schließen wir, dass neben dem Bahndrehimpuls, welcher wegen der Ganzzahligkeit von L nur ungerade Multipletts zulässt, noch ein Eigendrehimpuls vorhanden sein muß, welcher mit einem Eigen-Magnetmoment verknüpft ist. Dieses Eigendrehimpuls bezeichnet man als *Spin*. Der Spin des Elektrons ergibt sich automatisch aus der relativistischen Theorie des Elektrons nach Dirac (Dirac-Gleichung, vgl. QM II).

Hypothese:(Uhlenbeck-Goudsmith 1925):

1. Jedes Elektron besitzt einen Spin \hat{S} der Größe $\frac{\hbar}{2}$
2. Mit dem Spin assoziiert ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_S = g_S \frac{e}{2mc} \hat{S}$$

Dabei ist $g_S = 2 + \frac{\alpha}{\pi} + \mathcal{O}(\alpha^2) = 2.002319304718$ mit der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$. Wir werden im Folgenden $g_S = 2$ setzen. Die Stellen hinter dem Komma haben relativistischen Ursprung.

Verallgemeinerung: Nukleonen (Protonen und Neutronen) haben ebenfalls Spin $\frac{1}{2}$. Die zugehörigen magnetischen Momente sind im Wesentlichen anormal.

Alle Elementarteilchen besitzen einen Spin:

- a) Teilchen mit halbzahligem Spin ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$): Fermi-Dirac-Teilchen
- b) Teilchen mit ganzzahligem Spin : Bose-Teilchen

Zustände: Die Spinzustände folgen aus der Untersuchung des Drehimpulses

$$\begin{aligned} \text{Mit } j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2} \text{ folgt: } |\pm \rangle := |j = \frac{1}{2}, m_j = \pm \frac{1}{2} \rangle &\rightarrow \hat{S}^2 |\pm \rangle = \hbar^2 \frac{3}{4} |\pm \rangle \\ \hat{S}_z |\pm \rangle &= \pm \frac{1}{2} \hbar |\pm \rangle \end{aligned}$$

Ein beliebiger Spin-Zustand ist gegeben durch:

$$|\Psi \rangle = |+\rangle \langle +|\Psi \rangle + |-\rangle \langle -|\Psi \rangle = \Psi_+(\vec{r}) |+\rangle + \Psi_-(\vec{r}) |-\rangle$$

Wir setzen: $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$ und erhalten in der Eigendarstellung die Pauli-Matrizen

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Das ist die Standarddarstellung, in der $\hat{\sigma}_z$ diagonal ist.

Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \mathbb{1}, \quad \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = i \hat{\sigma}_z \text{ und zyklisch} \\ \text{Tr}(\hat{\sigma}_{x,y,z}) = 0, \quad \det(\hat{\sigma}_{x,y,z}) = -1 \\ \text{Antikommutator: } \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 0 \text{ und zyklisch} \end{aligned}$$

Berücksichtigt man den Spin eines Teilchens, so ergibt sich der Raum der Zustandsfunktionen als direktes Produkt des Hilbertraumes der Bahnzustände mit dem zweidimensionalen (Spin $\frac{1}{2}$) Hilbertraum der Spinzustände. Für $|\mu \rangle \in \{|+\rangle, |-\rangle\}$ gilt also:

$$|\vec{r}, \mu \rangle = |\vec{r} \rangle \times |\mu \rangle$$

Allgemeiner Zustand: $|\Psi\rangle \rightarrow \Psi(\vec{r}, \mu) = \langle \vec{r} \mu | \Psi \rangle$

Wir schreiben auch:

$$\Psi\left(\vec{r}, \pm\frac{1}{2}\right) = \Psi_{\pm}(\vec{r})$$

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \Psi_+(\vec{r})\alpha + \Psi_-(\vec{r})\beta \text{ mit}$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Zustandsfunktion ist also zweikomponentig, oder auch ein Zweier-Spinor.

Der Gesamtdrehimpuls ergibt sich zu:

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$$

Es gelten folgende Kommutatorregeln:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{S}_j] &= 0 \\ [\hat{L}_i, \hat{J}_j] &= 0 \\ [\hat{S}_i, \hat{J}_j] &= 0 \\ [\hat{A}_i, \hat{A}_j] &= i\epsilon_{ijk}\hat{A}_k \quad \hat{A} \in \{\hat{S}, \hat{L}, \hat{J}\} \end{aligned}$$

Verallgemeinerung auf N Elektronen:

Jedes Elektron i besitzt: \vec{r}_i, \vec{p}_i und $s_i \rightarrow$ Basis: $\{|\vec{r}_i, \mu_i\rangle\}_{i=1..N}$ mit $\mu_i = \pm\frac{1}{2}$
 Der Hilbertraum des N Teilchen-Systems besteht aus dem direkten Produkt der Einteilchenhilberträume. Die Basiszustände lauten:

$$\begin{aligned} |\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \dots, \vec{r}_N, \mu_N\rangle &:= |\vec{r}_1, \mu_1\rangle \times |\vec{r}_2, \mu_2\rangle \times \dots \times |\vec{r}_N, \mu_N\rangle \\ \text{bzw. } \langle \vec{r}_i, \mu_i | \Psi \rangle &= \Psi(\vec{r}_1, \mu_1, \vec{r}_2, \mu_2, \dots, \vec{r}_N, \mu_N) \\ \text{Gesamtbahndrehimpuls: } \hat{\vec{L}} &= \sum_i \hat{\vec{L}}_i = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i \\ \text{Gesamtspin: } \hat{\vec{S}} &= \sum_i \hat{\vec{S}}_i \end{aligned}$$

5.2 Spinabhängige Wechselwirkungen

Den Hamiltonoperator eines Wasserstoffatoms in einem schwachen Magnetfeld ohne Berücksichtigung des Spins haben wir bereits in 3.56 kennengelernt. An dieser Stelle wollen wir nun noch einen Term, welcher die Spinmomente berücksichtigt hinzufügen, also:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{e}{2mc} \left(\vec{B} \cdot \hat{\vec{L}} \right) - \sum_i \hat{\vec{\mu}}_{s_i} \cdot \vec{B}$$

Berücksichtigen wir im Falle des Wasserstoffs nur den Spin des Elektrons, so ergibt sich mit $\hat{\mu}_S = g_S \frac{e}{2mc} \hat{S}$ und $g_S = 2$ Folgendes:

$$\hat{H} - \hat{H}_0 = - \underbrace{\frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot (\hat{L} + 2\hat{S})}_{:=\hat{H}_Z}$$

Neben dem Bahndrehimpuls tritt \hat{S} also zweimal auf. Der Term \hat{H}_Z wird als Zeeman-Term bezeichnet. Daneben gibt es relativistische Korrekturen, die aus der Dirac-Gleichung folgen.

Spin-Bahn-Kopplung: für ein Elektron: $H_{SB} = -\frac{1}{2}\mu_S(\vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c})$ mit $\vec{v} = \frac{1}{m}\vec{p}$.

Interpretation: Vom Elektron aus gesehen, bewegt sich der Kern des Atoms. Eine bewegte Ladung (Feld \vec{E}) erzeugt also ein Magnetfeld $\vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c}$ an das das Spinnmoment μ_S ankoppelt. Der Faktor $\frac{1}{2}$ (*Thomasfaktor*) ist klassisch nicht zu verstehen, ergibt sich aber direkt aus der Dirac-Theorie.

Berücksichtigen wir nun das Feld des Kerns und nicht die üblichen Elektronen, so folgt:

$$e\vec{E} = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d}{dr} V \quad \Rightarrow \quad \vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c} = -\frac{1}{ec} \frac{1}{r} \left(\frac{d}{dr} V \right) (\vec{r} \times \frac{\vec{p}}{m}) \quad (5.1)$$

Für den Spin-Bahn-Term des Gesamthamiltonoperators ergibt sich daher:

$$\boxed{\hat{H}_{SB} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} (\hat{L}_i \cdot \hat{S}_i)} \quad (5.2)$$

Eine weitere relativistische Korrektur der kinetischen Energie ist durch $\hat{H}_{rel}^{kin} = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$ gegeben. Es folgt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_Z + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{rel}^{kin} \quad (5.3)$$

Wie wir bereits in den Übungen gesehen haben, ist \hat{H}_{SB} nicht diagonal in der Basis $\{|l, s, m_l, m_s\rangle\}$. Umgekehrt ist \hat{H}_Z nicht diagonal in der Basis $\{|j, m_j, l, s\rangle\}$. Die geeignete Wahl der Basis für den Drehimpuls hängt also von der Größe des Feldes ab. Im Folgenden Abschnitt betrachten wir den Fall eines kleinen Feldes und arbeiten daher in der Basis $\{|j, m_j, l, s\rangle\}$. Dabei möchten wir die Quantenzahl s nicht immer mitschleppen, da sie ohnehin unveränderlich ist.

Anomaler Zeemann-Effekt

O.B.d.A wollen wir das Feld in z-Richtung legen und erhalten so:

$$\hat{H}_Z = -\frac{e}{2mc} B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \quad (5.4)$$

Beachtet man, dass $\hat{L}_z + 2\hat{S}_z = \hat{J}_z + \hat{S}_z$, so erhalten wir in erster Ordnung Störungstheorie

$$\Delta E_{n,j,m_j,l} = -\frac{eB}{2mc}\hbar m_j - \frac{eB}{2mc} \langle n,j,m_j,l | \hat{S}_z | n,j,m_j,l \rangle$$

Drücken wir den Zustand $|n,j,m_j,l\rangle$ mittels 3.77 in der Basis $\{|l,s,m_l,m_s\rangle\}$ aus, so folgt:

$$\Delta E_{n,j,m_j,l} = -\frac{eB}{2mc}\hbar m_j \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right)$$

5.3 Feinstruktur der Atome (spez. H-Atom)

An dieser Stelle wollen wir den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}} + \hat{H}_{\text{rel}}^{\text{kin}}$$

betrachten. Der Term $\hat{H}_{\text{rel}}^{\text{kin}} = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$ korrigiert die kinetische Energie. Herleitung:

$$\begin{aligned} \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} - mc^2 &= mc^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2c^2}} - 1 \right) \\ &= mc^2 \left(\frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2c^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{p^2}{m^2c^2} \right)^2 \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{c^4}\right) \\ &= \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{c^4}\right) \end{aligned}$$

Als Basis wählen wir $\{|\Psi\rangle = |n,j,m_j,l\rangle\}$.

Es gilt:

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} = \frac{1}{2} \left\{ \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right\}$$

Damit gilt:

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} |n,j,m_j,l\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right\} |n,j,m_j,l\rangle \quad (5.5)$$

Wir wissen, dass $j = l \pm \frac{1}{2}$, daher lässt sich 5.5 schreiben als:

$$\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} |n,j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \begin{array}{ll} l & , \text{ wenn } j = l + \frac{1}{2} \\ -l - 1 & , \text{ wenn } j = l - \frac{1}{2} \end{array} \right\} |n,j = l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$$

Das ist die wohlbekannte Dublettaufspaltung durch die Spinbahnkopplung (z.B. gelbe Natriumlinie). Jetzt wollen wir uns der Betrachtung der Feinstruktur des Wasserstoffatoms zuwenden. Das Potential in der $L-S$ Kopplung ist damit gegeben durch $V = -\frac{e^2}{r}$. Damit erhalten wir:

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r^3} (\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}). \quad (5.6)$$

Man rechnet in Ortsdarstellung den Erwartungswert

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = \frac{1}{a_0^3} \frac{2}{l(l+1)(2l+1)n^3} \quad (5.7)$$

nach. Daher ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{\text{SB}} \rangle_{nl} &= \frac{\hbar^2 e^2}{4m^2 c^2} \frac{m^3 e^6}{\hbar^6} \frac{2}{n^3 (2l+1)} \begin{cases} \frac{1}{l+1} & , \text{wenn } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l} & , \text{wenn } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \\ &= -E_n^{(0)} \frac{\alpha^2}{n(2l+1)} \begin{cases} \frac{1}{l+1} & , \text{wenn } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l} & , \text{wenn } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.8)$$

als Energieverschiebung in erster Ordnung Störungstheorie für den Spin-Bahn-Term.

Kin. Energie-Korrektur:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{\text{rel}}^{\text{kin}} \rangle_{nl} &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)^2 \right\rangle_{nl} \\ &= \dots \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^{(0)2} + 2e^2 E_n^{(0)} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} + e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nl} \right\} \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ E_n^{(0)2} + 2E_n^{(0)} \frac{e^2}{a_0 n^2} + \frac{2e^4}{a_0^2 n^3 (2l+1)} \right\} \\ &= \dots \\ &= E_n^{(0)} \frac{\alpha^2}{n^2} \left\{ \frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right\} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Aus 5.8 und 5.9 erhalten wir also insgesamt für die Niveaushiftung durch relativistische Effekte in erster Ordnung Störungstheorie Folgendes:

$$E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} - \frac{n}{2l+1} \cdot \begin{cases} \frac{1}{l+1} & , \text{wenn } j = l + \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{l} & , \text{wenn } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \right) \right] \quad (5.10)$$

Leicht rechnet man nach, dass sich die runde Klammer in beiden Fällen ($j = l \pm \frac{1}{2}$) zu $\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}$ vereinfacht. Damit erhalten wir:

$$\boxed{E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\} + \mathcal{O}(\alpha^4)} \quad (5.11)$$

Eine gute und ausführliche Behandlung der relativistischen Korrekturen ist im 12. Kapitel des Schwabes nachzulesen.

6 Zeitabhängige Störungstheorie

In diesem Kapitel wollen wir den Fall betrachten, dass die Störung $\hat{V}(t) = \lambda \hat{H}_1(t)$ explizit zeitabhängig ist. Außerdem sei $\hat{V}(t)$ wieder klein gegenüber \hat{H}_0 und die Störung soll erst nach der Zeit t_0 eintreten. Also $\hat{H}_1(t) = 0$ für $t \leq t_0$. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \text{a) } t \leq t_0 : \quad & i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^{(0)}(t)\rangle = \hat{H}_0 |\Psi^{(0)}(t)\rangle \\ \text{b) } t > t_0 : \quad & i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)) |\Psi(t)\rangle \end{aligned}$$

mit der Anfangsbedingung $|\Psi(t)\rangle = |\Psi^{(0)}(t)\rangle$ für $t \leq t_0$. Nun wollen wir in die Wechselwirkungsdarstellung übergehen. Wir definieren:

$$\boxed{|\tilde{\Psi}(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle} \quad (6.1)$$

Ableiten von 6.1 und verwenden der Schrödingergleichung liefert:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\tilde{\Psi}(t)\rangle &= -\hat{H}_0 |\tilde{\Psi}(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1(t)) |\Psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \lambda \hat{H}_1(t) |\Psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \lambda \hat{H}_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle \\ &= \lambda \tilde{\hat{H}}_1(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \end{aligned} \quad (6.2)$$

mit $\tilde{\hat{H}}_1(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$. Betrachtet man 6.2, so erkennt man den Sinn des Basiswechsels: Wir erhalten eine "neue" Schrödingergleichung, in der \hat{H}_0 nicht mehr explizit vorkommt. Diese Gleichung gilt es jetzt zu lösen. Oft ist dies analytisch nicht möglich. Daher wollen wir jetzt einen störungstheoretischen Ansatz vorstellen.

Eine Zeitintegration von 6.2 liefert:

$$\boxed{|\tilde{\Psi}(t)\rangle = |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \tilde{\hat{H}}_1(\tau) |\tilde{\Psi}(\tau)\rangle} \quad (6.3)$$

Durch iteratives Einsetzen erhält man:

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \int_{t_0}^{\tau_2} d\tau_3 \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \tilde{\hat{H}}_1(\tau_1) \tilde{\hat{H}}_1(\tau_2) \tilde{\hat{H}}_1(\tau_n) |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle \quad (6.4)$$

Formal kann dies mit Hilfe des *Zeitordnungsoperators* \hat{T} ausgedrückt werden:

$$\boxed{|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \hat{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \lambda \tilde{\hat{H}}_1(\tau) \right) |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle} \quad (6.5)$$

In erster Ordnung in λ erhalten wir:

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \left(\mathbb{1} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \tilde{\hat{H}}_1(\tau) \right) |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle \quad (6.6)$$

Beispiel: Betrachten wir Fall, in dem das System anfangs im Eigenzustand $|m\rangle$ des Hamiltonoperators \hat{H}_0 war, also:

$$|m(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t} |m\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_m t} |m\rangle \quad (6.7)$$

Durch die Wirkung von \hat{H}_1 geht das System in andere Zustände über. Gefragt ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand $|n(t)\rangle$. Man berechnet daher das Matrixelement $\langle n|m\rangle$ für $t > t_0$ und erhält in erster Ordnung mit 6.6

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\tau} \langle n|\hat{H}_1(\tau)|m\rangle$$

Für $n \neq m$ ergibt sich damit für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P_{mn}(t) = |\langle n(t)|m(t)\rangle|^2 = \left| \frac{\lambda}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\tau} \langle n|\hat{H}_1(\tau)|m\rangle \right|^2 \quad (6.8)$$

Wir wenden jetzt diesen Ausdruck auf Übergänge in ein kontinuierliches Spektrum von Endzuständen an.

Zuerst möchten wir ein Potential der Form $\hat{H}_1(t) = \hat{V}\Theta(t)$ betrachten. Wir erhalten für $t > 0$:

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\tau} \langle n|\hat{V}|m\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i\omega_{nm}t} - 1}{\omega_{nm}} \langle n|\hat{V}|m\rangle \right|^2 \quad \text{mit } \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{nm}t}{2}\right)}{\frac{\omega_{nm}}{2}} \right)^2 |\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

Für $t \rightarrow \infty$ gilt: $\left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{nm}t}{2}\right)}{\frac{\omega_{nm}}{2}} \right)^2 \rightarrow t\pi\delta\left(\frac{\omega_{nm}}{2}\right)$. Einsetzen liefert für große Zeiten t :

$$P_{mn}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} t \delta(E_n - E_m) |\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2 \quad (6.10)$$

Für die Übergangsrate, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit gilt dann:

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2 \quad (6.11)$$

Liegen die Zustände kontinuierlich (oder praktisch kontinuierlich) und ist das Matrixelement $\langle n|\hat{V}|m\rangle$ nur schwach von n abhängig, dann folgt mit der Zustandsdichte $\rho(E)$:

$$\boxed{\sum_n \Gamma_{mn} = \int dE_n \rho(E_n) \Gamma_{mn} = \rho(E_m) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|\hat{V}|m\rangle|^2} \quad (6.12)$$

Diese Relation ist auch als *Fermis Goldene Regel* bekannt.

Nun wollen wir den Fall einer periodischen Störung betrachten, die zum Zeitpunkt $t = 0$ einsetzt, also:

$$\lambda \hat{H}_1(t) = \Theta(t) \left(\hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t} \right)$$

Wir erhalten:

$$\langle n|m\rangle \stackrel{m \neq n}{=} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t d\tau \left(e^{i(\omega_{nm} - \omega)\tau} \langle n|\hat{F}|m\rangle + e^{i(\omega_{nm} + \omega)\tau} \langle n|\hat{F}^\dagger|m\rangle \right) \quad (6.12)$$

Mit selbiger Argumentation wie oben folgern wir:

$$P_{mn}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2} t \left(\delta(\omega_{nm} - \omega) |\langle n|\hat{F}|m\rangle|^2 + \delta(\omega_{nm} + \omega) |\langle n|\hat{F}^\dagger|m\rangle|^2 \right)$$

und

$$\Gamma_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) |\langle n|\hat{F}|m\rangle|^2 + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega) |\langle n|\hat{F}^\dagger|m\rangle|^2 \right)$$

Beispiel: Absorption/Emission eines Photons mit Energie $\hbar\omega$ bei Kopplung an ein elektromagnetisches Feld. Verallgemeinerung: Da es sich um lineare Gleichungen handelt, können wir mit obiger Betrachtung auch den Fall $\hat{V}(t) = E(t) \cdot \hat{A}$ betrachten, indem wir $E(t)$ als Überlagerung ebener Wellen darstellen, also fouriertransformieren.

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} E(\omega) e^{-i\omega t} \quad (6.11)$$

Aus $E(t) \in \mathbb{R}$ folgt $E^*(\omega) = E(-\omega)$. Es gilt:

$$\langle n|m\rangle \stackrel{m \neq n}{=} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{nm}\tau} E(t) \langle n|\hat{A}|m\rangle \quad (6.12)$$

Für große t wird das Integral gerade zur Fouriertransformierten von E und wir erhalten:

$$\frac{1}{\hbar^2} t |E(\omega_{nm})|^2 |\langle n|\hat{A}|m\rangle|^2 \quad (6.13)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit von m nach n ist also gerade proportional zum Quadrat des Frequenzanteils in $E(t)$.

7 Streutheorie

7.1 Streuquerschnitt, Partialwellen

Voraussetzung:

$V(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ stärker als $\frac{1}{r}$, weshalb man kein Coulombpotential betrachten kann. (Es scheint so zu sein, dass alle in der Physik (Kernphysik) auftauchenden Potentiale diese Bedingung erfüllen. Auf weite Entfernungen ist das Coulombpotential immer abgeschirmt: z.B. $V(r) = \frac{1}{r}e^{-\frac{r}{\lambda}}$, $\lambda =$ Abschirmlänge)

Streuzustände:

Die Streuzustände sind Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right\} \psi_k(r) = E \psi_k(r), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (7.1)$$

mit dem asymptotischen Verhalten

$$\boxed{\psi_k(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r}}, \quad \Omega = \theta, \varphi \quad (7.2)$$

Der zweite Term beschreibt eine Kugelwelle mit der Streuamplitude $f(\Omega)$. Die Idee besteht nun darin, dass wir ein Teilchen auf ein Streuzentrum (Target, nicht die Straßenmeisterei) schießen und daß vom Target aus Streuwellen in Form von Kugelwellen ausgehen, dabei hängt der Streuanteil von der Richtung ab.

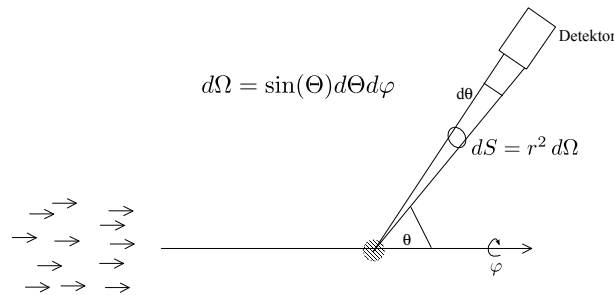


ABBILDUNG 7.1: Genereller Aufbau eines Streuexperimentes.

Was messen wir beim Streuexperiment ?

Einfallender Strahl: Man kennt die von der Quelle ausgehende Anzahl der Teilchen und ihre Geschwindigkeit und somit den einfallenden Strom j_{ein} .

Streustrahl: Man beobachtet unter dem Radialwinkel $d\Omega$ und zählt die pro Sekunde in den Zähler laufenden Teilchen $j_r \cdot dS = \text{Radialstrom} \cdot \text{Oberfläche } dS = \text{Teilchendichte} \cdot \text{Geschwindigkeit}$. Die Stromdichte

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \{ \psi^* (\nabla \psi) - \psi (\nabla \psi^*) \} \quad (7.3)$$

für eine einfallende ebene Welle $\psi_0 = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ ergibt sich dann zu:

$$j_{ein} = \left| \vec{j}_{ein} \right| = \left| \frac{\hbar}{2im} \{ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}} - e^{i\vec{k}\vec{r}} (-i\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \} \right| = \left| \frac{\hbar \vec{k}}{m} \right| = \frac{\hbar k}{m} \quad (7.3)$$

Mit \vec{e} bezeichnen wir nun den Einheitsvektor in Richtung Ω . Dieser ergibt sich als mit $\psi_{Str.} = f(\Omega) \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r}$

$$\begin{aligned} j_r = (\vec{e} \cdot \vec{j}) &= \frac{\hbar}{2im} \left\{ \psi_{Str.}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{Str.} - \psi_{Str.} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{Str.}^* \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2im} |f(\Omega)|^2 \left\{ \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r} \left(\frac{i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} - \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r^2} \right) \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{r} \left(\frac{-i\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r} - \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r^2} \right) \right\} \\ &= \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(\Omega)|^2}{r^2} \end{aligned}$$

und damit

$$\Rightarrow j_r \cdot dS = \frac{\hbar k}{m} |f(\Omega)|^2 d\Omega. \quad (7.1)$$

Für den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** folgt dann

$$\boxed{d\sigma(\Omega) = \frac{j_r dS}{j_{ein}}} \quad (7.2)$$

$$d\sigma(\Omega) = d\sigma(\theta, \varphi) = |f(\Omega)|^2 d\Omega \quad (7.3)$$

mit der **Streuamplitude** $f(\Omega)$. Eine Integration liefert den **totalen Wirkungsquerschnitt**

$$\boxed{\sigma_{total} = \int d\sigma(\Omega) = \int |f(\Omega)|^2 d\Omega} \quad (7.4)$$

Berechnung der Streuamplituden

Wir betrachten nun Wellenvektoren \vec{k} die parallel zu \vec{e}_z stehen, weshalb sich die Streuamplitude zu $f(\Omega) = f(\theta)$ vereinfacht. Weiterhin setzen wir voraus, dass das Streupotential $\lambda U(r)$ eine kleine Störung ($\lambda \ll 1$) bezüglich der freien Bewegung des Teilchens darstellt. Darum können wir hier die Störungstheorie anwenden und Lösungen der Form $\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots$ mit $\psi^{(0)} = e^{ikz}$ suchen. $\psi^{(0)}$ genügt dann der stationären Schrödingergleichung für das ungestörte System

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^{(0)} = E\psi^{(0)}, \quad \text{mit } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (7.5)$$

Damit genügt ψ der stationären Schrödingergleichung für das Gesamtsystem

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \lambda U\psi &= E\psi \\ \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^{(0)} - E\psi^{(0)} + \lambda\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^{(1)} + U\psi^{(0)} - E\psi^{(1)}\right) + O(\lambda^2) &= 0. \end{aligned}$$

Hieraus folgt direkt für $\psi^{(1)}$ die DGL

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^{(1)} - E\psi^{(1)} = U\psi^{(0)}}, \quad (7.5)$$

deren Lösung durch die Integralgleichung

$$\boxed{\psi^{(1)}(\vec{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(\vec{r}')\psi^{(0)}(\vec{r}')} \quad (7.6)$$

gegeben ist. Der Beweis hierzu wurde bereits in der Elektrodynamik (TP II) vorgeführt. Hier sei auch auf die Bücher zur Elektrodynamik (Jackson, Greiner ...) verwiesen.

Die Lösung in Gleichung 7.6 ist vernünftig, solange $\lambda\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$. Falls $U(r) \approx 0$ für $r > a$ und $ak \lesssim 1$ kann man im Integrand von Gleichung 7.6 den exponentiellen Faktor vernachlässigen ($\rightarrow \psi^{(1)}(\vec{r}) \approx \frac{m}{2\pi\hbar^2} U_{max} a^2$), d.h. die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie lautet

$$\boxed{\lambda|U_{max}| \ll \frac{\hbar^2}{ma^2}, \quad ka \lesssim 1} \quad (7.7)$$

Es folgt die weitere Auswertung von Gleichung 7.6, wobei wir die Asymptotik für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ betrachten. Das Streuzentrum befinde sich im Ursprung ($\vec{r}' = 0$). Außerdem soll $U(\vec{r}')$ nur für kleine $|\vec{r}'|$ von Null verschieden sein, d.h. für $r' \rightarrow 0$ ist im Integranden immer $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$. Hieraus kann man folgende Approximationen ableiten

- $|\vec{r} - \vec{r}'| = \sqrt{(\vec{r} - \vec{r}')^2} = |\vec{r}| - \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{|\vec{r}|} + O\left(\frac{1}{|\vec{r}|^2}\right)$
- $\vec{k}' = k \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}, \vec{k} = (0, 0, k_z), k_z = k$
- $\vec{k}' \cdot \vec{r}' = k \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}'}{|\vec{r}|}$
- $e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|} \approx e^{ikr} e^{-i\vec{k}'\vec{r}'}$

und somit für $\psi^{(1)}(\vec{r})$ folgenden Ausdruck erhalten:

$$\psi^{(1)}(\vec{r}) \approx -\frac{e^{ikr}}{r} \int d^3r' U(\vec{r}') e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}'} \quad (7.8)$$

Ein Vergleich mit dem Ausdruck für die Streuamplitude $f(\theta)$ liefert

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' V(\vec{r}') e^{-i\vec{q}\vec{r}'}, \quad (7.9)$$

wobei $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ und $|\vec{q}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$. Abstrakt erhält man auch folgende Darstellung:

$$f(\theta) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar} \langle \phi_{\vec{k}'} | V | \phi_{\vec{k}} \rangle \quad (7.10)$$

mit $\langle r | \phi_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ für eine ein- bzw. auslaufende Welle. Die oben beschriebenen Approximationen bezeichnet man auch als Bornsche Näherung. Der differentielle Streuquerschnitt ($d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega$) in Bornscher Näherung.

$$d\sigma = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int d^3r' V(\vec{r}') e^{-i\vec{q}\vec{r}'} \right|^2 d\Omega \quad (7.11)$$

Man erkennt also, dass $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ proportional zur Fouriertransformierten des Potentials V ist !

Für kugelsymmetrische Potentiale $V(\vec{r}) = V(r)$ kann man den Winkel ausintegrieren

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r V(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} &= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 V(r) \int_{-1}^1 dx e^{-iqr x} \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr r V(r) \left(\frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{iq} \right) \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r V(r) \sin(qr) \end{aligned} \quad (7.12)$$

Für 7.12 zu erhalten haben wir o.B.d.A \vec{q} parallel zur z-Achse gelegt, wonach gilt:

$$\vec{q}\vec{r} = qr \underbrace{\cos(\Theta)}_{=:x}$$

Beispiel:

$$\text{Potentialtopf} \quad V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (7.11)$$

Daraus folgt für den Streuquerschnitt $\sigma = \int d\Omega \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = 2\pi a^2 \left(\frac{mVa^2}{\hbar^2}\right) \cdot 2 \begin{cases} \frac{8}{9}, & ka \ll 1 \\ \frac{1}{(ak)^2}, & ka \gg 1 \end{cases}$

Für große Teilchenenergien (k groß) erkennt man: $\sigma \propto \frac{1}{E}$

A Literatureempfehlungen

- Quantenmechanik ; F. Schwabl
- Quantenmechanik ; Claude, Cohen-Tannoudji, ...
- Modern Quantum Mechanics, J.J. Sakurai
- Principles of Quantum Mechanics, R. Shankar
- Grundkurs Theo. Physik 5/1 & 2, Quantenmechanik, W. Nolting