

Quantenmechanik

Sommersemester 2017
mit zusätzlichem Anhang 2019

H. G. EVERTZ
W. VON DER LINDEN

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Literatur	3
1 Wellen und Teilchen	7
1.1 Das Doppelspaltexperiment mit klassischen Teilchen	8
1.1.1 Kugeln	8
1.1.2 Wasserwellen	9
1.2 Licht	11
1.3 Elektronen	12
1.3.1 de Broglie Wellenlänge	14
1.3.2 Experiment zur Bestimmung der Trajektorie	16
1.4 Folgerungen	17
2 Zustände und Messungen	19
2.1 Zustände	19
2.2 Polarisationsexperimente	21
2.2.1 Analysatoren	24
2.3 Algebraische Beschreibung	28
2.3.1 Verallgemeinerungen und Postulate	32
2.4 Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$	36
2.4.1 Das Stern-Gerlach Experiment	36
2.4.2 Basisvektoren für Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen	45
2.4.3 Spin $\frac{1}{2}$ Operatoren	47
3 Zeitentwicklung	55
3.1 Zeitentwicklungsoperator	55
3.1.1 Formale Lösung für den Zeitentwicklungsoperator	57
3.2 Korrespondenzprinzip; Wichtige Hamiltonoperatoren	59
3.2.1 Teilchen mit Spin	61
3.3 Schrödingergleichung für den Zustand	62
3.3.1 Schrödingergleichung in einer diskreten Basis	62
3.3.2 Kontinuierlicher Ortsraum: Wellenfunktion, Ortsoperator, Impulsoperator	63

3.3.3	Schrödinger-Gleichung im kontinuierlichen Ortsraum.	65
3.4	Stationärer Fall: Zeit-unabhängiger Hamilton-Operator	67
3.5	Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten	70
3.5.1	Kommutierende Hamiltonoperatoren	70
3.5.2	Allgemeiner Fall	71
3.5.3	Beispiel: Spin-Präzession	72
3.6	Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild	74
3.6.1	Ehrenfest-Theorem: Teilchen im zeitunabh. Potential $V(\vec{x})$.	77
4	Eindimensionale Potentialprobleme	81
4.1	Randbedingungen für die Wellenfunktion	82
4.1.1	Normierbarkeit, Spektrum	82
4.1.2	Stetigkeit	84
4.2	Konstantes Potential	87
4.3	Gebundene Zustände im Potentialtopf	88
4.3.1	Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden	88
4.3.2	Potentialtopf mit endlicher Tiefe	92
4.4	Unabhängige Freiheitsgrade: Produktansatz	98
4.5	Anwendungen: Quantentopf, Quantendraht, Quantenpunkt	101
4.6	Eigenschaften der Wellenfunktion	104
4.6.1	Untere Schranke für die Energien eines Potentialproblems .	104
4.6.2	Paritätsoperator. Parität der Wellenfunktionen bei symmetrischen Potentialen	105
4.6.3	Gebundene Zustände in 1d sind nicht entartet	106
4.6.4	Zahl der Nullstellen gebundener Zustände in 1d	107
4.6.5	Existenz reellwertiger Eigenfunktionen in 1d	108
4.6.6	Wahrscheinlichkeits-Strom und Kontinuitätsgleichung . . .	109
4.7	Freie Teilchen	112
4.7.1	Ebene Wellen	112
4.7.2	Wellenpakete	114
4.8	Streuung an einer Potentialbarriere	116
4.8.1	Allgemeine Lösung	116
4.8.2	Hohe Potential-Barriere, Raster-Tunnel-Mikroskop	123
4.8.3	Niedrige Potential-Barriere oder Potential-Mulde	125
4.8.4	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte	127
4.9	Der Harmonische Oszillator	130
4.9.1	Methode von Dirac	131
4.9.2	Eigenzustände und Erwartungswerte	136
4.9.3	Grundzustand in der Ortsdarstellung	140
4.9.4	Angeregte Zustände in der Ortsdarstellung	142
4.9.5	Dynamik des harmonischen Oszillators	146
4.9.6	Kohärente Zustände	148

5	Näherungsverfahren	153
5.1	Variationsansatz	153
5.2	WKB-Näherung	157
5.3	Zeitunabhängige Störungstheorie	160
5.3.1	Nicht entartete Störungstheorie	160
5.3.2	Beispiel: Spin-1/2 Teilchen im externen Magnetfeld	165
5.3.3	Störungstheorie für (fast) entartete Zustände	168
5.4	Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie	173
5.4.1	Wechselwirkungsbild (Dirac-Bild)	174
5.4.2	Störungsentwicklung der Wellenfunktion	175
5.4.3	Entwicklung in der Eigenbasis von \hat{H}_0	177
5.4.4	Übergangswahrscheinlichkeit	178
5.4.5	Harmonische oder konstante Störung	179
5.4.6	Konstante Störung: Fermis goldene Regel	180
5.4.7	Harmonische Störung mit $\Omega > 0$	185
5.4.8	Adiabatisches Einschalten der Störung	186
5.5	Zu numerischen Verfahren	188
6	Symmetrietransformationen	189
6.1	Zeittranslationen	189
6.2	Zu Lie-Gruppen	190
6.3	Noethersches Theorem	191
6.4	Räumliche Translationen	192
6.4.1	Translationsoperator	192
6.4.2	Blochsches Theorem	195
6.4.3	Kronig-Penney-Modell	196
6.5	Drehungen	199
6.5.1	Drehung von Spins	199
6.5.2	Bahndrehimpuls	200
6.5.3	Gesamtdrehimpuls und Vertauschungsrelationen	201
6.5.4	Eigenwertproblem von Drehimpulsoperatoren	203
6.5.5	Der Bahndrehimpulsoperator im Ortsraum	209
7	Die Schrödingergleichung im Zentralfeld	215
7.1	Radial- und Drehimpulsanteil	215
7.2	Produktansatz für die Schrödingergleichung	217
7.3	Wasserstoff und H-ähnliche Probleme	219
7.3.1	Entartung	225
7.3.2	Energieschema des H-Atoms ($Z=1$)	226
7.3.3	Lichtemission	226
7.3.4	Wasserstoff-Wellenfunktion	229
7.3.5	Korrekturen zum Wasserstoffspektrum	232

8	Anwendungen: Zwei-Zustands-Systeme	233
8.1	Nicht-zeitabhängige Wechselwirkung	233
8.1.1	Doppelter Potentialtopf: Beispiel NH_3	233
8.1.2	Hamiltonoperator mit Nichtdiagonalelementen	239
8.2	Spin im konstanten + rotierenden Feld:	
	Resonanz	240
8.2.1	NMR	243
8.2.2	MRT	244
8.3	Maser und Laser	245
9	Gemischte Zustände: die Dichtematrix	247
9.1	Erwartungswerte in einem Teilsystem eines reinen Zustands	249
9.2	Dichteoperator, Gemischter Zustand	250
9.2.1	Dichteoperator für einen reinen Zustand	252
9.2.2	Schrödingergleichung für einen gemischten Zustand	254
9.3	Unpolarisierter Strahl	254
9.4	Unvollständige Präparation	255
9.5	Reduzierte Dichtematrix	256
9.5.1	Wärmebad	257
9.5.2	Unabhängiges System	257
9.5.3	Produktzustand	258
9.5.4	Verschränkter Zustand	258
10	Verschränkte Zustände	259
10.1	Der Messprozess	260
10.2	Dekohärenz	263
10.3	EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen	265
10.3.1	Lokale realistische Theorien (hypothetisch)	266
10.3.2	Quantenmechanische Analyse	269
10.3.3	Vergleich	271
10.4	Quanteninformation	272
10.5	Verschränkungsmaß	272
10.5.1	Schmidt-Zerlegung	273
10.5.2	Reduzierte Dichtematrix	274
10.5.3	Von Neumannsche Verschränkungsentropie	275
10.6	No-Cloning-Theorem	276
10.7	Quanten-Teleportation	277
A	Vektoren und Operatoren	A 1
A.1	Heuristische Einführung	A 1
A.1.1	Vektoren in 2 Dimensionen	A 1
A.1.2	Bra- und Ket-Vektoren	A 2
A.2	Lineare Vektorräume	A 5
A.2.1	Der lineare Vektorraum	A 5

A.2.2	Das Skalarprodukt	A 8
A.2.3	Entwicklung in einer Orthonormalbasis	A 10
A.2.4	Der Dualraum	A 11
A.2.5	Folgen und Konvergenz	A 12
A.3	Lineare Operatoren	A 13
A.3.1	Einheitsoperator	A 14
A.3.2	Projektionsoperator	A 15
A.3.3	Matrixdarstellung von Operatoren	A 16
A.3.4	Kommutator	A 17
A.3.5	Spur eines Operators	A 18
A.3.6	Adjungierter Operator	A 20
A.3.7	Äußeres Produkt	A 21
A.3.8	Hermiteische und Selbstadjungierte Operatoren	A 22
A.3.9	Unitäre Operatoren	A 24
A.3.10	Basistransformation („Passive Transformation“)	A 24
A.3.11	Aktive Transformation physikalischer Objekte	A 26
A.4	Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen	A 27
A.4.1	Eigenwerte	A 27
A.4.2	Spektraldarstellung, Funktionen von Operatoren	A 29
A.4.3	Darstellung über Matrizen	A 32
A.4.4	Determinanten	A 35
A.5	Die Delta-Distribution	A 36
A.5.1	δ -Distribution	A 38
A.5.2	Differentiation von Distributionen	A 40
A.5.3	Delta-Distribution mit transformiertem Argument	A 41
A.6	Der Ortsraum	A 43
A.6.1	Funktionen als Vektoren	A 43
A.6.2	Kontinuierlicher Ortsraum	A 45
A.6.3	Zur Spektraldarstellung	A 47
A.6.4	Der Ortsoperator	A 48
A.6.5	Spektralsatz, Erwartungswerte	A 51
A.7	Der Impulsraum	A 52
A.7.1	Diskrete Fouriertransformation (Fourierreihen)	A 52
A.7.2	Kontinuierliche Fouriertransformation	A 56
A.7.3	Faltungssatz und Ableitungen	A 58
A.7.4	Der Impulsraum	A 59
A.7.5	Der Impulsoperator	A 61
A.7.6	Gemischt diskret/kontinuierliche Fouriertransformation	A 65
A.8	Kommutatoren	A 69
A.8.1	Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren	A 69
A.8.2	Gemeinsame Eigenvektoren kommutierender Operatoren	A 70
A.8.3	Die Unbestimmtheitsrelation	A 75
A.9	Gaußsche Integrale	A 78

A.10 Der Hilbertraum	A 80
A.10.1 Von Neumansche Projektionsoperatoren	A 81
A.10.2 Erweiterter Hilbertraum	A 85
A.11 Singulärwertzerlegung	A 87
A.11.1 Kompakte SVD	A 87
A.11.2 SVD als Summe von äußeren Produkten	A 88
A.11.3 Zusammenhang mit der Eigenwertzerlegung	A 89
A.11.4 Darstellung der SVD mit unitären Transformationsmatrizen	A 90
A.11.5 Pseudoinverse	A 91
A.11.6 Anwendungen	A 92
A.12 Ergänzungen	A 93
A.12.1 Kommutatoren	A 93
A.12.2 Baker-Hausdorff-Formeln	A 93
A.12.3 Hellman-Feynman-Theorem	A 93
A.12.4 Reine Zustände mit mehreren Freiheitsgraden	A 94
A.13 Weitere Ergänzungen (2019)	A 95
A.13.1 Allgemeiner Zeitentwicklungsoperator, Dyson-Reihe	A 95
A.13.2 Reellwertige Kombinationen der Kugelflächenfunktionen	A 100
A.13.3 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	A 102

Einleitung

Die Quantenmechanik ist von zentraler Bedeutung für unser Verständnis der Natur. Schon einfache Experimente zeigen, wie wir sehen werden, dass das klassische deterministische Weltbild mit seinen wohldefinierten Eigenschaften der Materie inkorrekt ist. Am augenscheinlichsten tritt dies auf mikroskopischer Skala zutage, in der Welt der Atome und Elementarteilchen, die man nur mit Hilfe der Quantenmechanik beschreiben kann. Aber natürlich ist auch die makroskopische Welt quantenmechanisch, was z.B. bei Phänomenen wie dem Laser, der LED, der Supraleitung, Ferromagnetismus, bei der Kernspinresonanz (MR in der Medizin), oder auch bei großen Objekten wie Neutronensternen wichtig wird.

Einer der zentralen Punkte der Quantenmechanik ist, dass nur Aussagen über *Wahrscheinlichkeiten* gemacht werden können, anders als in der klassischen deterministischen Physik, in der man das Verhalten einzelner Teilchen mittels der Bewegungsgleichungen vorhersagen kann. Die entsprechende Bewegungsgleichung in der Quantenmechanik, die Schrödingergleichung, beschreibt statt deterministischer Orte sogenannte Wahrscheinlichkeitsamplituden.

Die Vorhersagen der Quantenmechanik und ihrer relativistischen Verallgemeinerung, der Quantenfeldtheorie, haben bisher jeder Überprüfung standgehalten, in letzter Zeit auch auf immer präziserer atomarer Ebene, die zuvor oft nur Gedankenexperimenten vorbehalten war. Die Struktur der Quantenmechanik macht ihre „anschauliche“ Interpretation (und damit ein anschauliches Weltbild !) zu einer schwierigen, aber auch extrem interessanten Herausforderung, deren Fragen weiterhin Gegenstand aktueller Forschung sind. In den letzten Jahren hat es eine stürmische Entwicklung in der Anwendung der experimentell immer besser beherrschbaren fundamentalen Quantenmechanik gegeben, z.B. für die Quanteninformatik.

tionstheorie, mit zum Teil spektakulären Experimenten („Quantenteleportation“), die zentral die nicht-lokalen Eigenschaften der Quantenmechanik nutzen. Grundlegende quantenmechanische Phänomene werden auch für speziell konstruierte Anwendungen immer interessanter, wie etwa die Quantenkryptographie oder Quantencomputer.

Diese Vorlesung vermittelt eine Einführung in die Quantenmechanik. Wir werden zunächst einige grundlegende Experimente besprechen und sehen, dass ihre Resultate uns zum Verlassen der klassischen Physik zwingen. Sie führen auch zur Struktur der Quantenmechanik. Auf diesen Grundlagen aufbauend werden wir die Schrödingergleichung behandeln und mit ihrer Hilfe quantenmechanische Probleme wie Potentialtöpfe, den harmonischen Oszillator und das Wasserstoffatom berechnen, sowohl exakt als auch mit Näherungsverfahren.

Wegen der begrenzten zur Verfügung stehenden Zeit müssen in dieser Vorlesung viele Aspekte unbeleuchtet bleiben. Es wird daher empfohlen, auch Lehrbücher zur Ergänzung und Vertiefung des Lehrstoffes zu benutzen, von denen im Folgenden einige angegeben werden.

Die benötigte und zum Teil ungewohnte Mathematik wird im Anhang dieses Vorlesungsskripts besprochen und in den ersten Wochen parallel behandelt. Für das Verständnis der Quantenmechanik und zum Erlernen quantenmechanischer Rechnungen ist das *selbstständige Lösen der Übungsaufgaben* besonders wichtig.

Zum Schluss dieser Einleitung noch ein Ausblick auf weitere Vorlesungen: Die Behandlung der Quantenmechanik, hinsichtlich Anwendung, Methoden und Interpretation, wird in der Vorlesung *Fortgeschrittene Quantenmechanik* fortgesetzt. Da die Schrödingergleichung das Verhalten von Ensembles *einzelner* Teilchen beschreibt, muss man den Formalismus für die Behandlung von Systemen vieler Teilchen erweitern. Die Fortgeschrittene Quantenmechanik wird eine Einführung in diese sogenannte Zweite Quantisierung vermitteln. Ausführlicher wird die so entstehende nicht-relativistische Vielteilchenphysik, Grundlage aktueller Forschung in der Festkörperphysik, im ersten Teil der Vorlesung *Quanten und Felder* behandelt. Im zweiten Teil dieser Vorlesung wird die Dirac-Gleichung besprochen, die relativistische quantenmechanische Einteilchengleichung. Als Synthese vermittelt der dritte Teil schließlich eine Einführung in relativistische Vielteilchentheorien, die Quantenfeldtheorien.

Literatur

Es gibt eine große Zahl von Büchern über die Quantenmechanik, darunter auch viele gute Einführungen. In der folgenden Auswahl werden vor allem einige Bücher erwähnt, die im Aufbau der Vorlesung ähneln oder die besonders gut zugänglich sind.

Zugang wie in der Vorlesung:

- J.L. BASDEVANT, J. DALIBARD, *Quantum Mechanics*, 2005.
Sorgfältige Darstellung, die sowohl mathematische Grundlagen und konzeptionelle Fragen als auch neue Experimente und Anwendungen behandelt.
- R. SHANKAR, *Principles of Quantum Mechanics*, 2011.
Mit Mathematikteil. Recht ausführlich und auch weiterführend.
- M. LE BELLAC, *Quantum Physics*, 2012. Sorgfältige Darstellung, aber auf recht hohem Niveau; nicht als alleinige Einführung.
- H. MITTER, *Quantentheorie*, 3. Auflage 1994.
Gut verständlich. Die Vorlesung folgt im ersten Abschnitt zum Teil diesem Buch. Themenauswahl des Buchs sehr knapp. Vergriffen. Als Postskript erhältlich unter physik.uni-graz.at/~hem.
- J.J. SAKURAI, J.J. NAPOLITANO *Modern Quantum Mechanics*, 2010.
Eine der ersten Darstellungen, welche die Quantenmechanik über grundlegende Experimente aufbaut. Relativ hohes Niveau.
- R.P. FEYNMAN, R.B. LEIGHTON, M. SANDS, *Feynman Vorlesungen über Physik III: Quantenmechanik*, 1988.

Feynmans unverwechselbarer Stil mit sehr ausführlichen Erklärungen. Vorlesung von 1965. Nicht so systematisch wie andere Bücher.

L.E. BALLENTINE, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, 2014.
Mit Mathematikteil. Etwas mathematisch formaler und anspruchsvoller als die übrigen Bücher. Diskutiert auch Interpretationsfragen und neuere Experimente. Relativ ausführlich.

A. PERES, *Quantum Theory: Concepts and Methods*, 1995.
Sehr sorgfältige Behandlung der physikalischen und mathematischen Konzepte. Enthält auch Kapitel zur Quanteninformationstheorie.

Zugang über die Schrödingergleichung:

W. NOLTING, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1 und 5/2: Quantenmechanik*, 2013/2015.
Viele durchgerechnete Aufgaben. Mit Mathematikteil. Ausführlicher Teil zu Experimenten.

T. FLIESSBACH, *Quantenmechanik*, 2008.
Klare und recht knappe Darstellung in der Art eines Vorlesungsskriptes. Kurzer Mathematikteil. Einführung wie in dieser Vorlesung.

A. MESSIAH, *Quantenmechanik I,II*, 1991.
Ein Standardwerk. Ausführliche Erklärungen.

E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, 1998.
Sehr ausführlich und umfassend, mit detaillierten Rechnungen. Für eine Einführung zu umfangreich.

C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOE, *Quantenmechanik 1,2*, 1999 (deutsche Ausgabe 2010).
Extrem ausführlich, aber unübersichtlich. Alle Rechnungen komplett.

Zur Interpretation der Quantenmechanik:

Auch hier gibt es zahlreiche Werke, von denen einige wenige erwähnt seien.

E. SQUIRES, *The Mystery of the Quantum World*, 1994.

Elementar und auf das „Messproblem“ (Kollaps der Wellenfunktion) fokussiert.

Y. AHARONOV, D. ROHRLICH, *Quantum Paradoxes*, 2005.

Übersicht über die Paradoxien in der Interpretation der Quantenmechanik.

J. AUDRETSCH, *Verschränkte Systeme*, 2005.

Einführung in die *Quanteninformationstheorie*. Mathematikteil. Knappe Besprechung der Grundlagen der QM. Fokus auf nicht-klassische Eigenschaften als Grundlage der Quanteninformationstheorie.

Übungsbücher:

S.FLÜGGE, *Rechenmethoden der Quantentheorie* und *Practical Quantum Mechanics*.

Viele systematisch gegliederte und gelöste Aufgaben. Die beiden Bücher sind zu einem großen Teil gleich. Diverse Ausgaben.

D.GRAU, *Übungsaufgaben zur Quantentheorie*, 1993.

Weniger systematisch.

Kapitel 1

Wellen und Teilchen

Wie alle Theorien kann man auch die Quantenmechanik nicht *herleiten*, genausowenig wie etwa die Newtonschen Gesetze. Die Entwicklung einer Theorie erfolgt anhand experimenteller Beobachtungen, oft in einem langen Prozess von Versuch und Irrtum. Dabei sind oft neue Begriffsbildungen nötig. Wenn die Theorie nicht nur die bisherigen Beobachtungen beschreibt, sondern eigene Aussagekraft hat, folgen aus ihr Vorhersagen für weitere Experimente, die überprüfbar sind. Wenn diese Vorhersagen eintreffen, ist die Theorie insoweit bestätigt, aber nicht "bewiesen", denn es könnte immer andere Experimente geben, die nicht richtig vorhergesagt werden. Trifft dagegen auch nur eine Vorhersage der Theorie *nicht* ein, so ist sie *falsifiziert*. Die in vielen Aspekten zunächst sehr merkwürdige Quantenmechanik hat bisher alle experimentellen Überprüfungen bestens überstanden, im Gegensatz zu einigen vorgeschlagenen Alternativen (z.B. mit „Hidden Variables“).

Wir folgen in dieser Vorlesung nicht der historischen Entwicklung der Quantenmechanik mit ihren Umwegen, sondern behandeln einige Schlüsselexperimente, an denen das Versagen der klassischen Physik besonders klar wird, und die zu den Begriffen der Quantenmechanik führen. Dabei kann, im Sinne des oben gesagten, die Quantenmechanik nicht „hergeleitet“, sondern nur plausibel gemacht werden.

Die drastischste Beobachtung, die zum Verlassen des klassischen Weltbildes führt, ist, dass *alle Materie und alle Strahlung gleichzeitig Teilchencharakter und Wellencharakter* hat. Besonders klar wird dies im sogenannten Doppelspaltexperiment. Dabei laufen Teilchen oder Strahlen auf eine Wand mit zwei Spalten zu. Dahinter werden sie auf einem Schirm detektiert.

1.1 Das Doppelspaltexperiment mit klassischen Teilchen

1.1.1 Kugeln

Wir untersuchen, welches Verhalten wir bei Kugeln erwarten, die durch die klassische Newtonsche Mechanik beschrieben werden. (Tatsächliche Kugeln verhalten sich natürlich quantenmechanisch. Die Effekte sind aber wegen ihrer hohen Masse nicht erkennbar).

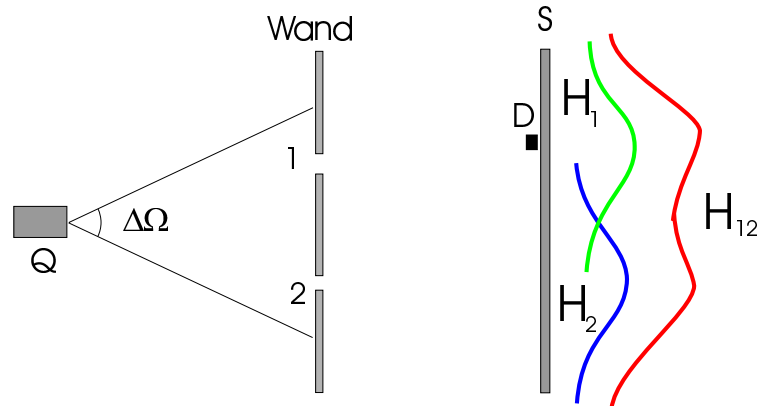


Abbildung 1.1: *Doppelspaltexperiment mit Kugeln. H beschreibt die beobachteten Auftreffhäufigkeiten.*

Wir machen ein Gedankenexperiment mit dem Aufbau, der in Abbildung (1.1) skizziert ist.

- Eine Quelle schießt Kugeln zufällig in den Raumwinkel $\Delta\Omega$. An den Spalten werden die Kugeln gestreut.
- Auf dem Schirm S werden die Kugeln registriert. Die Koordinate entlang des Schirms sei x . Aus der Häufigkeit des Auftreffens von Kugeln in einem Intervall $(x, x + \Delta x)$ ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $P(x)\Delta x$, dass eine Kugel in diesem Intervall ankommt.
- Die Quelle wird mit so geringer Intensität betrieben, dass die Kugeln einzeln ankommen.

Das Experiment wird nun auf verschiedene Weisen durchgeführt:

- 1) Nur Spalt 1 ist offen: dies liefert die Verteilung $P_1(x)$
- 2) Nur Spalt 2 ist offen: dies liefert die Verteilung $P_2(x)$
- 3) Beide Spalte sind offen: dies liefert $P_{12}(x)$, nämlich einfach die Summe $P_{12}(x) = P_1(x) + P_2(x)$ der vorherigen Verteilungen.

1.1.2 Wasserwellen

Wir wiederholen den Versuch mit Wasserwellen. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung (1.2) dargestellt.

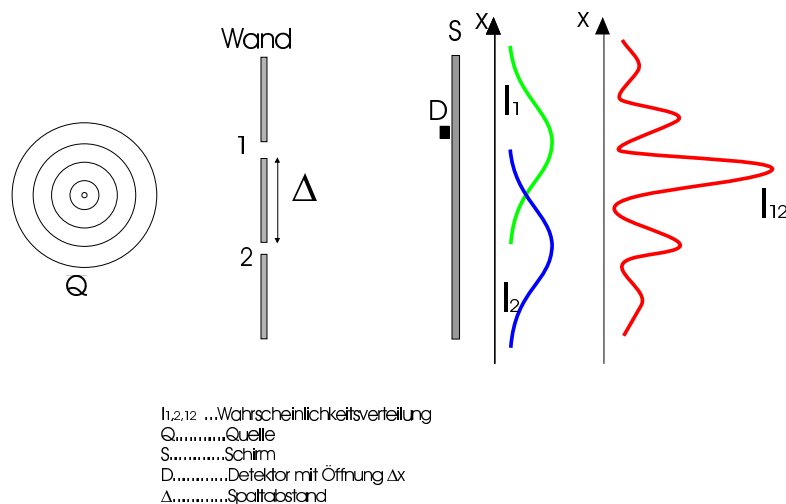


Abbildung 1.2: *Doppelspaltexperiment mit Wasserwellen.*

- Die Quelle erzeugt kreisförmige Wellen.
- Die Wand hat wieder zwei Spalte.
- Der Schirm S sei ein Absorber, so dass keine Wellen reflektiert werden.
- Wir finden, dass die Auslenkung beim Schirm mit der Zeit oszilliert, mit einer ortsabhängigen *Amplitude*.
- Der Detektor D messe die Intensität $I = |\text{Amplitude}|^2$.

1.1. Das Doppelspaltexperiment mit klassischen Teilchen

Man beobachtet:

1. Die Intensität I kann alle positiven Werte annehmen (abhängig von der Quelle). Es tritt keine Quantelung auf.
2. Wir lassen nur Spalt 1 oder 2 offen und finden:
Die Intensitäten I_1 bzw. I_2 gleichen den entsprechenden Häufigkeiten beim Experiment mit Kugeln.
3. Wir lassen beide Spalte offen:
 $I_{12}(x)$ zeigt ein Interferenzbild; $I_{12} \neq I_1 + I_2$.
Es hängt vom Abstand Δ der Spalte ab.
Die Interferenz zwischen beiden (Teil)Wellen ist an manchen Stellen *konstruktiv* und an anderen *destruktiv*. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn
Abstand (Detektor zu Spalt 1) - Abstand (Detektor zu Spalt 2) = $n \cdot \lambda$,
wobei λ die Wellenlänge ist, und $n \in \mathbb{N}$.
4. Mathematische Beschreibung:
Es ist bequem, zur Beschreibung der zeitlichen Oszillation die Funktion $e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$ zu verwenden, von der hier nur der Realteil benutzt wird.

Die momentane Auslenkung am Ort des Detektors D ist

$$\begin{aligned} A_1 &= \operatorname{Re}(a_1 e^{i\omega t}) && \text{nur Spalt 1 offen} \\ A_2 &= \operatorname{Re}(a_2 e^{i\omega t'}) && \text{nur Spalt 2 offen} \\ A_{12} &= \operatorname{Re}(a_1 e^{i\omega t} + a_2 e^{i\omega t'}) && \text{beide Spalte offen} \\ a_1, a_2 &\in \mathbb{C} \end{aligned}$$

Der Bezug zu den gemessenen Intensitäten ist

$$\begin{aligned} I_1 &= |a_1 e^{i\omega t}|^2 &&= |a_1|^2 \\ I_2 &= |a_2 e^{i\omega t'}|^2 &&= |a_2|^2 \\ I_{12} &= |a_1 e^{i\omega t} + a_2 e^{i\omega t'}|^2 &&= |a_1|^2 + |a_2|^2 + [2|a_1||a_2|\cos(\delta)] \\ &&&= I_1 + I_2 + [2|a_1||a_2|\cos(\delta)] \quad . \end{aligned}$$

Der Term in der eckigen Klammer ist der *Interferenzterm*, der von der *Phasendifferenz* δ abhängt, die sich aus dem Gangunterschied ergibt.

1.2 Licht

Die übliche sehr erfolgreiche Beschreibung von Licht in der makroskopischen Welt ist die einer Welle, mit elektrischen und magnetischen Feldern. Die durch Experimente notwendig gewordene teilchenartige Beschreibung über Photonen war eine Revolution.

Licht besteht aus Photonen

Vor der Besprechung des Doppelspaltexperiments seien kurz einige frühe Experimente erwähnt, welche die Teilchennatur von Licht zeigen.

- Die Hohlraumstrahlung, also das temperaturabhängige Spektrum eines schwarzen Körpers, lässt sich klassisch nicht verstehen. Bei einer klassischen Wellennatur des Lichts würde die Intensität des Spektrums zu hohen Frequenzen hin divergieren. Die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes wäre unendlich ! Die Erklärung für das tatsächlich beobachtete Spektrum fand Planck im Jahr 1900 (am selben Tag, an dem er die genauen experimentellen Ergebnisse erfuhr !), indem er postulierte, dass Licht nur in festen Einheiten der Energie $E = h\nu$ abgestrahlt wird. Die später Photonen genannten „Quanten“ gaben der Quantentheorie ihren Namen. Dieses Postulat war eine „Verzweiflungstat“ Plancks und stieß auf grosse Skepsis. Einstein nannte es „verrückt“.
- Beim Photoeffekt schlägt ein Photon der Frequenz ν aus einem Metall ein Elektron heraus, das mit der kinetischen Energie $h\nu - \Phi$ austritt, wobei Φ eine Austrittsarbeit ist. Es gibt daher eine Schwelle für die Frequenz des Photons, unterhalb derer keine Elektronen austreten. Klassisch hätte man erwartet, dass bei *jeder* Photonfrequenz mit zunehmender Lichtintensität mehr und schnellere Elektronen „los-geschüttelt“ würden. Stattdessen bestimmt die Intensität des Lichtes nur die *Anzahl* der austretenden Elektronen und auch nicht ihre kinetische Energie. Mit der Lichtquantenhypothese konnte Einstein 1905 den Photoeffekt erklären. Es war diese Arbeit, für die er 1921 den Nobelpreis erhielt.
- Auch der Comptoneffekt, mit Streuung von Licht an Elektronen, lässt

sich nur über Photonen erklären.

- Noch direkter bemerkt man die Partikelstruktur von Licht mit Geigerzählern, Photomultipliern oder mit CCDs (Digitalkameras!). Interessanterweise kann man sogar mit bloßem Auge bei einer schwach beleuchteten Wand fleckige Helligkeitsschwankungen erkennen, die sich schnell ändern. Sie beruhen auf der Schwankung der Anzahl auftretender Photonen, die man ab etwa 10 pro 100msec wahrnehmen kann.

Licht hat Wellennatur

Die Wellennatur des Lichtes erkennt man klar am Doppelspaltexperiment: Aufbau und Ergebnis bezüglich der Intensitäten verhalten sich genau wie beim Experiment mit Wasserwellen. In der Maxwelltheorie ist die Intensität des Lichts proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes $I \sim \vec{E}^2$, somit von derselben Struktur wie bei den Wasserwellen, nur dass jetzt das elektrische und das magnetische Feld die Rolle der Amplitude spielen.

Ganz anders als bei Wasserwellen ist aber das Auftreffen des Lichtes auf den Schirm: die Photonen treffen *einzel*n auf, jeweils mit der Energie $h\nu$, und erzeugen trotzdem ein Interferenzbild, wenn 2 Spalte geöffnet sind ! Der Auftreffpunkt eines einzelnen Photons lässt sich dabei *nicht* vorhersagen, sondern nur die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung !

1.3 Elektronen

Noch etwas deutlicher wird die Problematik von Teilchen- und Wellennatur im Fall von Materie, wie Elektronen oder Atomen. Die „Teilchennatur“ ist hier sehr klar. Zum Beispiel kann man für ein einzelnes Elektron Ladung und Masse bestimmen.

Interferenz von Elektronen

Das Verhalten am Doppelspalt zeigt aber wieder Wellennatur (siehe Abbildung 1.3) ! Experimentelle Beobachtungen:

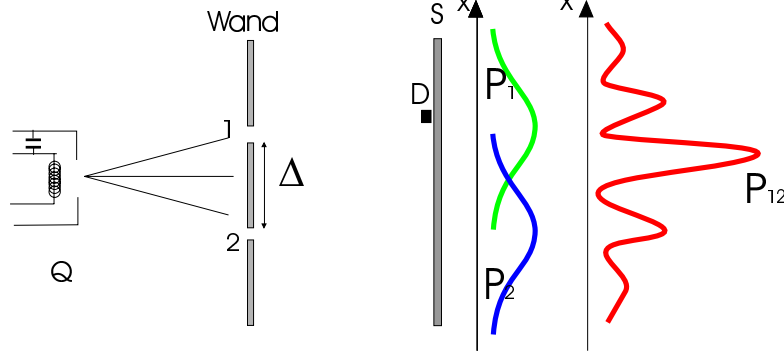


Abbildung 1.3: Doppelspaltexperiment mit Elektronen.

1. Die Elektronen kommen (wie klassische Teilchen) als Einheiten am Detektor an.
2. In Abhängigkeit vom Ort des Detektors variiert die Zählrate.
3. Gemessen wird eine Häufigkeitsverteilung, d.h. die Auftreffwahrscheinlichkeit.
4. Öffnet man nur Spalt 1 oder nur Spalt 2, so tritt eine Häufigkeitsverteilung wie bei Kugeln (oder bei Wellen mit nur 1 offenen Spalt) auf.
5. Öffnet man dagegen beide Spalte, so beobachtet man ein Interferenzmuster, d.h. wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{12} \neq P_1 + P_2$. Insbesondere *sinkt* durch das Öffnen des 2. Spaltes an manchen Stellen sogar die Auftreffwahrscheinlichkeit auf Null.

Dasselbe Verhalten hat man auch mit Neutronen, Atomen und sogar Fulleren-Molekülen beobachtet ! Die Mathematik zur korrekten Beschreibung des Experiments ist in ihrer Struktur sehr einfach. Wir können, wie bei Wellen, komplexwertige Amplituden, sogenannte „Wahrscheinlichkeitsamplituden“ φ_1 und φ_2 definieren, aus denen wir die Intensität (=Auftrittswahrscheinlichkeit) als Betragsquadrat erhalten

$$\begin{aligned} P_1 &= |\varphi_1|^2 \\ P_2 &= |\varphi_2|^2 \\ P_{1,2} &= |\varphi_1 + \varphi_2|^2 \end{aligned}$$

1.3. Elektronen

Dies ist analog zu Wellen. Bei klassischen Wellen sind die komplexen Zahlen ein mathematischer Trick zur Vereinfachung, von denen nur der Realteil verwendet wird. Quantenmechanisch stellt sich heraus, dass für die Wahrscheinlichkeitsamplitude komplexe Zahlen verwendet werden *müssen* (z.B. bei Spins, s.u.).

Man kann die Bahn eines einzelnen Elektrons *nicht* vorhersagen, sondern nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines ganzen Ensembles von Elektronen !

1.3.1 de Broglie Wellenlänge

Die relevante Längenskala für freie quantenmechanische Teilchen, *sowohl Photonen als auch Elektronen (!)*, ist die

DE-BROGLIE-WELLENLÄNGE	
$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$	(1.1)

Für nichtrelativistische Elektronen ist der Impuls durch $p^2/2m = E_{kin}$ gegeben, allgemein durch $p = mv/\sqrt{1 - v^2/c^2} = \sqrt{E_{ges}^2 - m^2}$. Auch Photonen besitzen einen im Experiment messbaren Impuls der Größe $p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda}$.

Diese Längenskala λ erscheint sowohl im Doppelspaltexperiment, als auch z.B. bei der Streuung von Teilchen mit Impuls p an einem Kristall. Man erhält dort ein Interferenzbild (Davisson-Germer-Experiment), und zwar für Elektronen mit Impuls p dasselbe wie für Photonen mit demselben Impuls!

Wie wir in Kap. 4.7 sehen werden, werden freie Elektronen quantenmechanisch durch eine Wahrscheinlichkeitsamplitude in der Form einer ebenen Welle e^{ipx} beschrieben.

Quantenmechanische Effekte werden unterhalb einer Längenskala der Größenordnung der de-Broglie-Wellenlänge λ wichtig. Sie beträgt zum Beispiel bei

$$\begin{aligned} \text{Protonen: } \lambda &\simeq \frac{0.28 \text{ \AA}}{\sqrt{E_{kin}/\text{eV}}} \\ \text{Elektronen: } \lambda &\simeq \frac{12 \text{ \AA}}{\sqrt{E_{kin}/\text{eV}}} \\ \text{Photonen: } \lambda &\simeq \frac{12400 \text{ \AA}}{E/\text{eV}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Zu freien Photonen wie zu freien Materieteilchen gehört auch eine, zuerst ebenfalls von de Broglie postulierte, charakteristische Frequenz ν mit

$$\boxed{E_{kin} = h\nu = \hbar\omega .} \quad (1.3)$$

Mehr dazu im Kapitel 4.

Eine andere fundamentale Länge ist die *Compton-Wellenlänge*

$$\lambda^C = \frac{h}{mc} . \quad (1.4)$$

Sie hängt nicht vom Impuls ab. Sie ist gleich der de-Broglie Wellenlänge eines massiven Teilchens mit Impuls $p = mc$. Anders gesagt: Ein Photon mit der Wellenlänge λ^C hat dieselbe Energie wie ein ruhendes Teilchen der Masse m . Für ein Elektron beträgt die Compton-Wellenlänge 0.024 \AA . Diese Wellenlänge ist bei der Compton-Streuung und in der relativistischen Quantenfeldtheorie relevant.

1.3.2 Experiment zur Bestimmung der Trajektorie

Da die Elektronen im Doppelspaltexperiment einzeln am Detektor eintreffen, kann man vermuten, dass jedes Elektron nur entweder durch Spalt 1 oder durch Spalt 2 geht. Wir wiederholen daher das Doppelspaltexperiment mit zwei geöffneten Spalten. Gleichzeitig zum Signal, das wir am Schirm messen, wollen wir versuchen festzustellen, durch welchen Spalt das Elektron geht. Zu diesem Zweck platzieren wir hinter dem Doppel-

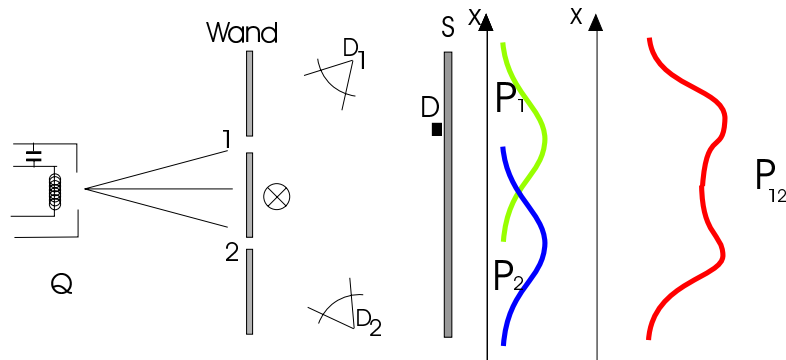


Abbildung 1.4: *Experiment zur Bestimmung der Trajektorie.*

spalt eine Lichtquelle, wie in Abbildung 1.4. Wenn ein Elektron durch einen der Spalte fliegt, entsteht durch Streuung von Photonen am Elektron im zugehörigen Detektor ein Lichtblitz. Man kann dann aus dem jeweiligen Lichtblitz folgern, durch welchen Spalt das Elektron geflogen ist.

Wenn man das Experiment durchführt, beobachtet man, dass es mit jedem auf dem Schirm nachgewiesenen Elektron nur einen Lichtblitz gibt, entweder von Spalt 1 oder von Spalt 2. Wenn wir allerdings die orts aufgelöste Auftrefferate analysieren, finden wir nun

$$P_{12} \simeq P_1 + P_2 \quad ,$$

wobei P_1 , P_2 die Wahrscheinlichkeiten des Einfachspalt-Experimentes sind; d.h. die Interferenz ist durch Einschalten der Lichtquelle (fast) verschwunden ! Schalten wir das Licht wieder aus, ist die Interferenz wieder da.

Offensichtlich hat die Elektron-Licht-Wechselwirkung die Elektronen drastisch gestört !

Man könnte daran denken, die Lichtintensität zu reduzieren. Dabei zeigt sich jedoch, dass nun nicht mehr gleichzeitig zu jedem Detektorsignal ein Lichtblitz auftritt. Dies liegt daran, dass zu wenige Photonen aus der Lichtquelle austreten. Wenn wir die Fälle untersuchen, bei denen ein Lichtblitz aufgetreten ist, erhalten wir nach wie vor keine Interferenz. Umgekehrt zeigt die Auftrefferate derjenigen Elektronen, bei deren Durchgang kein Lichtblitz registriert wurde, wieder ein Interferenzbild.

Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, den Einfluss der Photonen auf die Elektronen zu reduzieren. Das Elektron wird in unserem Versuch detektiert, indem zumindest 1 Photon am Elektron gestreut wird, wodurch gleichzeitig die Bahn des Elektrons gestört wird. Die Impulsänderung des Elektrons hängt vom Impuls des Photons ab. Zwischen dem Impuls p und der Wellenlänge λ besteht die Beziehung $p = h/\lambda$. Um den Impuls des Photons und somit den Impulsübertrag auf das Elektron zu reduzieren, muss die Wellenlänge des Lichtes vergrößert werden. Wenn wir das tun, beobachten wir, dass oberhalb einer charakteristischen Wellenlänge das Interferenzbild wieder auftaucht. Die charakteristische Wellenlänge entspricht dem Abstand der Spalte, ist somit gerade so groß, dass wir nun nicht mehr genau sagen können, durch welchen Spalt das Elektron gegangen ist !

1.4 Folgerungen

Die beschriebenen Experimente legen eine Reihe von Schlussfolgerungen nahe. Die allgemeine Gültigkeit dieser Folgerungen zeigt sich durch die dargestellten und viele andere Experimente und deren theoretische Beschreibung.

Die Teilchen kommen im Doppelspaltexperiment anscheinend an zufälligen Orten an. Tatsächlich zeigt es sich, dass der Auftreffort eines *einzelnen* Teilchens nicht vorhergesagt werden kann. Allgemein gilt

- Deterministische Aussagen über das Verhalten *einzelner* Teilchen sind in der Regel nicht möglich. Berechnen kann man nur *Wahrscheinlichkeiten* für ein *Ensemble* von gleichartig präparierten Teilchen. Diese Wahrscheinlichkeiten sind wohldeterminiert.
- Elektronen und Photonen kommen einzeln als Teilchen an. Ihre Auftreff-Wahrscheinlichkeit ist wie die Intensität von Wellen verteilt.
- Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Experiment einen bestimmten Ausgang nimmt, ist durch das Betragsquadrat einer komplexen Zahl φ , der „Wahrscheinlichkeitsamplitude“ gegeben.

$$P = |\varphi|^2 \quad (1.5)$$

- Wenn ein Ereignis auf verschiedenen Wegen i erreicht werden kann, sind die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Einzelereignisse aufzusummieren (wie die Amplituden bei Wellen)

$$\varphi = \sum_{i=1}^m \varphi_i \quad (1.6)$$

Hierdurch tritt Interferenz auf.

Bei makroskopischer Physik sind Interferenzterme in der Regel so winzig, dass sie nicht mehr beobachtbar sind. Dadurch wird die makroskopische Physik „klassisch“.

Wellen- und Teilcheneigenschaften werden in der Quantenmechanik mit Hilfe der „Wahrscheinlichkeitsamplitude“ beschrieben. Elektronen und Photonen sind weder klassische Teilchen noch klassische Wellen.

Kapitel 2

Zustände und Messungen

Jede physikalische Theorie enthält physikalische Konzepte, einen mathematischen Apparat und einen Satz von Korrespondenzregeln, der die Konzepte mit der mathematischen Beschreibung verbindet. Diese Korrespondenzen sind oft so „offensichtlich“, dass man nicht weiter darüber nachdenkt, wie zum Beispiel bei der Beschreibung des Ortes eines Teilchens durch reelle Zahlen. Der mathematische Apparat der Quantenmechanik und die zugehörigen Korrespondenzregeln sind weniger intuitiv und bedürfen sorgfältiger Überlegungen.

2.1 Zustände

Wir haben schon erfahren, dass bei Messungen beliebiger Größen („Observablen“) nur *Wahrscheinlichkeiten* für die Ergebnisse angegeben werden können. Diese Wahrscheinlichkeiten hängen für eine zu messende physikalische Größe (etwa den Auftreffort eines Elektrons auf einem Schirm) von der Präparation der gemessenen Objekte ab. Der Auftreffort eines Elektrons ist aber nicht deterministisch bestimmt. Zwei gleichartig präparierte Elektronen werden im allgemeinen an verschiedenen Orten auftreffen. Die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Auftrefforte sind dagegen wohldeterminiert. Es macht daher Sinn, die Elektronen durch solche Wahrscheinlichkeiten zu charakterisieren, oder äquivalent durch die Präparation:

2.1. Zustände

ZUSTAND
Ensemble von Teilchen, die gleichartig präpariert sind.

Äquivalent: Durch die gleichartige Präparation sind die *Wahrscheinlichkeitsverteilungen aller Observablen bestimmt*.

Der Zustandsbegriff ist eines der meist diskutierten Konzepte der Quantenmechanik. Es gibt dabei vor allem unterschiedliche Zugänge zur Betrachtung *einzelner* Teilchen, die hier nur ganz kurz angesprochen werden können.

1. In der traditionellen Kopenhagener Interpretation der Quantenmechanik wird auch vom Zustand oder der Wellenfunktion *eines einzelnen Teilchens* gesprochen. Ein solcher Zustand muss mehrere Messergebnisse (z.B. Auftrefforte) erlauben. Wenn eines dieser Messergebnisse tatsächlich eingetreten ist (das Elektron ist an einem bestimmten Ort gemessen worden) dann spricht man in diesem Zugang von einem „*Kollaps der Wellenfunktion*“: nach der Messung ist der Ort des einzelnen Teilchens eindeutig bekannt. Seine Wellenfunktion (sein Zustand) hat sich plötzlich geändert. Dies führt zu Interpretationsschwierigkeiten.
2. Diese Schwierigkeiten verringert man, wenn man darauf verzichtet, von dem Zustand eines einzelnen Teilchens zu sprechen, sondern nur unendlich große Ensembles gleichartig präparierter Teilchen betrachtet. Hierfür sind Wahrscheinlichkeitsverteilungen für alle Messungen wohldefiniert. Das einzelne Messergebnis ändert nichts an diesen Verteilungen. (Wenn man aber Teilchen mit einem bestimmten Messergebnis nach der Messung selektiert, dann ist das Ensemble solcher Teilchen neu präpariert und im allgemeinen anders als zuvor.) Diese Sichtweise wird z.B. im Buch von Ballentine ausführlich diskutiert.

Wir werden in dieser Vorlesung solche Interpretationsfragen weitgehend zurückstellen und uns auf die tatsächlichen Aussagen der Quantenmecha-

nik für den Ausgang von Experimenten konzentrieren. Hierüber herrscht Einigkeit und Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Abkürzend (und weil dieser Sprachgebrauch sehr üblich ist) werden wir auch gelegentlich vom einem „Teilchen im Zustand ...“ sprechen. Damit soll aber immer das entsprechende Ensemble gemeint sein.

Wir behandeln in dieser Vorlesung die Quantenmechanik von Ensembles einzelner Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken. Ein Strahl von Teilchen soll z.B. so verdünnt sein, dass die einzelnen Teilchen nichts voneinander merken. Die Umgebung, wie z.B. magnetische Felder oder das Coulomb-Potential eines Atomkerns, betrachten wir als fest vorgegeben, ohne Rückwirkung der quantenmechanisch behandelten Teilchen auf diese Umgebung. Die Berücksichtigung dieser Rückwirkung bedarf der *Vielteilchen*-Quantenmechanik, welche in späteren Vorlesungen behandelt werden wird.

2.2 Polarisationsexperimente

Wir werden nun einige einfache Experimente mit polarisiertem Licht diskutieren. Dies wird uns anschließend zur mathematischen Beschreibung der Quantenmechanik führen.

2.2. Polarisationsexperimente

Wir haben schon gesehen, dass Licht aus Photonen besteht, die einzeln bei einem Detektor eintreffen. Wir werden die Experimente daher mittels Photonen beschreiben müssen. Die Experimente kann man bei hohen Lichtintensitäten auch alle im Wellenbild verstehen, d.h. mit elektrischen und magnetischen Feldern. Bei geringen Intensitäten (und deswegen auch im allgemeinen Fall) macht die Beschreibung über Felder wegen der Teilchennatur des Lichtes aber keinen Sinn. Tatsächlich sieht man in der relativistischen Quantenfeldtheorie, dass ein „elektrisches Feld“ eines einzelnen Photons kein vernünftiges Konzept ist. Was wir aus den Experimenten lernen werden, gilt auch anderswo, wo es keine entsprechende klassische Beschreibung durch Felder gibt. Polarisationsexperimente mit Photonen sind günstig, weil sie besonders einfach strukturiert sind, weil sie nahezu ideal durchführbar sind, und weil die Photonen untereinander so gut wie nicht wechselwirken.

Wir betrachten im Folgenden einen zunächst unpolarisierten Strahl von Photonen mit Intensität I_0 , der sich in z -Richtung bewegt. Er ist durch diese Richtung und seine Frequenz (also die Energie der einzelnen Photonen) charakterisiert.

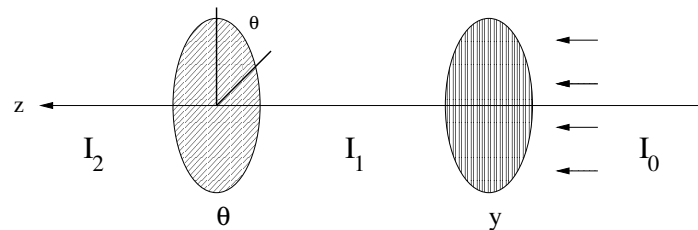


Abbildung 2.1: Ein Lichtstrahl fällt von rechts auf zwei zueinander um den Winkel θ gedrehte lineare Polarisatoren.

Wir schicken ihn durch ein Polarisationsfilter in y -Richtung und stellen so einen linear polarisierten Strahl der Intensität I_1 her. Diesen schicken wir durch ein zweites Polarisationsfilter, das um einen Winkel θ gegen das erste Filter verdreht ist. Wir messen die Intensität und finden

$$I_2 = I_1 \cos^2 \theta .$$

Insbesondere passiert der Strahl den zweiten Polarisator ungeschwächt, wenn dieser so wie der erste ausgerichtet ist, und wird vollständig absorbiert, wenn der Winkel 90° beträgt.

Im Rahmen der klassischen Elektrodynamik ist das Verhalten leicht erklärbar: Eine in z -Richtung laufende ebene elektromagnetische Welle erhält durch den ersten Polarisator eine Polarisation in y -Richtung. Der zweite Polarisator lässt nur den Anteil des Lichtes durch, dessen elektrisches Feld *parallel zur neuen Polarisationsrichtung* ist, d.h. die Projektion von \vec{E} auf die neue Richtung, mit Größe $|\vec{E}| \cos \theta$. Die dazu senkrechte Komponente wird absorbiert. Die Intensität ist proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E}^2 , d.h. zu $\cos^2 \theta$. Hinter dem zweiten Polarisator zeigt das elektrische Feld dann in Richtung θ .

Wenn wir die Existenz von Photonen berücksichtigen, sehen wir, dass wir mit dem ersten Polarisator ein Ensemble von Teilchen hergestellt haben, das in y -Richtung polarisiert ist. Diese Polarisation können wir mit dem zweiten Polarisator messen:

Das Ensemble ist genau dann in einem Zustand mit Polarisation θ , wenn es den Polarisator in Richtung θ ungeschwächt passiert.

Wir benötigen für diese Charakterisierung nicht das Konzept eines elektrischen Feldes.

Über die Polarisation eines *einzelnen* gemessenen Photons erhalten wir bei der Messung keine Information, denn es kann aus einem beliebigen, relativ zum messenden Polarisator gedrehten Ensemble stammen (mit Ausnahme einer zum Polarisator genau senkrechten Polarisation).

Wenn die beiden Polarisatoren gegeneinander gedreht sind, könnte man vermuten, dass die Intensität dadurch verringert wird, dass die Photonen vielleicht „gespalten“ werden, und nur ein Teil jedes Photons durch den zweiten Polarisator geht. Dies ist nicht so, denn die Photonen hinter dem 2. Polarisator haben dieselbe Frequenz (und damit dieselbe Energie) wie davor. Eine Abnahme der Intensität bedeutet daher die Abnahme der *Anzahl* der Photonen: Sie passieren mit der *Wahrscheinlichkeit* $\cos^2 \theta$ den zweiten Polarisator.

Wir haben gesehen, dass das Ensemble der Photonen hinter dem ersten Polarisator die Polarisation y hat. Hinter dem zweiten Polarisator haben die Photonen aber eine neue Polarisationsrichtung θ ! Dies wissen wir schon aus dem Wellenbild. Wir könnten es mit Hilfe eines dritten Polarisationsfilters verifizieren. Die Messung der Polarisation mit dem zweiten Polarisator verändert selber den Zustand der Photonen !

2.2.1 Analysatoren

Wir erweitern jetzt unseren Messapparat, indem wir statt eines einfachen Polarisators einen doppelbrechenden Kristall (z.B. Kalkspat) verwenden. Dieser ist anisotrop. Er hat verschiedene Brechungsindizes für horizontale und für vertikale Polarisation. Er spaltet den einlaufenden Lichtstrahl in zwei Strahlen auf, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind. (Den dabei zwischen den Strahlen auftretenden Laufzeitunterschied kann man wieder kompensieren). Schematisch ist er in Abb. 2.2 und symbolisch in Abb. 2.3 dargestellt. Der Lichtstrahl läuft von rechts ein. Er wird in zwei Strahlen mit Polarisation in x - bzw. y -Richtung aufgespalten.

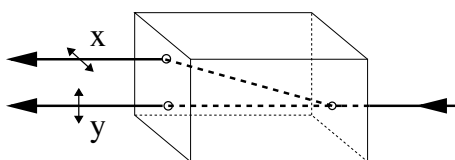


Abbildung 2.2: Schematischer Strahlengang in einem doppelbrechenden Kristall.

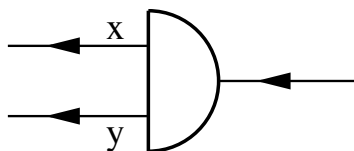


Abbildung 2.3: Symbolische Darstellung eines Polarisationsanalysators.

Wir schalten zwei dieser Kristalle hintereinander, wie in Abb. 2.4 gezeigt. Der erste Kristall stellt einen in x -Richtung polarisierten Strahl der Inten-

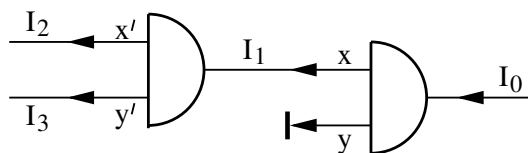


Abbildung 2.4: Zwei hintereinander geschaltete Polarisationsanalysatoren.

sität I_1 her. Diesen schicken wir in den zweiten, gegenüber dem ersten gedrehten Kristall, der in Richtung x' und y' polarisiert. Der Winkel zwischen x und x' betrage θ . (Den in y -Richtung polarisierten Strahl des ersten Kristalls blockieren wir.) Wir finden die Intensitäten

$$I_2 = I_1 \cos^2 \theta \quad \text{und} \quad I_3 = I_1 \sin^2 \theta .$$

Zusammen haben die beiden auslaufenden Strahlen die Intensität $I_1 \cos^2 \theta + I_1 \sin^2 \theta = I_1$: *Es gehen im Analysator keine Photonen verloren!*¹ Mit Wahrscheinlichkeit $\cos^2 \theta$ gelangen die Photonen in den einen Ausgangsstrahl und mit $\sin^2 \theta$ in den anderen.

Wir erkennen auch leicht eine Reihe grundlegender Eigenschaften quantenmechanischer Messungen, die allgemein gelten:

1. Jedes in einen Analysator einlaufende Photon verlässt den Analysator entweder durch den einen oder den anderen Ausgangskanal, nie durch beide. Jede einzelne **Messung der Polarisation** durch den Analysator ergibt deswegen **immer nur einen der** hier zwei **möglichen Einzelmesswerte**, entsprechend den beiden Kanälen des Analysators, **nie eine Kombination** der beiden. Dies gilt unabhängig vom Zustand des einlaufenden Strahls. Wir werden sehen, dass eine analoge Charakterisierung von Einzelmesswerten für jede Messung gilt !
2. Dagegen enthält der **Mittelwert** der Messungen Information über den untersuchten Zustand. Quantifiziert man z.B. in obigem Experiment die Polarisationsrichtung x' durch den „Messwert 1“ und y' durch den „Messwert -1“, so ist sein Erwartungswert dort

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{N \text{ Messwerte}} \left(\text{Messwert} \times \text{Häufigkeit} \right) = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta$$

und kann, abhängig vom Winkel θ , beliebige Werte zwischen -1 und +1 annehmen.

3. **Die Messung** (also der Analysator) **ändert den Zustand** der Photonen, denn hinter dem ersten Kristall sind alle Photonen in x -Richtung polarisiert, hinter dem zweiten Kristall in x' bzw. y' -Richtung. Dies können wir verifizieren, indem wir links einen dritten Analysator

2.2. Polarisationsexperimente

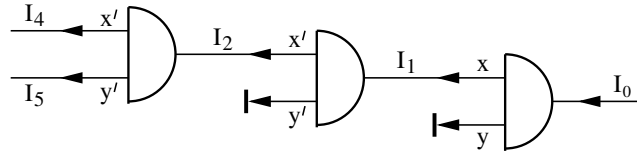


Abbildung 2.5: Der Messapparat ändert den Zustand.

mit unveränderter Richtung hinzufügen (Abb. 2.5). Wir finden

$$I_4 = I_2 \quad \text{und} \quad I_5 = 0 :$$

Hinter dem ersten Analysator haben die Photonen die Polarisation x , aber hinter dem zweiten Analysator die Polarisation x' . **Die Messung ist selber eine neue Präparation.**

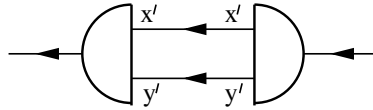
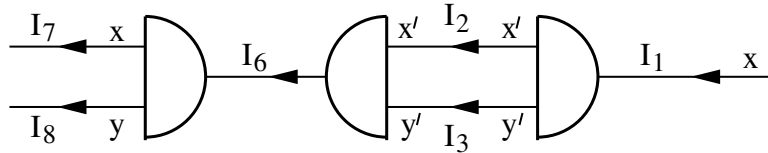
Wir sehen auch, dass wir den ganzen Photonenstrahl in zwei Strahlen aufteilen können, welche jeweils genau die zueinander senkrechten Polarisationsrichtungen x und y haben. Dies klassifiziert die Polarisation vollständig, in dem Sinne dass ein in x -Richtung polarisierter Strahl keinen Anteil von y -Polarisation enthält. ($\cos \theta = 0$). Zusätzliche Richtungen benötigen wir bei Photonen deswegen nicht.² Genauso können wir aber die Photonen in die Polarisationsrichtungen x' und y' auftrennen. Offenbar stellen die Richtungen x, y und x', y' jeweils so etwas wie eine **Basis** dar. Wir werden dies etwas später weiter diskutieren.

Wir können den Analysator auch umgekehrt verwenden, sodass die beiden getrennten Strahlen wieder zu einem Strahl zusammengefügt werden. (Dazu muss man in den einen Kanal ein laufzeitverzögerndes Stück Plastik einfügen, um den Laufzeitunterschied auszugleichen, bzw. in der Beschreibung als Wellen, um die Phasenbeziehung der Einzelstrahlen wiederherzustellen.) Die Kombination eines Analysators mit einem gleichartigen umgekehrten Analysator nennen wir einen *Analysatorkreis* (Abb. 2.6).

Wir verwenden eine solche Anordnung in einem weiteren Versuch (Abb. 2.7), den wir in mehreren Varianten durchführen. Rechts läuft ein Strahl

¹Im experimentell nahezu erreichbaren idealisierten Fall.

²Obwohl die Photonen Spin 1 besitzen, gibt es wegen ihrer Masselosigkeit nur zwei Polarisationsrichtungen


 Abbildung 2.6: *Analysatorkreis: Analysator und umgekehrter Analysator .*

 Abbildung 2.7: *Experiment mit einem Analysatorkreis.*

mit Polarisation x ein. Hinter dem ersten Polarisator gibt es dann einen Strahl mit Polarisation x' und Intensität $I_2 = I_1 \cos^2 \theta$, sowie einen Strahl mit Polarisation y' und Intensität $I_3 = I_1 \sin^2 \theta$. Zunächst blockieren wir den Strahl y' . Dann hat der Strahl bei I_6 weiterhin die Polarisation x' und die Intensität I_2 . Er trifft auf den letzten Analysator, der ihn wieder in x - und y -Richtung polarisiert, mit dem erwarteten Ergebnis $I_7 = I_6 \cos^2 \theta = I_1 \cos^4 \theta$. Analog verläuft das Experiment, wenn der x' -Strahl blockiert wird.

Wenn wir nun vor dem umgekehrten Analysator *beide* Strahlen freigeben, würden wir für klassische Teilchen erwarten, dass sich die beiden eben ermittelten Intensitäten einfach addieren. Stattdessen finden wir komplette Auslöschung bei I_8 !:

$$I_7 = I_1 \quad \text{und} \quad I_8 = 0 \quad !$$

Der Strahl hinter dem umgedrehten Analysator ist nun offenbar wieder in die ursprüngliche x -Richtung polarisiert. Er hat alle Information über die vorhergehende Polarisation in x' -Richtung und y' -Richtung „vergessen“! In der Teilchenbeschreibung ist dies höchst überraschend.

In der (für Photonen nicht zutreffenden !) Beschreibung über Felder ist dieses Ergebnis aber erwartet: Der Vektor des zunächst in x -Richtung polarisierten elektrischen Feldes wird vom ersten Analysator in Komponenten parallel zu x' und y' aufgespalten. Diese werden vom umgekehrten Analysator wieder zusammengefügt, so dass wieder ein Vektor in x -Richtung entsteht. Für die korrekte quantenmechanische Beschreibung benötigen

wir einen Formalismus, der dies ebenfalls leisten kann.

2.3 Algebraische Beschreibung

Wir beschreiben nun die Ergebnisse der geschilderten Experimente algebraisch. Mathematische Definitionen und Erläuterungen werden im Anhang gegeben. Wir betrachten vorerst nur die Polarisierung der Photonen-Ensembles. Ausbreitungsrichtung und Frequenz sind fest vorgegeben und ändern sich nicht. Sie werden deshalb im Folgenden nicht weiter spezifiziert.

Wir haben gesehen, dass sich die Photonen beim Analysator vollständig auf eine von nur *zwei* Polarisationsrichtungen wie x und y verteilen, oder bei gedrehtem Analysator x' und y' . Man kann den Photonenstrahl spezifizieren, indem man die Stärke des Beitrags beider Richtungen angibt. Dies entspricht der Angabe von Koordinaten für einen Vektorraum. Tatsächlich **korrespondieren Zustände zu Vektoren** $|\psi\rangle$ in einer speziellen Klasse von Vektorräumen, den Hilberträumen. Für die Polarisierung von Photonen hat dieser Vektorraum lediglich die Dimension 2. Die zugehörigen *Basisvektoren stehen für die Polarisationsrichtungen*, z.B. soll bei der Diskussion der Photonpolarisationen nun

$$|x\rangle, |y\rangle$$

die Basisvektoren sein, die lineare Polarisierung in x bzw. y -Richtung beschreiben. Die Basisvektoren sollen orthonormiert sein:

$$\langle x|y\rangle = 0, \quad \langle x|x\rangle = \langle y|y\rangle = 1. \quad (2.1)$$

Wie wir sehen werden, entspricht dies den Experimenten, die zeigen, dass zwei hintereinandergeschaltete Polarisatoren in gleicher Richtung die Intensität nicht ändern, und in zueinander senkrechter Richtung Intensität Null ergeben.

Ein allgemeiner Vektor in diesem Vektorraum ist dann

$$|\psi\rangle = c_x |x\rangle + c_y |y\rangle \quad (2.2)$$

mit im allgemeinen komplexen Koeffizienten c_x, c_y . Dieser Vektor wird ebenfalls als „Zustand“ bezeichnet.

Wie kann man einen **Apparat** wie z.B. einen Polarisator, Analysator, oder anderen Messapparat algebraisch beschreiben ? Ein Apparat wirkt auf einen Zustand und verändert ihn im allgemeinen. Dies **entspricht algebraisch einem Operator**, der auf einen Zustandsvektor wirkt und wieder einen Zustandsvektor erzeugt.

Besonders einfach der Fall des **Polarisators**. Ein Polarisator (Polarisationsfilter) in x -Richtung erzeugt, so zeigt das Experiment, ein Ensemble von in x -Richtung polarisierten Teilchen, d.h. einen Zustand proportional zu $|x\rangle$. Außerdem ändert er die Intensität eines schon zuvor so polarisierten Ensembles nicht. Der geeignete Operator ist der **Projektionsoperator**:

$$\hat{P}_x = |x\rangle\langle x| . \quad (2.3)$$

In der Tat ist $\hat{P}_x |x\rangle = (|x\rangle\langle x|) |x\rangle = |x\rangle \underbrace{\langle x|x\rangle}_1 = |x\rangle$,

$\hat{P}_x |y\rangle = 0$, und $\hat{P}_x |\psi\rangle \sim |x\rangle$ für jeden Vektor $|\psi\rangle$.

Man kann auch \hat{P}_x auf einen Vektor in einer beliebigen anderen Richtung anwenden. Dies beschreibt die Anwendung des Polarisators für die x -Richtung auf einen z.B. in x' -Richtung polarisierten Strahl. Man erhält

$$\hat{P}_x |x'\rangle = |x\rangle \underbrace{\langle x|x'\rangle}_{\text{Zahl}} .$$

Aus dem Koeffizienten $\langle x|x'\rangle$ muss offenbar die Intensität des entstehenden Strahls herauszulesen sein, also die Wahrscheinlichkeit $W(x|x')$ („Wahrscheinlichkeit, x zu erhalten, wenn x' gegeben ist“) dass die Photonen des in x' -Richtung polarisierten Strahls nachher in x -Richtung polarisiert sind. Wir haben schon beim Doppelspaltexperiment gesehen, dass solche Wahrscheinlichkeiten die Gestalt eines *Betragsquadrats* $|\varphi|^2$ einer Wahrscheinlichkeitsamplitude haben müssen. Die korrekte Identifikation ist

$$W(x|x') = |\langle x|x'\rangle|^2 . \quad (2.4)$$

(Postulat !) Dies ist die Wahrscheinlichkeit, *bei Vorliegen des Zustands $|x'\rangle$ in einer Messung den Zustand $|x\rangle$ zu finden*, durch Projektion mit Hilfe des Polarisators oder Analysators. Sie liegt zwischen 0 und 1. Aus der Struktur von Gl. (2.4) folgt die Symmetrie $W(A|B) = W(B|A)$, was auch allgemein gilt.

2.3. Algebraische Beschreibung

Wir wissen schon, dass diese Wahrscheinlichkeit $W(x|x') = \cos^2 \theta$ ist. Zumindest bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\delta}$ des Betrags 1 gilt daher für die *Wahrscheinlichkeitsamplitude*

$$\langle x|x' \rangle = \cos \theta , \quad (2.5)$$

wobei θ der Winkel zwischen den Richtungen x und x' ist. Den Phasenfaktor kann man hier zu 1 wählen. (Das ist nicht generell möglich, wie wir bei der allgemeinen Diskussion von Basistransformationen sehen werden.)

Die Beschreibung eines **Analysators** ist etwas komplexer, denn er präpariert Photonen-Ensembles an zwei unterscheidbaren Ausgängen. Die Ensembles unterscheiden sich in der Polarisation *und* im Ausgangskanal, der deshalb im Zustandsvektor ebenfalls spezifiziert werden muss. An jedem dieser Ausgänge entspricht die Wirkung einem Polarisator. Wir können den Analysator in Abb. 2.3 daher algebraisch als einen Operator

$$\hat{A} = |x, 1. \text{ Kanal} \rangle \langle x| + |y, 2. \text{ Kanal} \rangle \langle y| \quad (2.6)$$

beschreiben. Angewandt z.B. auf einen Zustand mit Polarisation in x -Richtung stellt er einen Zustand mit gleicher Polarisation im 1. Ausgangskanal her.

In einem Zustandsvektor wie $|x, 1. \text{ Kanal} \rangle$ ist jetzt sowohl die Polarisationsrichtung $e = x, y$ als auch der Kanal $k = 1, 2$ spezifiziert. Der zu einem solchen Ket-Vektor $|e, k \rangle$ korrespondierende Bra-Vektor $\langle e, k|$ ist eine Abbildung mit der Eigenschaft

$$\langle e, k| |e', k' \rangle = \langle e, k|e', k' \rangle = \langle e|e' \rangle \langle k|k' \rangle = \delta_{ee'} \delta_{kk'} . \quad (2.7)$$

Ein umgekehrter Analysator wie in Abb. 2.6 entspricht einem Operator

$$\hat{A}_U = |x' \rangle \langle x', 1. \text{ Kanal}| + |y' \rangle \langle y', 2. \text{ Kanal}| \quad (2.8)$$

Beim **Analysatorkreis** in Abb. 2.6 werden die beiden auf x' bzw. y' projizierten Strahlen wieder zu einem einzelnen Strahl zusammengeführt. Die Photonen können dabei auf zwei verschiedenen Wegen zum Ausgang gelangen. Wir hatten im vorigen Kapitel gesehen, dass man dann die Wahrscheinlichkeits*amplituden* addieren muss. Die formale Beschreibung erhalten wir, indem wir den Analysator aus Gl. (2.6) und den umgekehrten Analysator aus Gl. (2.8) hintereinanderschalten. Aus einem Vektor $|\psi \rangle$

wird $\hat{A}_U \hat{A} |\psi\rangle$. Der Operator ist, mit den Polarisationsrichtungen x', y' aus Abb. 2.6:

$$\begin{aligned}\hat{A}_U \hat{A} &= (|x'\rangle\langle x', 1. \text{ Kanal}| + |y'\rangle\langle y', 2. \text{ Kanal}|) \times \\ &\quad (|x', 1. \text{ Kanal}\rangle\langle x'| + |y', 2. \text{ Kanal}\rangle\langle y'|) \\ &= |x'\rangle\langle x'| + |y'\rangle\langle y'| = \hat{\mathbb{1}}.\end{aligned}$$

Hier haben wir benutzt, dass $|x'\rangle\langle x', 1. \text{ Kanal}| |x', 1. \text{ Kanal}\rangle\langle x'| = |x'\rangle\langle x'|$. Wir sehen: der Analysatorkreis entspricht dem **Einheitsoperator** ! In dieser Formulierung ist das Ergebnis des Experiments in Abb. 2.7 einleuchtend: der einlaufende x -polarisierte Strahl wird durch den Analysatorkreis unverändert weitergegeben, bleibt daher in x -Richtung polarisiert. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem bei klassischen Teilchen, denn es entsteht durch die Addition der Wahrscheinlichkeitsamplituden.

Wenn wir zwei Projektionsoperatoren zu verschiedenen Richtungen hintereinanderschalten, z.B. Polarisationsfilter oder Analysatoren zu verschiedenen Richtungen, erhalten wir einen Operator, der kein Projektionsoperator mehr ist:

$$\hat{P}_{x'} \hat{P}_x = |x'\rangle\langle x'| |x\rangle\langle x| = |x'\rangle \underbrace{\langle x'|x\rangle}_{\text{Zahl}} \underbrace{\langle x|}_{\text{Zahl}} = \underbrace{\langle x'|x\rangle}_{\text{Zahl}} \underbrace{|x'\rangle\langle x|}_{\text{Operator}} \quad (2.9)$$

Er projiziert zunächst auf die $|x\rangle$ -Richtung, erzeugt aber einen Vektor in Richtung $|x'\rangle$. Schon ohne den Faktor $\langle x'|x\rangle$ ist dieser Operator bei $x \neq x'$ *nicht idempotent*:

$$|x'\rangle\langle x| |x'\rangle\langle x| = \underbrace{\langle x|x'\rangle}_{\neq 1} |x'\rangle\langle x|.$$

Offensichtlich ist in Gl. (2.9) die Reihenfolge der Projektionen wichtig:

$$\hat{P}_{x'} \hat{P}_x \neq \hat{P}_x \hat{P}_{x'}.$$

Im einen Fall wird ein Vektor in Richtung $|x\rangle$ erzeugt, im anderen Fall ein Vektor in Richtung $|x'\rangle$.

Unterschiedliche Projektionsoperatoren kommutieren nicht !

2.3.1 Verallgemeinerungen und Postulate

Bei Systemen mit mehr unabhängigen diskreten Einstellmöglichkeiten lässt sich die bisherige Diskussion leicht verallgemeinern.³

Ein Analysator hat dann N Ausgangskanäle, wie in Abb. 2.8 skizziert. Wenn die einlaufenden Teilchen für jeden beliebigen einlaufenden Zu-

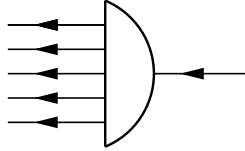


Abbildung 2.8: *Analysator mit N Ausgängen.*

stand wieder alle in jeweils genau *einen* der Ausgangskanäle gelangen, wenn somit keine Intensität verloren geht, nennt man die N Zustände *vollständig*. Beispiel: Pixel auf einem CCD Chip: die Kanäle entsprechen dann den Auftreff-Orten von Photonen.

Der zugehörige Hilbertraum ist dann N -dimensional, mit orthonormalen Basisvektoren $|e_j\rangle$, $j = 1 \dots N$, die zu den Zuständen an den Ausgängen des Analysators korrespondieren. Ein allgemeiner Vektor ist

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |e_i\rangle \quad (2.10)$$

mit komplexen Koeffizienten c_i . Aus einem Analysator und seiner Umkehrung kann man wieder einen Einheitsoperator bauen, mathematisch ausgedrückt durch die Summe

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_{i=1}^N |e_i\rangle\langle e_i|. \quad (2.11)$$

Dies korrespondiert dazu, dass keines der einlaufenden Teilchen verloren geht.

³Mathematisch schwieriger wird dies bei Systemen, die durch kontinuierliche Messgrößen wie zum Beispiel einen kontinuierlichen Ort beschrieben werden müssen. Dies werden wir später diskutieren.

Blockiert man alle Ausgangskanäle eines Analysators bis auf den Kanal j , so erhält man einen Polarisator, mathematisch den Projektionsoperator

$$\hat{P}_j = |e_j\rangle\langle e_j| .$$

Das einlaufende Ensemble ist genau dann im "Zustand j ", wenn die auslaufende Intensität hinter diesem Projektor gleich der einlaufenden Intensität ist.

Wir assoziieren nun zum Kanal j des Analysators einen *Messwert* a_j für die durch den Analysator gemessene Größe, z.B. einen Drehimpuls. Die Messwerte a_j seien alle voneinander verschieden. **Jede Einzelmessung ergibt genau einen der Werte** a_j , nie eine Mischung, da jedes einlaufende Teilchen durch nur einen Kanal auslaufen kann.

Die *Wahrscheinlichkeit*, bei einem beliebigen einlaufenden Zustand den Messwert a_j zu erhalten, ist per Postulat (s. Gl. (2.4))

WAHRSCHEINLICHKEIT FÜR EIN MESSERGEBNIS a_j IM ZUSTAND $ \psi\rangle$
$W(a_j \psi) = \langle e_j \psi\rangle ^2 \qquad (2.12)$

Man beachte: diese Wahrscheinlichkeit ändert sich wegen des Betragsquadrats nicht, wenn man $|\psi\rangle$ mit einem Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multipliziert.

Aus den Wahrscheinlichkeiten bei der Messung mit einem Analysator erhalten wir auch den *Erwartungswert* der Messwerte:

$$\begin{aligned} \text{Erwartungswert} &= \sum_{\text{Messwerte}} \text{Messwert} \times \text{Häufigkeit} \\ &\rightarrow \sum_j a_j |\langle e_j|\psi\rangle|^2 = \sum_j a_j \langle \psi|e_j\rangle \langle e_j|\psi\rangle \\ &= \langle \psi| \underbrace{\sum_j a_j |e_j\rangle\langle e_j|}_{\hat{A}} |\psi\rangle = \langle \psi| \hat{A} |\psi\rangle \end{aligned}$$

2.3. Algebraische Beschreibung

Der vorletzte Ausdruck ist (bei reellen a_j) die sogenannte "Spektraldarstellung" eines hermiteschen Operators \hat{A} (s. Anhang). Er hängt offenbar mit der gemessenen physikalischen Größe zusammen.

Wir haben schon gesehen, dass jede Messung in der formalen Beschreibung einem Operator entspricht, der auf einen Zustand wirkt und einen neuen Zustand ergibt.

In der Tat zeigt sich allgemein die Gültigkeit des folgenden **Postulats**:

Jede physikalische „Observable“ (Energie, Ort, Drehimpuls, ...) korrespondiert formal zu einem hermiteschen Operator

$$\hat{A} = \sum_j a_j |a_j\rangle\langle a_j| \quad (2.13)$$

mit reellen Eigenwerten a_j und orthonormalen Eigenvektoren $|a_j\rangle$.

$$\text{Rechnung: } \hat{A} |a_i\rangle = \sum_j a_j |a_j\rangle \underbrace{\langle a_j | a_i \rangle}_{\delta_{ij}} = a_i |a_i\rangle$$

Die Messung der Observablen entspricht der Anwendung eines Analysators mit Ausgangskanälen für die Zustände $|a_j\rangle$. Jede Einzelmessung korrespondiert zu einer Projektion $|a_j\rangle\langle a_j|$ auf einen der Eigenzustände des Operators (entsprechend einem Kanal des Analysators, durch den das gemessene Teilchen austritt) und liefert den Messwert a_j . Nur die Eigenwerte des Operators kommen als Einzelmesswerte vor ! Der obige Operator enthält die Projektion auf die zur Observablen gehörigen Basiszustände (z.B. $|x\rangle, |y\rangle$ bei der Polarisation), zusammen mit der Information über die zugehörigen Messwerte.

Wir fassen die bisherigen Erkenntnisse und Postulate noch einmal zusammen.

POSTULATE

- Jede physikalische Observable korrespondiert zu einem hermiteschen Operator \hat{A} . Er hat (in einem endlichen oder abzählbar unendlichen Hilbertraum) die Spektraldarstellung (mit reellen Eigenwerten)

$$\hat{A} = \sum_j a_j |a_j\rangle\langle a_j| . \quad (2.14)$$

- Jede Einzelmessung der Observablen ergibt einen der Eigenwerte a_j als Ergebnis. Ihre Gesamtheit nennt man das *Spektrum* des Operators.
- Das Ensemble der Teilchen mit Messergebnis a_j ist nach der Messung im zugehörigen Eigenzustand $|a_j\rangle$ des Messoperators.
- Die Wahrscheinlichkeit, den Eigenzustand $|a_j\rangle$ zu erhalten, ist bei einem Ensemble im ursprünglichen reinen Zustand $|\psi\rangle$

$$W = |\langle a_j|\psi\rangle|^2 \quad (2.15)$$

Wenn der Eigenwert a_j nicht entartet ist, dann ist dies auch die Wahrscheinlichkeit für den Messwert a_j , ansonsten ist die Summe von W über die entarteten Eigenvektoren zu bilden.

- Der *Erwartungswert* der Messungen der Observablen in einem reinen Zustand $|\psi\rangle$ ergibt sich daraus zu

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle . \quad (2.16)$$

Der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ selber ist nicht beobachtbar, sondern es sind dies nur Einzel-Messergebnisse, ihre Wahrscheinlichkeiten und ihre Mittelwerte. Diese physikalischen Werte ändern sich nicht, wenn man $|\psi\rangle$ mit einem Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multipliziert. **Der Zustandsvektor eines Gesamtsystems ist daher nur bis auf eine Phase bestimmt.** Man beachte aber: bei Teilsystemen, die miteinander interferieren können, ist ihre *relative* Phase wichtig, denn sie beeinflusst die Interferenz.

2.4 Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

Es gibt zwei Klassen von elementaren Teilchen, die sich in ihrem intrinsischen Drehimpuls, dem sogenannten „Spin“ (s.u.) unterscheiden. Ein kurzer Ausflug:

Bosonen, insbesondere das Photon, haben einen Spin, der ein ganzzahliges Vielfaches der Einheit \hbar ist. Beim Photon ist der Spin genau \hbar . In einem Quantenzustand können sich beliebig viele elementare Bosonen befinden. Bosonen sind Teilchen, die Wechselwirkung vermitteln (im Sinne der Quantenfeldtheorie). Bei Photonen ist dies die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen. Weitere elementare Bosonen mit Spin \hbar sind die Vermittler der starken Wechselwirkung (Gluonen) und der elektroschwachen Wechselwirkung (Z- und W-Bosonen). Das Graviton besitzt Spin $2\hbar$.

Elementare *Fermionen*, insbesondere Elektronen, haben den Spin $S = \hbar/2$. Für diese Teilchen gilt das Pauli-Prinzip: In jedem Quantenzustand kann sich nur höchstens *eines* von mehreren gleichartigen (d.h. ununterscheidbaren) Fermionen befinden. Fermionen sind die Bausteine der Materie. Weitere elementare Fermionen sind Quarks, Neutrinos, und schwerere Varianten des Elektrons (Myon und Tau-Lepton).

Alle anderen Teilchen sind aus den elementaren Bosonen und Fermionen zusammengesetzt, wie z.B. Protonen oder Atome. Die zusammengesetzten Teilchen können auch höhere Spins besitzen, wie z.B. $S = \frac{3}{2}\hbar$. Wenn dieser Spin halbzahlig ist, sind die zusammengesetzten Teilchen Fermionen, für die das Pauli-Prinzip gilt. Bei ganzzahligem Spin nennt man auch die zusammengesetzten Teilchen „Bosonen“.

2.4.1 Das Stern-Gerlach Experiment

Das Stern-Gerlach-Experiment ähnelt den Polarisationsexperimenten bei Photonen. Es wurde ursprünglich von O. Stern und W. Gerlach im Jahre 1922 durchgeführt. Sie schickten einen Strahl von Silber-Atomen in ein inhomogenes Magnetfeld und erhielten ein überraschendes Ergebnis. Das Experiment ist auch mit anderen Atomen und sogar mit Neutronen durchgeführt worden.

Zunächst betrachten wir den Ausdruck für die Energie eines magnetischen Momentes in einem Magnetfeld

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.17)$$

Ein geladenes *klassisches Teilchen*, das sich dreht oder auf einer Kreisbahn läuft, erzeugt ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \cdot \vec{L} \quad (2.18)$$

\vec{L} ist der Bahndrehimpuls, q die Ladung und m die Masse des Teilchens. Diese Beziehung ist nur dann richtig, wenn die Massenverteilung und die Ladungsverteilung des klassischen Teilchens identisch sind. Ist dies nicht der Fall, so muss noch ein Faktor berücksichtigt werden, das *gyromagnetische Verhältnis* g .

Elementare Teilchen können aber, obwohl sie punktförmig sind, auch einen intrinsischen Drehimpuls haben, den *Spin*. Für ein Teilchen mit Spin \vec{S} und ohne Bahndrehimpuls wird Gl. (2.18) zu

$$\vec{\mu} = g \cdot \frac{q}{2m} \cdot \vec{S} \quad (2.19)$$

Man findet experimentell $g^{Elektron} \approx 2.0023$. Es wurde versucht, aus dem g -Faktor Rückschlüsse auf eine effektive Massen- und Ladungsverteilung eines klassischen rotierenden Objektes zu schließen, und so den Spin ebenfalls als Bahndrehimpuls zu deuten. Diese Versuche waren jedoch erfolglos. Der Spin ist *kein* Drehimpuls eines „rotierenden Objekts“! Die richtige Erklärung des Spins als internem Freiheitsgrad des punktförmigen Elektrons gelang Dirac, ausgehend von der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung, mit der Dirac-Gleichung.

Auch zusammengesetzte Teilchen haben einen Spin, z.B. $S = \hbar/2$ bei Proton und Neutron, wobei die magnetischen Momente durch die komplizierten internen Wechselwirkungen bestimmt werden, mit den experimentellen Werten $g^{Proton} \approx 5.5856$ und $g^{Neutron} \approx -3.8264$.

Aus der Energie E (Gl. (2.17)) folgt die Kraft, die auf ein elektrisch *neutrales* Atom (z.B. die Silber-Atome im Stern–Gerlach Versuch) aufgrund des

2.4. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

magnetischen Momentes ausgeübt wird⁴:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -\vec{\nabla} E \\ F_\alpha &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\sum_{\beta=1}^3 \mu_\beta B_\beta \right) = \sum_{\beta=1}^3 \mu_\beta \cdot \frac{\partial}{\partial x_\alpha} B_\beta\end{aligned}\tag{2.20}$$

Daher tritt nur in einem inhomogenen Magnetfeld ($\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \vec{B} \neq 0$) eine Kraft auf.

Für den Stern-Gerlach Versuch wird die in Abbildung (2.9) und (2.10) schematisch skizzierte Anordnung verwendet. Wir legen die Inhomogeni-

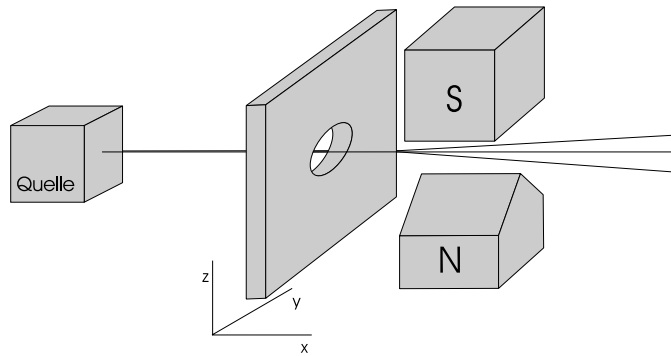


Abbildung 2.9: Aufbau des Stern-Gerlach-Experiments.

tät des Magnetfeldes in z-Richtung. Um das Experiment quantitativ analysieren zu können, machen wir einige Idealisierungen. Wir nehmen an, dass das Magnetfeld außerhalb der Lücke zwischen den Polen verschwindet. Außerdem soll $|B_x| \ll |B_z|$ und $|B_y| \ll |B_z|$ sein und wir verlangen weiter, dass der Feldgradient zwischen den Polschuhen konstant in z-Richtung zeigt. Die Komponenten des magnetischen Feldes sind dann im Idealfall $B_x \approx B_y \approx 0$, $B_z = z B'$, wobei B' der Feldgradient ist.⁵ Dar-

⁴Auf geladene Teilchen wirkt zusätzlich die Lorentz-Kraft.

⁵Man beachte, dass $B_x = B_y = 0$ wegen $\vec{\nabla} \vec{B} = 0$ nicht möglich ist, aber man kann zumindest erreichen, dass diese Komponenten des Feldes gegenüber der z-Komponente vernachlässigbar sind. In diesem Fall werden die Komponenten des magnetischen Moments in der xy-Ebene sehr schnell um die z-Achse präzedieren und die Effekte der x-y-Komponenten sich zu Null mitteln.

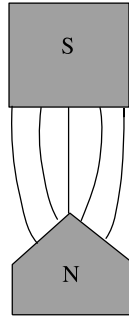


Abbildung 2.10: Verlauf der magnetischen Feldlinien beim Stern-Gerlach-Versuch

aus folgt

$$F_z = \mu_z \cdot B' \quad ,$$

wobei B' eine vom Magneten vorgegebene Konstante ist. Die z-Komponente μ_z des magnetischen Momentes der einzelnen Silberatome kann hingegen variieren. Die Teilchen werden daher im Bereich des Magneten entsprechend der Ausrichtung ihres magnetischen Momentes in z-Richtung abgelenkt.

Die magnetischen Momente der Silber-Atome, die aus der Quelle kommen, sind statistisch verteilt. Klassisch sollte das magnetische Moment in z-Richtung $\mu_z = |\mu| \cdot \cos \theta$ kontinuierlich alle Werte zwischen $-|\mu|$ und $+|\mu|$ annehmen. Wir messen nun die Anzahl der auftreffenden Silber-Atome in Abhängigkeit von der Ablenkung z . Das Experiment sollte aus Sicht der klassischen Physik eine kontinuierliche Verteilung liefern, wie sie in Abbildung (2.11) links skizziert ist.

Was Stern und Gerlach aber gefunden haben, ist in Abbildung (2.11) rechts dargestellt. Man findet lediglich zwei Häufungspunkte, d.h. es kommen nur zwei Werte für die Ablenkungen vor ! Dieses Messergebnis kann nur so gedeutet werden, dass *das magnetische Moment im Magnetfeld nur in zwei Einstellungen vorliegen kann*. Die dazugehörigen Werte des intrinsischen Drehimpulses (*Spins*) sind $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$. Diese Einstellungen nennen wir *Spin up* und *Spin down*, mit Bezug auf die Richtung des Magnetfeldes.

Dieses Ergebnis ist analog zu den beiden linearen Polarisationsrichtungen, die ein Photon haben kann.

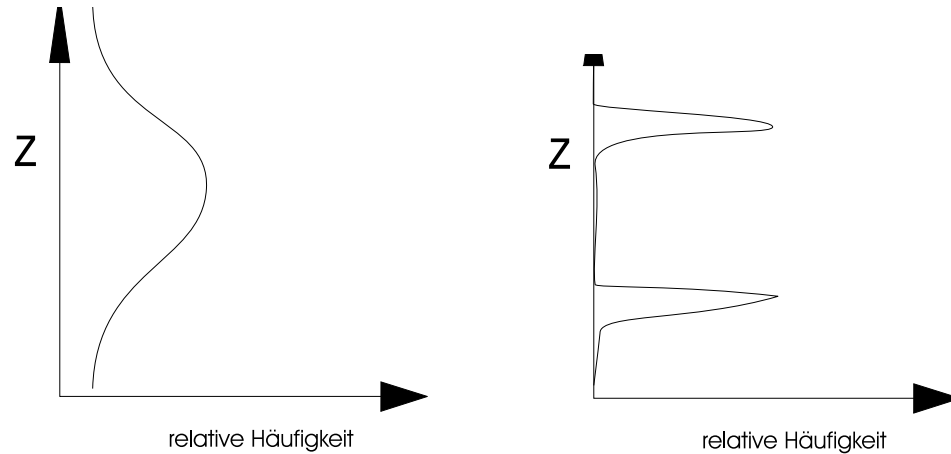


Abbildung 2.11: Skizze der klassisch erwarteten Häufigkeitsverteilung (links) und der tatsächlich beobachteten Häufigkeitsverteilung für μ_z .

Wenn der Stern-Gerlach-Apparat in irgendeine andere Raumrichtung zeigt, findet man ebenfalls nur zwei Ablenkwinkel derselben Größe ! Für jede beliebige Richtung bestehen deshalb nur genau zwei mögliche Einstellungen des magnetischen Momentes im jeweiligen Magnetfeld !

Um den Spin genauer zu untersuchen, werden wir vier Stern-Gerlach-Experimente besprechen, die auf Feynman zurückgehen und zu den Polarisationsexperimenten analog sind, die wir bei Photonen besprochen haben.

Experiment 1

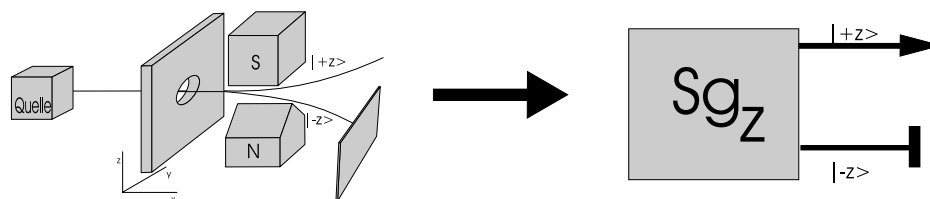
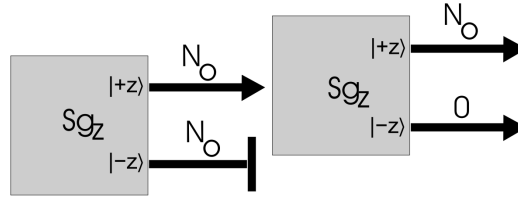


Abbildung 2.12: Auswahl einer Spinrichtung: symbolische Darstellung.

Um die Experimente leichter beschreiben zu können, verwenden wir für einen Stern-Gerlach-Apparat (Abb.2.9) mit Inhomogenität in x (y , z)-Richtung


 Abbildung 2.13: Zwei SG_z Apparate hintereinander.

die Abkürzung SG_x (SG_y , SG_z).⁶

Wir stellen jetzt hinter SG_z eine Blende auf, die z.B. den unteren Teilstrahl ausblendet. In Abbildung (2.12) haben wir ein schematisches Symbol für einen solchen Stern-Gerlach-Apparat eingeführt.

Nun stellen wir hinter den ersten SG_z , der den unteren Teilstrahl ausblendet, einen zweiten SG_z (siehe Abbildung (2.13)), mit derselben Blende. Wir finden, dass alle Teilchen, die durch den ersten SG_z gegangen sind, auch hinter dem zweiten SG_z nachgewiesen werden. Wenn wir im zweiten Apparat statt des unteren den oberen Weg ausblenden, kommen keine Teilchen mehr durch. *Das Teilchenensemble am oberen Ausgang des ersten SG_z ist offenbar in einem Zustand präpariert, den wir mit dem zweiten SG_z überprüfen können und der zum Zustand am unteren Ausgang orthogonal ist.* Wir nennen den Zustand am oberen Ausgang $|+z\rangle$, weil die z -Komponente ihres Spins den Wert $+\frac{\hbar}{2}$ hat, und den Zustand am unteren Ausgang $|-z\rangle$.

Das beschriebene Experiment zeigt, dass die Zustände $|+z\rangle$ und $|-z\rangle$ zueinander orthonormal sind:

$$\begin{aligned} \langle +z | +z \rangle &= \langle -z | -z \rangle = 1 \\ \langle -z | +z \rangle &= \langle +z | -z \rangle = 0 . \end{aligned} \quad (2.21)$$

(Zunächst sind nur die Wahrscheinlichkeiten bekannt, d.h. die Betragsquadrate $|\langle \pm z | \pm z \rangle|^2$. Weil aber das Skalarprodukt $\langle a | a \rangle$ eines Vektors mit sich selbst reell ist, tritt bei den Amplituden in der ersten Zeile von Gl. (2.21) kein Phasenfaktor auf.)

Der obere Kanal des SG_z Apparates erzeugt einen Zustand in $|+z\rangle$ -Richtung.

⁶In Flugrichtung x muss man das Stern-Gerlach Experiment durch eine andere Anordnung zur Messung des magnetischen Moments ersetzen. Um die Notation zu vereinfachen, werden wir dennoch von einem „Stern-Gerlach“ Experiment sprechen.

2.4. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

Er entspricht daher dem Projektionsoperator $|+z\rangle\langle+z|$, und der untere Kanal dem Projektionsoperator $|-z\rangle\langle-z|$,

Die analogen Ergebnisse erhalten wir, wenn wir im Experiment die z -Richtung durch die x - oder die y -Richtung ersetzen: die entsprechenden Apparate projizieren auf Zustände $|+x\rangle$ und $|-x\rangle$ bzw. auf $|+y\rangle$ und $|-y\rangle$.

Experiment 2

Wir verwenden wieder SG_z als Filter, um ein Ensemble im Zustand $|+z\rangle$ zu präparieren. Im Anschluss platzieren wir einen SG_x -Apparat (siehe Abbildung (2.14)). Das Experiment ergibt: Die Hälfte der Teilchen, die in SG_x

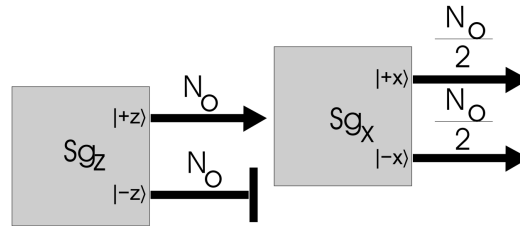


Abbildung 2.14: SG_z und SG_x Apparat hintereinander.

einfallen, liefern den Messwert $S_x = +\frac{\hbar}{2}$, und die Hälfte $S_x = -\frac{\hbar}{2}$. Der $(+x)$ -Zustand und der $(-x)$ -Zustand kommen also gleich häufig vor. Das gleiche Resultat erhalten wir für alle anderen Kombinationen unterschiedlicher Spinrichtungen. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsamplituden müssen deshalb

$$\begin{aligned} |\langle \pm x | \pm z \rangle|^2 &= 1/2 \\ |\langle \pm y | \pm z \rangle|^2 &= 1/2 \\ |\langle \pm x | \pm y \rangle|^2 &= 1/2 \end{aligned} \tag{2.22}$$

erfüllen. Dafür werden wir einen komplexen Vektorraum benötigen.

Bei Photonen haben wir dieselben Wahrscheinlichkeiten von $\frac{1}{2}$ gefunden, wenn der Winkel zwischen zwei Polarisationsrichtungen x und x' 45 Grad betrug. Bei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen ist der entsprechende Winkel 90 Grad, z.B. zwischen x und z ! Zustände zu um 90 Grad verdrehten Richtungen des Spins stehen bei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen *nicht* orthogonal aufeinander!

Die algebraische Beschreibung für den oberen Ausgang des 2. Experiments in Abb. (2.14) ist

$$\underbrace{|+x\rangle}_{\text{Zustand}} \underbrace{\langle +x| + z\rangle}_{\text{Zahl}} = \underbrace{|+x\rangle\langle +x|}_{\text{Projektion}} \underbrace{|+z\rangle}_{\text{Zustand nach } SG_z}.$$

Experiment 3

Wir bringen jetzt hinter die Versuchsanordnung vom zweiten Experiment eine Blende an, die Zustände mit $(+x)$ herausfiltert. Im Anschluss daran platzieren wir wieder einen SG_z , um die Spinverteilung in z-Richtung zu messen (siehe Abbildung (2.15)). Resultat: Die Hälfte der Teilchen, die in

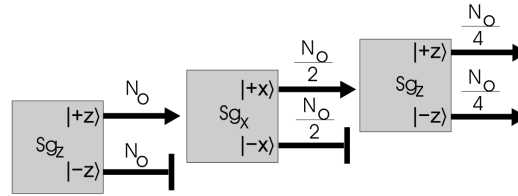


Abbildung 2.15: SG_z , SG_x und SG_z Apparate hintereinander.

den dritten Stern-Gerlach-Apparat hineingehen, liefert den Messwert $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ und die Hälfte liefert $S_z = -\frac{\hbar}{2}$.

Der zweite Apparat, der ein Ensemble in $|+x\rangle$ -Richtung präpariert, hat somit sämtliche Information über die ursprüngliche $|+z\rangle$ -Polarisation vernichtet. Wir schließen, dass es zusätzlich zu einer Polarisation in $\pm x$ -Richtung am Ausgang des zweiten Apparates keine Information über eine $\pm z$ -Polarisation gibt. Daher ist, wie schon zu vermuten war, der Raum der Spin-Polarisationen nur zweidimensional, obwohl Polarisationen bezüglich *dreier* Koordinatenrichtungen x, y, z möglich sind! Vollständige orthonormale Basissysteme sind daher

$$\{|+x\rangle, |-x\rangle\}, \quad \text{oder} \quad \{|+y\rangle, |-y\rangle\}, \quad \text{oder} \quad \{|+z\rangle, |-z\rangle\}.$$

Wie wir noch sehen werden, ist auch $\{|+\vec{n}\rangle, |-\vec{n}\rangle\}$ bezüglich einer beliebigen Richtung \vec{n} ein solches System.

Wegen der Vollständigkeit der Basis sollten auch die entsprechenden Vollständigkeitsrelationen wie

$$\hat{\mathbb{I}} = |+x\rangle\langle +x| + |-x\rangle\langle -x| \quad (2.23)$$

gelten. Dies sehen wir im nächsten Experiment tatsächlich.

Experiment 4

Wir bauen einen Analysatorkreis auf, der in Abbildung (2.16) skizziert ist. Dieser Apparat ist so konstruiert, dass die divergenten Teilchenstrahlen

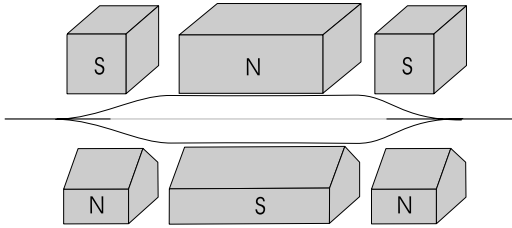


Abbildung 2.16: *Analysatorkreis für ein Stern-Gerlach-Experiment. (Die inhomogenen Magnetfelder bewirken jeweils eine Krümmung der Bahn; ein gerader Bereich tritt, anders als in der Abbildung, nicht auf.)*

wieder zusammengeführt werden.⁷ Wenn man intern keine weiteren Blenden anbringt, sollte dieser Apparat wie der Einheitsoperator wirken.

Wir können mit diesem Apparat dieselben Experimente wie mit dem einfachen Stern-Gerlach-Apparat durchführen. Dazu tauschen wir im Experi-

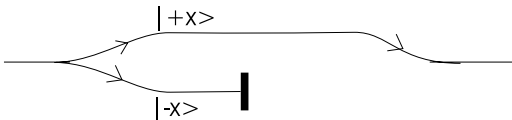


Abbildung 2.17: *Modifiziertes Stern-Gerlach-Experiment mit Blende.*

ment 3 den mittleren Apparat SG_x gegen einen Analysatorkreis mit Inhomogenität in x-Richtung aus. Zunächst blenden wir im mittleren Teil einen der beiden Teilstrahlen aus (siehe Abbildung (2.17)). Wir finden das alte

⁷Als Stern-Gerlach Experiment ist dieser Apparat nicht realisierbar, wohl aber als eine äquivalente Anordnung in einem Interferometer.

Ergebnis: wenn wir den $(-x)$ -Zustand ausblenden, liefern 50 % der Teilchen $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ und 50 % $S_z = -\frac{\hbar}{2}$. Dasselbe gilt, wenn wir $|+x\rangle$ ausblenden.

Wir können aber beide Wege freigeben. Dann beobachten wir, dass nach dem dritten Apparat alle Teilchen mit $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ herauskommen. Der Analysatorkreis wirkt somit in der Tat wie ein Einheitsoperator, und Gl. (2.23) ist erfüllt! Der Analysatorkreis prägt den Teilchen keine Information bezüglich der x -Richtung auf. Dieses Ergebnis ist völlig analog zum entsprechenden Experiment mit Photonen.

2.4.2 Basisvektoren für Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen

Wir haben aus dem Experiment gelernt, dass der Spin von Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen durch einen *zwei*-dimensionalen Vektorraum beschrieben wird, mit äquivalenten vollständigen und orthonormalen Basissystemen

$$\{|+x\rangle, |-x\rangle\}, \quad \text{oder} \quad \{|+y\rangle, |-y\rangle\}, \quad \text{oder} \quad \{|+z\rangle, |-z\rangle\}.$$

Aus den beobachteten Wahrscheinlichkeiten können wir auch die Transformationen zwischen den Basissystemen großenteils herleiten. Wir werden $|\pm x\rangle$ bzw. $|\pm y\rangle$ mit Hilfe der Basisvektoren $|\pm z\rangle$ ausdrücken.

Allgemein können wir schreiben

$$|+x\rangle = c_+ |+z\rangle + c_- |-z\rangle, \quad \text{mit} \quad c_{\pm} = \langle \pm z | +x \rangle,$$

mit $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$ für die Normierung. Aus dem experimentellen Ergebnis $|\langle \pm x | \pm z \rangle|^2 = \frac{1}{2}$ (Gl. (2.22)) folgt $|c_{\pm}| = \frac{1}{\sqrt{2}}$, also

$$\begin{aligned} c_+ &= \frac{e^{i\delta_+}}{\sqrt{2}} \\ c_- &= \frac{e^{i\delta_-}}{\sqrt{2}} \end{aligned}, \quad (2.24)$$

$$|+x\rangle = \frac{e^{i\delta_+}}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + e^{i\delta}|-z\rangle)$$

wobei δ_{\pm} noch unbekannte Phasen sind und $\delta := \delta_- - \delta_+$.

Genauso folgt aus $|\langle \pm y | \pm z \rangle|^2 = \frac{1}{2}$ (Gl. (2.22)) die Darstellung

$$|+y\rangle = \frac{e^{i\gamma_+}}{\sqrt{2}}(|+z\rangle + e^{i\gamma}|-z\rangle) \quad . \quad (2.25)$$

Nun können wir das Skalarprodukt von $|+x\rangle$ und $|+y\rangle$ bilden:

$$\begin{aligned}
 \langle +y|+x\rangle &= \frac{e^{-i\gamma_+}e^{i\delta_+}}{2} (\langle +z| + e^{-i\gamma}\langle -z|) (|+z\rangle + e^{i\delta}|-z\rangle) \\
 &= \frac{e^{i(\delta_+-\gamma_+)}}{2} (1 + e^{i(\delta-\gamma)}) \\
 &\Rightarrow \\
 |\langle +y|+x\rangle|^2 &= \frac{1}{4} |1 + e^{i(\delta-\gamma)}|^2 \\
 &= \frac{1}{4} (1 + e^{i(\delta-\gamma)})^* (1 + e^{i(\delta-\gamma)}) \\
 &= \frac{1}{2} (1 + \cos(\delta - \gamma)) \quad .
 \end{aligned}$$

Um die beobachtete Wahrscheinlichkeitsamplitude $|\langle +y|+x\rangle|^2 = \frac{1}{2}$ zu erhalten, muss $\delta - \gamma = \pm \frac{\pi}{2}$ gelten. Es kann hier noch nicht festgelegt werden, welche Werte δ und γ individuell annehmen. Aus den später behandelten allgemeinen Basistransformationen für Spins wird sich $\delta = 0$ und $\gamma = \frac{\pi}{2}$, sowie $\gamma_+ = \delta_+ = 0$ ergeben. Damit werden die Gleichungen (2.24) bzw. (2.25) zu:

$$|+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle + |-z\rangle) \quad (2.26)$$

$$|+y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle + i|-z\rangle) \quad . \quad (2.27)$$

Die Orthogonalitätsbeziehungen $\langle -x|+x\rangle = 0$ und $\langle -y|+y\rangle = 0$ legen dann die restlichen Zustände bis auf einen weiteren Phasenfaktor fest, der sich später ebenfalls aus dem Spin-Rotationsoperator ergeben wird.

$$\begin{aligned}
 |-x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle - |-z\rangle) \\
 |-y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle - i|-z\rangle) \quad .
 \end{aligned}$$

Es ist wichtig zu vermerken, dass die experimentellen Ergebnisse Gl. (2.22) mit rein reellen Zahlen für die Wahrscheinlichkeitsamplituden nicht erklärt werden können. Man benötigt hier zwingend einen zweidimensionalen *komplexen* Vektorraum.

Wir werden später auch die Spin-Zustände für eine beliebige Quantisierungsrichtung \vec{n} berechnen. Der Vollständigkeit halber seien sie hier schon angegeben. Beide Zustände sind nur bis auf jeweils eine Phase eindeutig.

SPIN-ZUSTÄNDE IN RICHTUNG \vec{n}	
$ \begin{aligned} +\vec{n}\rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) +\vec{z}\rangle + e^{i\varphi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) -\vec{z}\rangle \\ -\vec{n}\rangle &= \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) +\vec{z}\rangle - e^{i\varphi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) -\vec{z}\rangle, \end{aligned} $	(2.28)

wobei θ und φ die Kugelkoordinaten des Einheitsvektors $\vec{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ sind: θ ist der Winkel zwischen der z-Achse und dem Vektor \vec{n} ; φ ist der Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion von \vec{n} auf die xy-Ebene. Mit der Phasenkonvention von Gl. (2.28) gilt $|+\rangle_{-\vec{n}} = |-\rangle_{\vec{n}}$. Die Kurzschreibweise $|+\vec{n}\rangle$ und $|-\vec{n}\rangle$ ist daher gerechtfertigt.

Charakteristisch für Gl. (2.28) ist das Auftreten des *halben* Winkels $\frac{\theta}{2}$ bei den Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen.

Wir überprüfen leicht die Spezialfälle für die drei Koordinatenachsen $\vec{n} = \hat{e}_x$, $\vec{n} = \hat{e}_y$, und $\vec{n} = \hat{e}_z$. Um die übliche Phasenkonvention für $|-\vec{z}\rangle$ zu reproduzieren, muss man hierbei für die z-Achse $\varphi = \pi$ wählen.

Richtung n	θ	φ	$ +n\rangle$	$ - n\rangle$
x	$\frac{\pi}{2}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(+\vec{z}\rangle + -\vec{z}\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(+\vec{z}\rangle - -\vec{z}\rangle)$
y	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(+\vec{z}\rangle + i -\vec{z}\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(+\vec{z}\rangle - i -\vec{z}\rangle)$
z	0	π	$ +\vec{z}\rangle$	$ -\vec{z}\rangle$

2.4.3 Spin $\frac{1}{2}$ Operatoren

Bei Messung des Spins in den Richtungen x, y, z haben wir jeweils genau zwei verschiedene Messergebnisse gefunden, nämlich $\pm \frac{\hbar}{2}$. Nach den Postulaten in Abschnitt 2.3.1 entsprechen diesen Messungen Spin-Operatoren,

2.4. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

welche auf die jeweils erzeugten Zustände projizieren und die Messwerte als Eigenwerte haben. Bei Messung von S_z zum Beispiel sind die projizierten Zustände $|\pm z\rangle$. Die allgemeine Darstellung in Abschnitt 2.3.1 war die Spektraldarstellung

$$\hat{A} = \sum_j a_j |a_j\rangle\langle a_j| .$$

Die Spin-Operatoren können wir daher sofort angeben:

SPIN-OPERATOREN	
$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \left(+\rangle\langle + - -\rangle\langle - \right)$ $\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \left(+\rangle\langle + - -\rangle\langle - \right)$ $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \left(+\rangle\langle + - -\rangle\langle - \right) .$	(2.29)

Wir können den Spin-Operator auch gleich allgemein für eine beliebige Richtung \vec{n} schreiben:

$\hat{S}_{\vec{n}} = \frac{\hbar}{2} +\vec{n}\rangle\langle +\vec{n} + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) -\vec{n}\rangle\langle -\vec{n} .$	(2.30)
---	--------

Da die Eigenwerte $\pm\frac{\hbar}{2}$ reell sind, sind die Spin-Operatoren hermitesch.

Darstellung in der z -Basis

Wir berechnen nun die Darstellungen dieser Operatoren in der S_z -Basis $|\pm z\rangle$. Um die Notation zu vereinfachen, werden wir (nur für diese Rechnung) die Vektoren $|+z\rangle$ und $|-z\rangle$ mit $|sz\rangle$ bezeichnen, $s = \pm 1$. Die Eigenwertgleichung für \hat{S}_z ist dann

$$\hat{S}_z |sz\rangle = s\frac{\hbar}{2} |sz\rangle , \quad \text{mit } |sz\rangle \equiv \begin{cases} |+\rangle & \text{für } s = +1 \\ |-\rangle & \text{für } s = -1 . \end{cases}$$

Die Matrixelemente dieses Operators in der z -Basis sind

$$\langle s'z | \hat{S}_z | sz \rangle = s \frac{\hbar}{2} \langle s'z | sz \rangle = s \frac{\hbar}{2} \delta_{ss'}$$

Die Matrixdarstellung des Operators \hat{S}_z in der $|\pm z\rangle$ -Basis lautet somit

$$\hat{S}_z \longrightarrow \begin{array}{c|cc} & s & \\ \hline s' & +1 & -1 \\ \hline +1 & +\frac{\hbar}{2} & 0 \\ -1 & 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{array} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Der Pfeil soll dafür stehen, dass der Operator in der gewählten $|\pm z\rangle$ -Basis in die angegebene Matrix übergeht.

Analog erhalten wir aus der Spektraldarstellung von \hat{S}_x und der Darstellung der Zustände $|\pm x\rangle$ in der z -Basis

$$|\pm x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+z\rangle \pm |-z\rangle)$$

(woraus man direkt z.B. $\langle -x | -z \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ abliest) die Matrixelemente in der z -Basis:

$$\begin{aligned} \langle s'z | \hat{S}_x | sz \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle s'z | (|+x\rangle\langle+x| - |-x\rangle\langle-x|) |sz\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} (\langle s'z | +x \rangle \langle +x | sz \rangle - \langle s'z | -x \rangle \langle -x | sz \rangle) \\ &= \frac{\hbar}{2} (\langle s'z | +x \rangle \langle sz | +x \rangle^* - \langle s'z | -x \rangle \langle sz | -x \rangle^*) \end{aligned}$$

$$= \begin{array}{c|cc} & s & \\ \hline s' & +1 & -1 \\ \hline +1 & \begin{array}{l} \langle +z | +x \rangle \langle +z | +x \rangle^* \\ - \langle +z | -x \rangle \langle +z | -x \rangle^* \end{array} & \begin{array}{l} \langle +z | +x \rangle \langle -z | +x \rangle^* \\ - \langle +z | -x \rangle \langle -z | -x \rangle^* \end{array} \\ -1 & \begin{array}{l} \langle -z | +x \rangle \langle +z | +x \rangle^* \\ - \langle -z | -x \rangle \langle +z | -x \rangle^* \end{array} & \begin{array}{l} \langle -z | +x \rangle \langle -z | +x \rangle^* \\ - \langle -z | -x \rangle \langle -z | -x \rangle^* \end{array} \end{array}$$

2.4. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

$$= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \frac{1 \cdot 1^*}{2} - \frac{1 \cdot 1^*}{2} & \frac{1 \cdot 1^*}{2} - \frac{1 \cdot (-1)^*}{2} \\ \frac{1 \cdot 1^*}{2} - \frac{(-1) \cdot 1^*}{2} & \frac{1 \cdot 1^*}{2} - \frac{(-1) \cdot (-1)^*}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Matrixdarstellung von \hat{S}_x in der z -Basis ist demnach $\hat{S}_x \longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

Für die y -Komponenten des Spin-Operators erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle s'z | \hat{S}_y | sz \rangle &= \frac{\hbar}{2} \left(\langle s'z | +y \rangle \langle sz | +y \rangle^* - \langle s'z | -y \rangle \langle sz | -y \rangle^* \right) \\ \hat{S}_y &\longrightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Zusammenfassend finden wir die

DARSTELLUNG DER SPIN- $\frac{1}{2}$ OPERATOREN IN DER $ \pm z\rangle$ -BASIS: PAULI-MATRIZEN				
$\hat{S}_x \longrightarrow$	$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$=:$	$\frac{\hbar}{2} \sigma_x \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_1$	(2.31)
$\hat{S}_y \longrightarrow$	$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix}$	$=:$	$\frac{\hbar}{2} \sigma_y \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_2$	
$\hat{S}_z \longrightarrow$	$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$=:$	$\frac{\hbar}{2} \sigma_z \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_3$	

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ (alternative Namen: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) sind die **Pauli-Matrizen**. Wir stellen einige wichtige Eigenschaften zusammen.

EIGENSCHAFTEN DER PAULI-MATRIZEN

$$\begin{aligned}
 \sigma_\alpha \cdot \sigma_\beta &= \delta_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}} + i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma \quad (\text{z.B. } \sigma_x \cdot \sigma_y = i\sigma_z) \\
 \sigma_\alpha^2 &= \hat{\mathbb{1}} \\
 \{\sigma_\alpha, \sigma_\beta\} &= 2\delta_{\alpha\beta} \\
 [\sigma_\alpha, \sigma_\beta] &= 2i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma \\
 \sigma_\alpha &= \sigma_\alpha^\dagger \\
 \det(\sigma_\alpha) &= -1 \\
 \text{Sp}(\sigma_\alpha) &= 0
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

$\{A, B\}$ steht für den *Antikommutator* $\{A, B\} := AB + BA$, und $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ ist der total antisymmetrische Levi-Civita-Tensor.

LEVI-CIVITA-TENSOR

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{123} &= \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = +1 \\
 \varepsilon_{321} &= \varepsilon_{213} = \varepsilon_{132} = -1 \\
 \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} &= 0 \quad \text{wenn zwei oder mehr Indizes gleich sind}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Er ist invariant gegen zyklische Vertauschung der Indizes: $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta\gamma\alpha} = \varepsilon_{\gamma\alpha\beta}$. Die zweite, dritte, und vierte Zeile in Gl. (2.32) folgen direkt aus der ersten Zeile. Das Summenzeichen wird oft weggelassen (Summationskonvention).

In der vierten Zeile von Gl. (2.32) steht der Kommutator der Pauli-Matrizen.

2.4. Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$

Daraus folgt der Kommutator der Spin- $\frac{1}{2}$ Matrizen (Notation ohne „Hut“; hier in der z-Basis)

$$[S_\alpha, S_\beta] = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 [\sigma_\alpha, \sigma_\beta] = \frac{\hbar^2}{4} \cdot 2i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sigma_\gamma = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\hbar}{2} \sigma_\gamma = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\gamma \quad .$$

Weil in endlich-dimensionalen Räumen ein Isomorphismus zwischen den Operatoren und den Darstellungen besteht, gilt die obige Kommutator-Relation in jeder Basis und auch für die Operatoren:

ALGEBRA DER SPIN-OPERATOREN	
$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_\gamma \quad \forall \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$	(2.34)

Diese Beziehung gilt für beliebige Drehimpulse, wie wir später sehen werden. Es handelt sich hier um die sogenannte Lie-Algebra der Drehgruppe. Eine weitere wichtige Beziehung folgt aus $\sigma_\alpha^2 = \hat{\mathbb{1}}$:

$$\boxed{\hat{S}_\alpha^2 = \frac{\hbar^2}{4} \hat{\mathbb{1}}} \quad (2.35)$$

Dies sieht man auch direkt aus der Spektraldarstellung:

$$\hat{S}_n^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 |n\rangle\langle n| + \left(\frac{-\hbar}{2}\right)^2 |-n\rangle\langle -n| = \frac{\hbar^2}{4} \left(|n\rangle\langle n| + |-n\rangle\langle -n| \right) = \frac{\hbar^2}{4} \hat{\mathbb{1}} \quad .$$

Anmerkung: Zusammen mit der Einheitsmatrix $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ spannen die Pauli-Matrizen den Vektorraum der 2×2 Matrizen auf. Es lässt sich demnach jede 2×2 Matrix als

$$M = a_0 \hat{\mathbb{1}} + a_1 \cdot \sigma_x + a_2 \cdot \sigma_y + a_3 \cdot \sigma_z \quad (2.36)$$

mit komplexen Koeffizienten a_i darstellen (s. Übungen). Man kann daher jeden hermiteschen Operator in einem zweidimensionalen komplexen

Vektorraum mit Hilfe der Pauli-Matrizen schreiben. Deswegen sind die Pauli-Matrizen und ihre Rechenregeln nicht nur bei Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen wichtig, sondern in jedem quantenmechanischen System mit nur zwei (für die Anwendung relevanten) Zuständen. Beispiele dafür sind Atome, in denen ein Grundzustand und nur ein angeregter Zustand wichtig sind, was etwa bei NMR und beim Laser vorkommt !

Erwartungswerte und Varianz

Mit Hilfe der Spin-Operatoren können wir Erwartungswerte von Messergebnissen ausrechnen. Es sei zum Beispiel ein Ensemble im Zustand $|+x\rangle$ gegeben. Wir messen die z-Komponente des Spins, z.B. mit einem SG_z Stern-Gerlach-Experiment. Die einzelnen Messergebnisse sind $\pm \frac{\hbar}{2}$, nämlich die Eigenwerte von \hat{S}_z . Wenn wir das Experiment mit vielen unabhängigen identisch präparierten Teilchen wiederholen, konvergiert bei zunehmender Zahl von Wiederholungen der Mittelwert aller Messwerte gegen den Erwartungswert. Dieser ist hier Null:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \langle x | \hat{S}_z | x \rangle = \frac{\hbar}{2} \langle x | (|z\rangle\langle z| - |-z\rangle\langle -z|) | x \rangle \quad (2.37)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \underbrace{|\langle x | +z \rangle|^2}_{W(+z|x)} + \left(-\frac{\hbar}{2}\right) \underbrace{|\langle x | -z \rangle|^2}_{W(-z|x)} \quad (2.38)$$

$$= \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = 0, \quad (2.39)$$

denn im Zustand $|x\rangle$ werden gleich häufig $\frac{\hbar}{2}$ und $-\frac{\hbar}{2}$ gemessen.

Die einzelnen Messwerte streuen um den Erwartungswert. Das Quadrat der Streuung ist die Varianz (Notation üblicherweise ohne Dach) :

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S_z)^2 \rangle &:= \left\langle \left(\hat{S}_z - \langle \hat{S}_z \rangle \right)^2 \right\rangle = \langle \hat{S}_z^2 \rangle - 2\langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{S}_z \rangle + \langle \hat{S}_z \rangle^2 \\ &\equiv \langle \hat{S}_z^2 \rangle - \langle \hat{S}_z \rangle^2. \end{aligned}$$

Die Varianz vereinfacht sich weiter, weil $\langle \hat{S}_z \rangle = 0$ und $\hat{S}_z^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{1}$

$$(\Delta S_z)^2 = \langle x | \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \hat{1} | x \rangle = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2.$$

Im Zustand $|+x\rangle$ findet man daher im Mittel den Messwert $\langle \hat{S}_z \rangle = 0$, aber mit einer großen Streuung von $\Delta S_z = \frac{\hbar}{2}$.

Kapitel 3

Zeitentwicklung

Bisher haben wir uns mit Momentaufnahmen befasst. Ein wesentliches Anliegen der Physik ist es aber, vorherzusagen, wie sich der Zustand eines Systems entwickelt. Für die Quantenmechanik heißt das: *Wie sieht der Zustand $|\psi(t)\rangle$ zur Zeit $t \geq t_0$ aus, wenn er zur Zeit $t = t_0$ bekannt ist?*

3.1 Zeitentwicklungsoperator

Die Norm des Zustandes muss zu allen Zeiten Eins sein

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1, \quad (3.1)$$

denn die Norm ist reell und $|\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle|^2$ ist die „Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Zustand $|\psi(t)\rangle$ zu finden, wenn es im Zustand $|\psi(t)\rangle$ ist“. Diese Wahrscheinlichkeit ist natürlich gleich Eins. Die Zeitentwicklung wird deswegen durch einen unitären Operator beschrieben:

ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR $\hat{U}(t, t_0)$
$ \psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0)\rangle . \quad (3.2)$

3.1. Zeitentwicklungsoperator

Die Unitarität $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{\mathbb{1}}$ sichert, dass sich die Norm von $|\psi(t)\rangle$ nicht ändert:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | (\hat{U}(t, t_0))^\dagger \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle$$

Wir verlangen sinnvollerweise, dass die Zeitentwicklung in separaten Zeitschritten durchgeführt werden kann, d.h. es soll die folgende Gruppeneigenschaft gelten:

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \cdot \hat{U}(t_1, t_0) \quad (3.3)$$

Um $\hat{U}(t, t_0)$ zu bestimmen, betrachten wir eine infinitesimale Zeitentwicklung. Man kann \hat{U} in eine Taylorreihe entwickeln,

$$\hat{U}(t_0 + dt, t_0) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt + \dots, \quad (3.4)$$

wobei der Faktor $(-\frac{i}{\hbar})$ eine Konvention ist.

Der Operator \hat{H} wird **Hamilton-Operator** genannt. Er beschreibt das Verhalten des Systems bei kleinen zeitlichen Änderungen und ist das Gegenstück zur *Hamiltonfunktion* in der klassischen Mechanik (s.u.). Aus der Unitarität von \hat{U} folgt, dass \hat{H} *hermitesch* ist, denn

$$\begin{aligned} \hat{\mathbb{1}} &\stackrel{!}{=} \hat{U}^\dagger(t_0 + dt, t_0) \hat{U}(t_0 + dt, t_0) \\ &= \left(\hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} \hat{H}^\dagger dt \right) \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \right) + O((dt)^2) \\ &= \hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}^\dagger - \hat{H}) dt + O((dt)^2) \\ &\Rightarrow \hat{H} = \hat{H}^\dagger \end{aligned}$$

Aus Gleichung (3.3) folgt

$$\begin{aligned} \hat{U}(t + dt, t_0) &= \hat{U}(t + dt, t) \cdot \hat{U}(t, t_0) \\ &= \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H} dt \right) \hat{U}(t, t_0) + O((dt)^2) \\ &= \hat{U}(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) dt + O((dt)^2) \\ \hat{U}(t + dt, t_0) - \hat{U}(t, t_0) &\simeq -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t, t_0) dt. \end{aligned}$$

Dies ist ein Differentialquotient¹, und wir erhalten die

SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) \quad (3.5)$$

Anmerkung: Durch vorgegebene äußere Felder **kann der Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ eines Systems selbst zeitabhängig sein**, so wie auch in klassischen Systemen der Erzeuger der Zeitentwicklung (*Hamilton-Funktion*) zeitabhängig sein kann. Eine solche *explizite Zeitabhängigkeit* schreibt man auch oft mit einem unteren Index wie „ \hat{H}_t “. Wir werden der Übersichtlichkeit halber die Zeitabhängigkeit meist nicht explizit notieren. Wenn \hat{H} keine explizite Zeitabhängigkeit haben darf (sogenannter „stationärer Fall“), werden wir dies ausdrücklich erwähnen.

3.1.1 Formale Lösung für den Zeitentwicklungsoperator

Die Gleichung (3.5) kann man formal lösen, in einer für Anwendungen oft nützlichen Form. *In diesem Abschnitt schreiben wir die Zeitabhängigkeit von $\hat{H}(t)$ ausdrücklich mit.* Wenn \hat{H} explizit von der Zeit abhängt, gilt im allgemeinen $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$. Wir betrachten nur den häufigen Fall, dass alle Hamiltonoperatoren kommutieren: $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] = 0$ für alle Zeiten t_1, t_2 im Intervall t_0 bis t . Dann kann die Bewegungsgleichung mit dem Ansatz

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$$

gelöst werden.

¹Das quantenmechanische System ist von weiteren Parametern, wie z.B. seiner Größe abhängig. Wenn wir diese Abhängigkeit berücksichtigen, sollten wir $\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, \dots)$ schreiben. Traditionell notiert man nur die Zeitabhängigkeit explizit und schreibt $\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0)$. Mit beiden Schreibweisen ist dasselbe gemeint! Gleiches gilt für den Hamiltonoperator, den Zustandsvektor, etc.. Man wechselt zur Schreibweise $\frac{\partial}{\partial t}$, wenn die betrachtete Funktion ausdrücklich von mehr Argumenten abhängt, insbesondere bei der Wellenfunktion $\psi(x, t)$.

3.1. Zeitentwicklungsoperator

Beweis: Die Hamiltonoperatoren $\hat{H}(t)$ sind alle hermitesch. Zu jedem Zeitpunkt t haben sie deshalb eine Eigenbasis $\{|\varphi_n(t)\rangle\}$, mit $\hat{H}(t) |\varphi_n(t)\rangle = E_n(t) |\varphi_n(t)\rangle$ und reellen Eigenwerten $E_n(t)$.²

Da die Hamiltonoperatoren alle vertauschen, $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] = 0$, können sie gemeinsam diagonalisiert werden (s. Anhang, Theorem A.8), d.h. die Eigenbasis kann unabhängig von t gewählt werden. Dann hängen nur die Eigenwerte $E_n(t)$ von der Zeit ab. Die Eigenvektoren können auch orthonormal gewählt werden. Dann lautet die

SPEKTRALDARSTELLUNG
KOMMUTIERENDER HAMILTONOPERATOREN

$$\hat{H}(t) = \sum_n E_n(t) |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| . \quad (3.6)$$

Aus dem Spektralsatz (A.61c) folgt für Funktionen des Hamiltonoperators:

$$\underline{\hat{f}(\hat{H}(t))} = \sum_n \underline{f(E_n(t))} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| . \quad (3.7)$$

Insbesondere gilt für obigen Ansatz

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(\tau) d\tau} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \quad (3.8)$$

und er erfüllt in der Tat die Schrödingergleichung (3.5):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) &= i\hbar \sum_n \frac{-i}{\hbar} E_n(t) \underline{e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(\tau) d\tau}} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \\ &= \underline{\hat{H}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}} \\ &= \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) \end{aligned}$$

²Um die Notation zu vereinfachen, nehmen wir eine diskreten Index n der Eigenwerte E_n an. Der Beweis kann direkt auch auf kontinuierliche Eigenwertspektren verallgemeinert werden.

Mit der Anfangsbedingung $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ folgt wie behauptet der

ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR
BEI KOMMUTIERENDEN HAMILTONOPERATOREN

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_n(\tau) d\tau} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| . \quad (3.9)$$

Im einfachsten und wichtigsten Fall, nämlich dass \hat{H} nicht von der Zeit abhängt, ist

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} (t-t_0) \hat{H}} .$$

Diesen Fall behandeln wir in Kapitel 3.4 weiter.

Im schwierigsten Fall, wenn $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$, kann die Gleichung (3.5) formal über die sogenannte *Dyson-Reihe* aufsummiert werden, bei der man die Operatoren in der Potenzreihenentwicklung von (3.9) zeitlich ordnet, deren Behandlung aber über den Rahmen dieser Vorlesung hinausgeht.

3.2 Korrespondenzprinzip: Der Hamiltonoperator für einige wichtige Systeme

Es zeigt sich, dass der Hamilton-Operator eines quantenmechanischen Systems direkt zur Hamiltonfunktion des entsprechenden klassischen Systems korrespondiert. Man erhält ihn, indem man die Ortskoordinaten \vec{x} durch den Ortsoperator \hat{Q} und die Impulskoordinaten \vec{p} durch den Impulsoperator \hat{P} ersetzt. Zum Beispiel wird aus einem Potential $V(x) = kx^2$ der Operator $\hat{V}(\hat{Q}) = k\hat{Q}^2$. Der Ort wird somit durch den im Ortsraum diagonalen Operator und der Impuls durch den im Impulsraum diagonalen Operator ersetzt! Diese Ersetzung („Korrespondenz“) ist nicht offensichtlich. Sie ist letztlich durch den Erfolg gerechtfertigt.

Durch diese Ersetzung erhalten wir den

HAMILTONOPERATOR FÜR EINIGE WICHTIGE SYSTEME

1. Teilchen in einem äußeren Potential

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m}}_{\text{kin. Teil}} + \underbrace{\hat{V}(\vec{Q}, t)}_{\text{pot. Teil}} \quad (3.10)$$

2. Geladenes Teilchen im äußeren elektromagnetischen Feld

$$\hat{H} = \frac{(\vec{P} - e\vec{A}(\vec{Q}, t))^2}{2m} + e\varphi(\vec{Q}, t) \quad (3.11)$$

\vec{A} : Vektorpotential (magn. Feld $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$); e : Elektronladung
 φ : Skalarpotential (el. Feld $\vec{E} = -\text{grad}\varphi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}$)

Anmerkung 1: Das Korrespondenzprinzip überträgt sich auch auf verallgemeinerte Koordinaten p_α und q_β im Hamilton-Formalismus der klassischen Mechanik. Sie werden durch verallgemeinerte Operatoren \hat{P}_α und \hat{Q}_β ersetzt, die Vertauschungsrelationen wie die normalen Orts- und Impulsoperatoren gehorchen. Dies entspricht dem Ersetzen der Poissonklammer $\{p_\alpha, q_\beta\}$ der klassischen Mechanik durch den Kommutator $\frac{i}{\hbar} [\hat{P}_\alpha, \hat{Q}_\beta]$ in der Quantenmechanik. (Bei unklarer Reihenfolge, z.B. bei Produkten $\hat{P}\hat{Q}$, ist meist die hermitesche Kombination $(\hat{P}\hat{Q} + \hat{Q}\hat{P})/2$ korrekt).

Anmerkung 2: Es gibt eine zweite Methode, um von einem klassischen System mit einer Hamiltonfunktion H und zugehöriger klassischer Wirkung S zur Quantenmechanik desselben Systems zu gelangen. Diese von Feynman erfundene **Pfadintegralmethode** kommt sogar ganz ohne Operatoren aus! Sie postuliert, dass die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass ein Teilchen vom Punkt \vec{x} zur Zeit t nach \vec{x}' bei t' gelangt, proportional zur Summe über alle Wege von \vec{x} nach \vec{x}' ist, gewichtet mit $\exp(-\frac{i}{\hbar}S)$ für jeden Weg. Man kann zeigen, dass dies zum Korrespondenzprinzip äquivalent ist. Etwas mehr dazu in der Vorlesung zur fortgeschrittenen Quantenmechanik. Der Pfadintegralzugang wird häufig in der modernen Vielteilchenphysik und in der Elementarteilchenphysik verwendet.

3.2.1 Teilchen mit Spin

3. *Neutrales Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen im Magnetfeld. Auf den Spin wirkt*

$$\hat{H} = -\mu \vec{B} \hat{S} = -\mu (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y + B_z \hat{S}_z) \quad (3.12)$$

\vec{B} : externes Magnetfeld, experimentell vorgegeben (*Kein Operator*).

\hat{S} : Spin-Operator

Dieser Hamilton-Operator wirkt z.B. im Stern-Gerlach-Experiment. Er ist analog zur klassischen Energiefunktion eines Teilchens mit Drehmoment in einem Magnetfeld, wobei es aber beim Spin keine entsprechende elementare Drehung gibt (s. Kap. 2.4).³

Der Zustandsvektor eines Teilchens mit Spin enthält sowohl eine Ortsabhängigkeit als auch eine Spin-Abhängigkeit. Der Zustandsvektor gehört daher zu einem Produktraum aus Orts- und Spin-Abhängigkeit. Es seien $|\sigma\rangle$ die Basisvektoren des Spinraums. Dann sind die Basisvektoren des Produktraums $|\vec{x}, \sigma\rangle = |\vec{x}\rangle \otimes |\sigma\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \otimes |\sigma\rangle$ und ein allgemeiner Vektor des Produktraums ist

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d\vec{x} f_{\sigma}(\vec{x}) |\vec{x}, \sigma\rangle = |\psi_{\uparrow}\rangle + |\psi_{\downarrow}\rangle. \quad (3.13)$$

Die Wellenfunktion ist $\psi(\vec{x}, \sigma) = \langle \vec{x}, \sigma | \psi \rangle = f_{\sigma}(\vec{x})$.

Der auf das Teilchen wirkende Hamiltonoperator ist die *Summe* des Hamiltonoperators Gl. (3.12) für den Spin und von Hamiltonoperatoren im Ortsraum wie Gl. (3.10) oder (3.11),

$$\hat{H} = -\mu \vec{B} \hat{S} + \frac{\vec{P}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{Q}). \quad (3.14)$$

Die Operatoren \vec{Q} und \vec{P} wirken dabei nur auf die Basisvektoren $|\vec{x}\rangle$ und der Operator \hat{S} nur auf die Basisvektoren $|\sigma\rangle$.

³Gl. (3.11) und (3.12) folgen beide aus der Dirac-Gleichung, der relativistischen Verallgemeinerung der Schrödingergleichung.

3.3 Schrödingergleichung für den Zustand

Aus der Schrödingergleichung (3.5) für den Zeitentwicklungsoperator leiten wir nun die *äquivalenten* Schrödingergleichungen für den Zustandsvektor und seine Darstellungen her, insbesondere für die Wellenfunktion $\psi(x, t)$.

Durch Anwenden von Gleichung (3.5) auf $|\psi(t_0)\rangle$ erhält man

$$i\hbar \frac{d}{dt} \underbrace{\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle}_{|\psi(t)\rangle} = \hat{H} \cdot \underbrace{\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle}_{|\psi(t)\rangle},$$

also die

SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN ZUSTANDSVEKTOR

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.15)$$

3.3.1 Schrödingergleichung in einer diskreten Basis

Gleichung (3.15) ist die Schrödingergleichung für den Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$. Wir können sie auch in einer Basis schreiben. Es sei z.B.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t) |e_j\rangle$$

mit diskreten orthonormalen Basisvektoren $|e_j\rangle$ (z.B. ein diskreter Ortsraum: $|e_j\rangle = |x_j\rangle$). Dann ist $|c_j(t)|^2 = |\langle e_j|\psi\rangle|^2$ die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das Teilchen im Zustand $|e_j\rangle$ zu finden. Die Schrödingergleichung Gl. (3.15) wird dann zu

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \equiv i\hbar \sum_j \frac{d}{dt} c_j(t) |e_j\rangle = \sum_j c_j(t) \hat{H} |e_j\rangle$$

und nach Multiplikation von links mit $\langle e_i |$ zu

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = \sum_j \underbrace{\langle e_i | \hat{H} | e_j \rangle}_{H_{i,j}} c_j(t) .$$

In Vektorform geschrieben ergibt das die

SCHRÖDINGERGL. FÜR DEN ZUSTAND, IN EINER DISKRETEN BASIS

$$i\hbar \frac{d}{dt} \vec{c}(t) = H \cdot \vec{c}(t) \quad , \quad (3.16)$$

wobei \vec{c} der Vektor der Entwicklungskoeffizienten c_j ist und H die Matrix-darstellung von \hat{H} in der Basis $|e_i\rangle$.

3.3.2 Kontinuierlicher Ortsraum: Wellenfunktion, Ortsoperator, Impulsoperator

Besonders wichtig ist die (im Anhang ausführlicher besprochene) kontinuierliche Ortsraumbasis. Die Darstellung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ in der Ortsraumbasis $\{|\vec{x}\rangle = |x\rangle|y\rangle|z\rangle\}$ ist durch die Koeffizienten $\langle \vec{x} | \psi(t) \rangle$ gegeben. Dies ist die

WELLENFUNKTION

$$\psi(\vec{x}, t) = \langle \vec{x} | \psi(t) \rangle \quad (3.17)$$

Die Bedeutung der Wellenfunktion ist analog zum diskreten Fall: Das Betragsquadrat $|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\langle \vec{x} | \psi \rangle|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, zur Zeit t das Teilchen am Ort \vec{x} anzutreffen. Das räumliche Integral über diese Dichte

$$\int_{\mathcal{V}} d^3\vec{x} |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (3.18)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das Teilchen im Volumen \mathcal{V} anzutreffen. Man beachte, dass \vec{x} und t in der Quantenmechanik unabhängige Variable sind. Es gibt keine Trajektorie $\vec{x}(t)$, sondern statt dessen die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{x}, t)|^2$.

3.3. Schrödingergleichung für den Zustand

Wir fassen im folgenden kurz die Eigenschaften von Orts- und Impulsoperator zusammen (s. Kap. A.6.4 und A.7.5).

Der **Ortsoperator**

$$\hat{\vec{Q}} = (\hat{Q}_x, \hat{Q}_y, \hat{Q}_z) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \quad (3.19)$$

hat drei unabhängige kartesische Komponenten mit den Eigenwertgleichungen

$$\hat{Q}_\alpha |\vec{x}\rangle = x_\alpha |\vec{x}\rangle \quad (\alpha = x, y, z) \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow \underline{\hat{Q}_\alpha \psi(\vec{x})} = \underline{x_\alpha \psi(\vec{x})} \quad (3.21)$$

Den Erwartungswert des Ortsoperators erhält man z.B. durch Einsetzen der obigen Spektraldarstellung oder durch Einschieben eines Einheitsoperators:

$$\underline{\langle \psi | \hat{\vec{Q}} | \psi \rangle} = \langle \psi | \int_{-\infty}^{\infty} d^3x |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \hat{\vec{Q}} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \langle \psi | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \hat{\vec{Q}} | \psi \rangle \quad (3.22)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d^3x |\psi(\vec{x})|^2 \vec{x}, \quad (3.23)$$

also durch Integration von \vec{x} mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{x})|^2$.

Der **Impulsoperator** (Kap. A.7.5)

$$\hat{\vec{P}} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d^3x |\vec{x}\rangle \vec{\nabla} \langle \vec{x}| \quad (3.24)$$

hat ebenfalls drei unabhängige kartesische Komponenten, mit

$$\hat{P}_\alpha |\vec{p}\rangle = p_\alpha |\vec{p}\rangle \Rightarrow \underline{\hat{P}_\alpha \psi(\vec{x})} = \underline{-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi(\vec{x})} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (3.25)$$

Der Erwartungswert des Impulsoperators ist (Gl. (A.138))

$$\langle \psi | \hat{\vec{P}} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \underbrace{\langle \psi | \vec{x} \rangle}_{\psi^*(\vec{x})} \langle \vec{x} | \hat{\vec{P}} | \psi \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \psi^*(\vec{x}) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}). \quad (3.26)$$

Die Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren sind alle Null, bis auf diejenigen zwischen Orts- und Impulsoperator zu jeweils derselben kartesischen Richtung:

$$[\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\alpha] = i\hbar \hat{1}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (3.27)$$

Anmerkung: Der Übersichtlichkeit halber werden wir meist nur den Fall von **1 Dimension schreiben**, mit einer einzelnen Raumkoordinate „ x “ und Impuls „ p “, und dem Integral $\int_{-\infty}^{\infty} dx$, so wie auch schon im Anhang.

3.3.3 Schrödingergleichung im kontinuierlichen Ortsraum.

Die Schrödingergleichung (3.15) wird in der kontinuierlichen Ortsraum-basis durch Multiplikation von links mit $\langle \vec{x} |$ zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{x} | \psi(t) \rangle \equiv \langle \vec{x} | i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = \langle \vec{x} | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x}' \langle \vec{x} | \hat{H} | \vec{x}' \rangle \langle \vec{x}' | \psi(t) \rangle.$$

Die linke Seite ist die Zeitableitung der Wellenfunktion. Wir erhalten eine allgemeine Form der Schrödingergleichung im Ortsraum

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x}' H(\vec{x}, \vec{x}') \psi(\vec{x}', t) \quad (3.28)$$

$$\text{mit} \quad H(\vec{x}, \vec{x}') = \langle \vec{x} | \hat{H} | \vec{x}' \rangle. \quad (3.29)$$

Diese Gleichung ist analog zu (3.16).

Wir betrachten in der Regel ein Teilchen der Masse m , das sich in einem Potential bewegen kann. Der Hamiltonoperator ist dann nach Gl. (3.10)

$$\hat{H}_t = \underbrace{\frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m}}_{\text{kin. Teil}} + \underbrace{\hat{V}(\hat{\vec{Q}}, t)}_{\text{pot. Teil}}.$$

(plus dem Term $-\mu \vec{B} \vec{S}$, wenn das Teilchen einen Spin hat).

3.3. Schrödingergleichung für den Zustand

Den Operator $\hat{V}(\hat{\vec{Q}}, t)$ des Potentials kann man mit Hilfe der Spektraldarstellung des Ortsoperators $\hat{\vec{Q}} = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{x} \vec{x} |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|$ und des Spektralsatzes schreiben:

$$\hat{V}(\hat{\vec{Q}}, t) = \int d\vec{x} V(\vec{x}, t) |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| \Rightarrow \langle\vec{x}''|\hat{V}(\hat{\vec{Q}}, t)|\vec{x}'\rangle = V(\vec{x}', t) \delta^{(3)}(\vec{x}'' - \vec{x}'). \quad (3.30)$$

Die Zeitentwicklung des Zustandes wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

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

beschrieben. In der Ortsdarstellung wird aus \hat{P}_α die Ableitung $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\alpha}$ und man erhält die

ZEITABHÄNGIGE SCHRÖDINGERGLEICHUNG IM ORTSRAUM

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) \quad (3.31)$$

mit $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Der Erwartungswert der kinetischen Energie ist

$$E_{kin} = \langle\psi(t)| \frac{\hat{P}^2}{2m} |\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}, t) \quad (3.32)$$

und der Erwartungswert der potentiellen Energie

$$E_{pot} = \langle\psi(t)| \hat{V}(\hat{\vec{Q}}, t) |\psi(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3x V(\vec{x}, t) |\psi(\vec{x}, t)|^2. \quad (3.33)$$

3.4 Stationärer Fall: Zeit-unabhängiger Hamilton-Operator

Wir haben die Zeitentwicklung über den Operator \hat{H} ausgedrückt. Wir betrachten nun den besonders häufigen Fall, dass der Hamiltonoperator selber nicht von der Zeit abhängt. Die Spektraldarstellung (3.6) lautet dann $\hat{H} = \sum_n E_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|$. Dies bezeichnet man als den *stationären Fall*. Der Zeitentwicklungsoperator (3.9) vereinfacht sich dann zu

ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR FÜR ZEITUNABHÄNGIGES \hat{H}	
$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}}$	(3.34)
$= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0) E_n} \varphi_n\rangle \langle \varphi_n $	(3.35)

Die **Eigenwertgleichung**⁴ eines zeitunabhängigen Hamiltonop. \hat{H} heisst

STATIONÄRE SCHRÖDINGERGLEICHUNG (EIGENWERTGLEICHUNG VON \hat{H})	
$\hat{H} \varphi_n\rangle = E_n \varphi_n\rangle$	(3.36)

Die Gesamtheit der Eigenzustände des hermiteschen Operators \hat{H} bilden eine Basis des Zustandsraums mit den vorgegebenen Randbedingungen (s. Kap. 4). Eine Lösung $|\psi(t)\rangle$ der Schrödingergleichung kann daher als Linearkombination der Eigenzustände geschrieben werden:

ZERLEGUNG EINES ZUSTANDS IN EIGENZUSTÄNDE VON \hat{H}	
$ \psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) \varphi_n\rangle$	(3.37)

⁴Im Ortsraum werden wir diese Gleichung in Kap. 4 behandeln.

3.4. Stationärer Fall: Zeit-unabhängiger Hamilton-Operator

Wir behandeln zunächst den *Spezialfall*, dass sich das System zur Zeit t_0 in einem normierten Eigenzustand $|\varphi_m\rangle$ befindet: $|\psi(t_0)\rangle = |\varphi_m\rangle$.

Mit dem Zeitentwicklungsoperator (3.34) erhalten wir die Zeitentwicklung

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}} |\psi(t_0)\rangle \\ &= \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} |\varphi_n\rangle \underbrace{\langle\varphi_n| |\varphi_m\rangle}_{\delta_{nm}} \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_m} |\varphi_m\rangle . \end{aligned}$$

ZEITENTWICKLUNG EINES EIGENZUSTANDS IM STATIONÄREN FALL

$$|\psi(t_0)\rangle = |\varphi_m\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_m} |\varphi_m\rangle . \quad (3.38)$$

Ein *Eigenzustand* von \hat{H} ändert sich mit der Zeit somit nur um einen *Phasenfaktor*. In Erwartungswerten $\langle\psi(t)|\hat{O}|\psi(t)\rangle$ hebt sich dieser Phasenfaktor heraus. Deshalb sind alle Erwartungswerte und Wahrscheinlichkeiten bezüglich dieses Zustandes *zeitlich konstant*.

Linearkombination von Eigenzuständen:

Eine allgemeine Wellenfunktion ist eine Linearkombination (3.37) und man erhält die entsprechende Linearkombination von (3.38) für die Zeitentwicklung.

Eine Linearkombination von Eigenzuständen eines Operators zu *verschiedenen* Eigenwerten ist selber *kein Eigenzustand* !

Beispiel: Es sei $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ mit voneinander verschiedenen E_i .

Die Linearkombination

$$|\psi(0)\rangle := c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$$

ist kein Eigenzustand von \hat{H} , denn

$$\hat{H}|\psi(0)\rangle = E_1 c_1 |\psi_1\rangle + E_2 c_2 |\psi_2\rangle \neq E |\psi(0)\rangle .$$

Die Zeitentwicklung dieses Zustandes lautet

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} c_1 |\psi_1\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} c_2 |\psi_2\rangle \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} \left(c_1 |\psi_1\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_2-E_1)t} c_2 |\psi_2\rangle \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Sie enthält einen *globalen Phasenfaktor* $e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}$. Ein solcher Faktor hat generell keine physikalische Bedeutung, weil er sich in Erwartungswerten $\langle\psi(t)|\hat{O}|\psi(t)\rangle$ mit seinem komplex Konjugierten heraushebt. Dies ist die sogenannte „globale $U(1)$ Eichsymmetrie“ der Quantenmechanik.⁵

Dagegen bewirkt die *zeitabhängige Phasendifferenz* $e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t}$ in Gl. (3.39) zeitliche *Oszillationen* in Erwartungswerten (siehe z.B. Kap. 4 und 8).

Gesamtenergie: Im stationären Fall ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators (so wie in der klassischen Physik die Hamiltonfunktion) gleich der Gesamtenergie des Systems im Zustand $|\psi(t)\rangle$.

GESAMTENERGIE: ERWARTUNGSWERT DES HAMILTONOPERATORS
IM STATIONÄREN FALL

$$E = \langle\psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle. \quad (3.40)$$

Man beachte: jede *Einzelmessung* ergibt eine Eigenenergie (s. Kap. 2.3.1). Der Erwartungswert ist aber in der Regel nicht gleich einer Eigenenergie. *Beispiel (wie oben):* $|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \Rightarrow E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$.

Die Gesamtenergie ist zeitlich konstant, weil der Hamiltonoperator im stationären Fall mit dem Zeitentwicklungsoperator (3.34) kommutiert:

$$\langle\psi(t)|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t_0)|\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{H}\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \langle\psi(t_0)|\hat{H}|\psi(t_0)\rangle \quad (3.41)$$

Die zeitliche Konstanz gilt auch, wenn \hat{H} zeitabhängig ist, aber alle $\hat{H}(t)$ miteinander kommutieren, wie in (3.9).

⁵Mit der Kopplung (3.11) an das elektromagnetische Feld ist die Quantenmechanik auch unter den „lokalen Eichtransformationen“ $A_\mu \rightarrow A_\mu + \frac{\hbar}{q}\partial_\mu\Phi(x, t)$ der Elektrodynamik invariant.

3.5 Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten

Wir berechnen nun die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte eines Operators. Der Hamiltonoperator darf wieder zeitabhängig sein.

3.5.1 Kommutierende Hamiltonoperatoren

Die Hamiltonoperatoren sollen zu allen betrachteten Zeiten kommutieren, $[\hat{H}_t, \hat{H}_{t'}] = 0$.

1) Wir betrachten zunächst einen Operator \hat{A} , der nicht explizit zeitabhängig ist und mit allen \hat{H}_t vertauscht:

$$[\hat{A}, \hat{H}_t] = 0 .$$

Dann bleibt der *Erwartungswert* von \hat{A} zeitlich konstant:

$$\langle \psi(t_1) | \hat{A} | \psi(t_1) \rangle = \langle \psi(t_0) | e^{+\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_\tau d\tau} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_\tau d\tau} | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{A} | \psi(t_0) \rangle .$$

In Kurzform:

Nicht explizit zeitabhängige Observable, die mit \hat{H} vertauschen, sind „Erhaltungsgrößen“: ihr Erwartungswert ist zeitlich konstant.

Beispiele sind etwa der Impuls in einem translationsinvarianten System, der Drehimpuls in einem rotationsinvarianten Fall, oder die Gesamtenergie bei einem nicht explizit zeitabhängigen Hamiltonoperator.

2) Wir erlauben nun auch eine Zeitabhängigkeit der Observablen $\hat{A}_{t'}$. Alle Operatoren $\hat{A}_{t'}$ und alle \hat{H}_t sollen kommutieren. Dann gibt es eine *gemeinsame Basis von Eigenvektoren* für alle $\hat{A}_{t'}$ und \hat{H}_t . Wir führen zur Zeit t_0 eine Messung mit dem Operator \hat{A}_{t_0} durch. Danach ist das System in einem *Eigenzustand* $|a\rangle$ von \hat{A}_t , d.h. $\hat{A}_t |a\rangle = a(t) |a\rangle$. Dieser Zustand ist in der gemeinsamen Basis auch Eigenzustand von \hat{H}_t , d.h. $\hat{H}_t |a\rangle = E_a(t) |a\rangle$. Die Zeitentwicklung nach der Messung lautet daher

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t E_a(\tau) d\tau} |a\rangle .$$

Das System bleibt somit, wenn es nicht mehr gestört wird, bei kommutierenden Operatoren nach der Messung für alle Zeiten im Zustand $|a\rangle$ und erhält nur einen zeitabhängigen Phasenfaktor.

3.5.2 Allgemeiner Fall

Wir berechnen nun allgemein die Zeitentwicklung der Erwartungswerte eines Operators \hat{A}_t , der auch eine explizite Zeitabhängigkeit haben darf (unterer Index).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A}_t \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}_t | \psi(t) \rangle \\ &= \left(\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right) \hat{A}_t | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A}_t \left(\frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle \right) + \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} \hat{A}_t \right) | \psi(t) \rangle . \end{aligned}$$

Wir setzen die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = \hat{H}_t | \psi(t) \rangle$$

und die dazu adjungierte Gleichung (unter Benutzung von $\hat{H}_t^\dagger = \hat{H}_t$)

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | = \langle \psi(t) | \hat{H}_t$$

ein:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A}_t \rangle &= \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} \hat{A}_t \right) | \psi(t) \rangle + \underbrace{\frac{i}{\hbar} \left(\langle \psi(t) | \hat{H}_t \hat{A}_t | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \hat{A}_t \hat{H}_t | \psi(t) \rangle \right)}_{\langle \psi(t) | [\hat{H}_t, \hat{A}_t] | \psi(t) \rangle} \\ &= \langle \psi(t) | \left(\frac{d}{dt} \hat{A}_t \right) | \psi(t) \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}_t, \hat{H}_t] | \psi(t) \rangle \end{aligned}$$

oder anders geschrieben

ZEITABHÄNGIGKEIT VON ERWARTUNGSWERTEN

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}_t \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}_t, \hat{A}_t] \rangle + \left\langle \left(\frac{d}{dt} \hat{A}_t \right) \right\rangle . \quad (3.42)$$

3.5.3 Beispiel: Spin-Präzession

Wir untersuchen die Zeitabhängigkeit des Spin-Erwartungswertes für ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ in einem zeitunabhängigen äußeren Magnetfeld. Das Feld soll in z -Richtung zeigen.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\mu \cdot \vec{B} \cdot \vec{\hat{S}} = -\mu (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y + B_z \hat{S}_z) \\ \vec{B} &= B \cdot \vec{e}_z \Rightarrow \hat{H} = -\mu B \hat{S}_z\end{aligned}$$

Die Stärke B des Magnetfeldes ist hier ein Parameter und kein Operator. (In der Quantenelektrodynamik wird später auch das elektromagnetische Feld über Operatoren beschrieben.) Wir untersuchen, wie sich der Erwartungswert $\langle \hat{S}_\alpha \rangle$ zeitlich verändert, mit $\alpha = 1, 2, 3$ oder x, y, z . Gemäß Gl. (3.42) gilt, da $\frac{\partial}{\partial t} \hat{S}_\alpha = 0$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\alpha \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{S}_\alpha, \hat{H}] \rangle$$

$[\hat{S}_\alpha, \hat{H}]$ enthält den Kommutator von zwei Spin-Operatoren, den wir aus Gl. (2.34) kennen:

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{H}] = -\mu \cdot B [\hat{S}_\alpha, \hat{S}_z] = -\mu \cdot B \cdot i\hbar \varepsilon_{\alpha z \beta} \hat{S}_\beta \quad (\text{Summationskonvention !})$$

Einsetzen ergibt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\alpha \rangle = -\mu B \varepsilon_{\alpha z \beta} \langle \hat{S}_\beta \rangle \quad (3.43)$$

Bei $\alpha = z$ verschwindet der ε -Tensor. Daher ist $\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_z \rangle = 0$.

Eine erneute Zeitableitung liefert für $\alpha \neq z$

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{S}_\alpha \rangle = -\mu B \varepsilon_{\alpha z \beta} \underbrace{\frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\beta \rangle}_{-\mu B \varepsilon_{\beta z \gamma} \langle \hat{S}_\gamma \rangle} = -(\mu B)^2 \underbrace{\varepsilon_{\alpha z \beta} \varepsilon_{\gamma z \beta}}_{\delta_{\alpha \gamma}} \langle \hat{S}_\gamma \rangle = -(\mu B)^2 \langle \hat{S}_\alpha \rangle$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \quad \langle \hat{S}_\alpha \rangle &= C_\alpha \cos(\mu B t) + D_\alpha \sin(\mu B t) \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{S}_\alpha \rangle &= -C_\alpha \mu B \sin(\mu B t) + D_\alpha \mu B \cos(\mu B t)\end{aligned}$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ folgt $\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\alpha\rangle(0) = D_\alpha\mu B$.

Andererseits gilt nach Gl. (3.43) $\frac{d}{dt}\langle\hat{S}_\alpha\rangle(0) = -\mu B \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle\hat{S}_\beta\rangle(0)$.

Daraus folgt $D_\alpha = -\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle\hat{S}_\beta\rangle(0)$.

Die allgemeine Lösung lautet somit (Summationskonvention)

$$\langle\hat{S}_\alpha\rangle(t) = \langle\hat{S}_\alpha\rangle(0) \cos(\mu B t) + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle\hat{S}_\beta\rangle(0) \sin(\mu B t),$$

bzw. für die einzelnen kartesischen Komponenten

$$\begin{aligned} \langle\hat{S}_x\rangle(t) &= \langle\hat{S}_x\rangle(0) \cos(\mu B t) + \underbrace{\varepsilon_{x\beta\gamma} \langle\hat{S}_\beta\rangle(0)}_{\langle\hat{S}_y\rangle(0)} \sin(\mu B t) \\ &= \langle\hat{S}_x\rangle(0) \cos(\mu B t) + \langle\hat{S}_y\rangle(0) \sin(\mu B t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\hat{S}_y\rangle(t) &= \langle\hat{S}_y\rangle(0) \cos(\mu B t) + \varepsilon_{y\beta\gamma} \langle\hat{S}_\beta\rangle(0) \sin(\mu B t) \\ &= \langle\hat{S}_y\rangle(0) \cos(\mu B t) - \langle\hat{S}_x\rangle(0) \sin(\mu B t) \end{aligned}$$

$$\langle\hat{S}_z\rangle(t) = \langle\hat{S}_z\rangle(0)$$

In Matrixschreibweise vereinfachen sich die Ausdrücke zu

$$\begin{pmatrix} \langle\hat{S}_x\rangle(t) \\ \langle\hat{S}_y\rangle(t) \\ \langle\hat{S}_z\rangle(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\mu B t) & \sin(\mu B t) & 0 \\ -\sin(\mu B t) & \cos(\mu B t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle\hat{S}_x\rangle(0) \\ \langle\hat{S}_y\rangle(0) \\ \langle\hat{S}_z\rangle(0) \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

und man erkennt eine Präzession: Der Vektor der Erwartungswerte $\langle\vec{\hat{S}}\rangle$ rotiert mit einer Winkelgeschwindigkeit der Größe μB (Larmorfrequenz) um die Richtung des Magnetfeldes ! Man beachte aber, dass jede *Einzelmessung* einer Komponente des Spins immer nur einen der beiden Werte $\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ liefern wird. Um Gl. (3.44) experimentell zu überprüfen, muss man daher sehr viele Einzelmessungen durchführen, mit immer gleicher Präparation zur Zeit $t = 0$, und für mehrere Zeitabstände t jeweils Mittelwerte vieler Messungen berechnen. Auf diese Weise konnte Gl. (3.44) tatsächlich experimentell bestätigt werden.

3.6 Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild

Bisher haben wir die Zeitabhängigkeit des Systems durch Veränderung des Zustandsvektors beschrieben.

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \quad .$$

Die Operatoren bleiben dabei unverändert. Dieser Zugang zur Quantenmechanik wird *Schrödinger-Bild* genannt.

Dieses Vorgehen ist allerdings nicht die einzige Möglichkeit. Man erkennt das, wenn man untersucht, wie sich physikalisch beobachtbare Größen, nämlich Matrixelemente von Operatoren \hat{O} , unter einer unitären Transformation verhalten:

$$\langle\psi_1|\hat{O}|\psi_2\rangle \rightarrow \langle\psi_1|U^\dagger\hat{O}U|\psi_2\rangle \quad .$$

Denselben Wert des Matrixelements erhalten wir, wenn wir alternativ die Zustände festhalten und stattdessen die Operatoren transformieren.

$$\hat{O} \rightarrow \hat{O}' = \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} \quad . \quad (3.45)$$

Diesen Zugang nennt man *Heisenberg-Bild*.

Für die allgemeine Beschreibung lassen wir auch Operatoren \hat{O}_t zu, die schon im Schrödinger-Bild eine explizite, *von außen* vorgegebene Zeitabhängigkeit haben (z.B. eine Rotation des Messapparates), was durch den unteren Index t gekennzeichnet wird. In den meisten Fällen gibt es keine solche Zeitabhängigkeit; dann ist $\hat{O}_t = \hat{O}$ zeitunabhängig.

In der allgemeinen Definition geht man zu einem Zeitpunkt t_0 von dem einen zum anderen Bild über. Bei t_0 sollen beide Bilder gleich sein.

SCHRÖDINGER- UND HEISENBERGBILD	
Schrödingerbild:	$ \psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0)\rangle; \quad \hat{O}_t^S \equiv \hat{O}_t^H(t_0)$
Heisenbergbild:	$ \psi\rangle \equiv \psi(t_0)\rangle; \quad \hat{O}_t^H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}_t^H(t_0) \hat{U}(t, t_0)$
(3.46)	

Den Schrödinger-Operator \hat{O}_t^S schreibt man in der Regel kürzer als \hat{O}_t , mit *weggelassenem Index S*. Er hängt nur über den unteren Index von der Zeit ab. Der Heisenberg-Operator $\hat{O}_t^H(t)$ hängt sowohl explizit über den unteren Index als auch zusätzlich über den Zeitentwicklungsoperator des Systems von der Zeit ab. Sowohl beim Schrödinger-Operator als auch beim Heisenberg-Operator schreibt man allerdings oft den unteren Index t nicht mit.

Wegen

$$\hat{A}^H \hat{B}^H \hat{C}^H \dots = \hat{U}^\dagger \hat{A}^S \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{B}^S \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{C}^S \hat{U} \dots = \hat{U}^\dagger \hat{A}^S \hat{B}^S \hat{C}^S \dots \hat{U} ,$$

oder allgemeiner

$$(\hat{A}^H)^n (\hat{B}^H)^m (\hat{C}^H)^l \dots = \hat{U}^\dagger (\hat{A}^S)^n (\hat{B}^S)^m (\hat{C}^S)^l \dots \hat{U}$$

gilt für beliebige in Potenzreihen entwickelbare Funktionen:

$$f(\hat{A}^H, \hat{B}^H, \hat{C}^H, \dots) = \hat{U}^\dagger f(\hat{A}^S, \hat{B}^S, \hat{C}^S, \dots) \hat{U} . \quad (3.47)$$

Insbesondere gilt für Kommutatoren

$$[\hat{A}^H, \hat{B}^H] = \hat{U}^\dagger [\hat{A}^S, \hat{B}^S] \hat{U} . \quad (3.48)$$

Der Kommutator zwischen Orts- und Impulsoperator ist deswegen im Schrödingerbild und im Heisenbergbild gleich:

$$[\hat{Q}_\alpha^H, \hat{P}_\beta^H] = \hat{U}^\dagger [\hat{Q}_\alpha^S, \hat{P}_\beta^S] \hat{U} = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}} . \quad (3.49)$$

Wir leiten nun die Bewegungsgleichung für die Heisenberg-Operatoren her.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{O}_t^H(t) &= \frac{d}{dt} \left(\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}_t^S \hat{U}(t, t_0) \right) \\ &= \left(\frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \right) \hat{O}_t^S \hat{U}(t, t_0) + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{O}_t^S \left(\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) \right) \\ &\quad + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left(\frac{d}{dt} \hat{O}_t^S \right) \hat{U}(t, t_0) \end{aligned}$$

Mit $\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_t \hat{U}$ und $\frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger(t, t_0) = +\frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H}_t$ (wegen $\hat{H}_t^\dagger = \hat{H}_t$) ergibt zum Beispiel der erste Summand (durch Einfügen von $\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{\mathbb{1}}$)

$$\frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H}_t \hat{O}_t^S \hat{U} = \frac{i}{\hbar} \underbrace{\hat{U}^\dagger \hat{H}_t \hat{U}}_{\hat{H}_t^H} \underbrace{\hat{U}^\dagger \hat{O}_t^S \hat{U}}_{\hat{O}_t^H} .$$

3.6. Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild

Der zweite Summand ist analog. Es folgt die Schrödingergleichung im Heisenbergbild:

BEWEGUNGSGLEICHUNG FÜR OPERATOREN IM HEISENBERGBILD

$$\frac{d}{dt}\hat{O}_t^H(t) = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}_t^H(t), \hat{O}_t^H(t)] + \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left(\frac{d}{dt}\hat{O}_t^S \right) \hat{U}(t, t_0) \quad (3.50)$$

$$= \hat{U}^\dagger(t, t_0) \left(\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_t^S, \hat{O}_t^S] + \frac{d}{dt}\hat{O}_t^S \right) \hat{U}(t, t_0) \quad . \quad (3.51)$$

Die meisten Operatoren, mit denen man es in der Quantenmechanik zu tun hat, sind nicht explizit zeitabhängig. Dann fällt der zweite Summand weg. Der Hamiltonoperator selber ist meist entweder nicht explizit zeitabhängig oder die explizite Zeitabhängigkeit ist so, dass $[\hat{H}_{t'}, \hat{H}_{t''}] = 0$. In diesem Fall gilt mit Gl. (3.9)

$$\hat{H}_t^H(t) = \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_\tau^S d\tau}}_{\hat{U}^\dagger} \hat{H}_t^S \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_\tau^S d\tau}}_{\hat{U}} = \hat{H}_t^S .$$

$$[\hat{H}_{t'}^S, \hat{H}_{t''}^S] = 0 \Rightarrow \hat{H}_t^H(t) = \hat{H}_t^S \quad (3.52)$$

Man beachte, dass diese Beziehung nur für \hat{H}_t als Ganzes gilt, aber nicht einzeln für Summanden wie $\hat{P}^2/2m$ oder $V(\hat{Q})$.

3.6.1 Ehrenfest-Theorem: Teilchen im zeitunabhängigen Potential $V(\vec{x})$

Wir behandeln die Bewegung eines Teilchens in einem Potential $V(\vec{x})$, im Heisenbergbild. Den Index S für das Schrödingerbild lassen wir jetzt meist weg. Ab sofort werden wir den Ortsoperator auch mit den Symbolen $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ bzw. $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3$ schreiben. Der Hamiltonoperator lautet damit

$$\hat{H}^S = \frac{\vec{\hat{P}}^2}{2m} + V(\vec{\hat{X}}) = \frac{\hat{P}_1^2 + \hat{P}_2^2 + \hat{P}_3^2}{2m} + V(\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3)$$

Die Ortsoperatoren und die Impulsoperatoren und damit auch \hat{H}^S selbst hängen nicht explizit von der Zeit ab. Daher gilt mit (3.52) und (3.47) auch

$$\hat{H}^S = \hat{H}^H = \hat{U}^\dagger \hat{H}^S \hat{U} = \frac{(\vec{\hat{P}}^H)^2}{2m} + V(\vec{\hat{X}}^H).$$

Wir benutzen nun die Beziehungen (A.152) und (A.153) aus dem Anhang:

$$\begin{aligned} [f(\vec{\hat{Q}}, \vec{\hat{P}}), \hat{P}_\alpha] &= i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{Q}_\alpha} f(\vec{\hat{Q}}, \vec{\hat{P}}), \\ [\hat{Q}_\alpha, g(\vec{\hat{Q}}, \vec{\hat{P}})] &= i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{P}_\alpha} g(\vec{\hat{Q}}, \vec{\hat{P}}), \end{aligned}$$

jetzt mit $g(\vec{\hat{Q}}, \vec{\hat{P}}) = \hat{H}^H$. Gleichung 3.50 ergibt dann

$$\frac{d}{dt} \hat{X}_\alpha^H(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^H, \hat{X}_\alpha^H] = \frac{\partial \hat{H}^H}{\partial \hat{P}_\alpha^H} = \frac{\hat{P}_\alpha^H}{m}. \quad (3.53)$$

Alternativ kann man mit Gl. (3.51) rechnen, mit demselben Ergebnis.

Genauso erhalten wir

$$\frac{d}{dt} \hat{P}_\alpha^H(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^H, \hat{P}_\alpha^H] = -\frac{\partial \hat{H}^H}{\partial \hat{X}_\alpha^H} = -\frac{\partial V(\vec{\hat{Q}}^H)}{\partial \hat{X}_\alpha^H}. \quad (3.54)$$

Die Gleichungen (3.53) und (3.54) zusammen zeigen:

3.6. Schrödinger-Bild und Heisenberg-Bild

Für ein Teilchen in einem zeitunabhängigen Potential $V(\vec{x})$ erfüllen die Heisenberg-Operatoren die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (\leftrightarrow Korrespondenzprinzip).

Durch Einsetzen der beiden Gleichungen ineinander folgt auch die

NEWTONSCHE BEWEGUNGSGLEICHUNG FÜR DEN ORTSOPERATOR

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{X}^H = -\vec{\nabla}_{\vec{X}^H} V(\vec{X}^H) \quad (3.55)$$

Die gerade hergeleiteten Gleichungen gelten für Operatoren. *Messbar sind aber nur Eigenwerte (Einzelmessung), und daraus erhaltene Mittelwerte, die dann zu den Erwartungswerten konvergieren.* Wir erhalten aus Gl. (3.55) eine Gleichung für physikalisch zugängliche Größen, indem wir auf beiden Seiten den Erwartungswert mit dem Heisenberg-Zustand $|\psi\rangle = |\psi(t_0)\rangle$ bilden. Weil dieser Zustand zeitunabhängig ist, können wir die Zeitableitung vor den Erwartungswert ziehen und erhalten:

EHRENFESTSCHES THEOREM

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_\alpha \rangle = \langle -\frac{\partial}{\partial \hat{X}_\alpha} V(\vec{\hat{X}}) \rangle \quad (3.56)$$

Dies ist ein Theorem zu Erwartungswerten und daher unabhängig davon, ob Rechnungen im Schrödinger- oder im Heisenbergbild durchgeführt werden. Gl. (3.56) sieht fast aus wie die klassische Bewegungsgleichung. Man beachte aber, dass links ein Erwartungswert abgeleitet wird, während rechts die Ableitung innerhalb des Erwartungswertes steht.

Beispiel: Kräftefreier Fall

Im kräftefreien Fall ist das Potential $V(x)$ räumlich konstant. Dann ergibt Gl. (3.54) (mit der Wahl $t_0 = 0$)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{P}_\alpha^H(t) = 0 & \Rightarrow \hat{P}_\alpha^H(t) = \hat{P}_\alpha^H(0) = \hat{P}_\alpha^S \\ \frac{d}{dt} \hat{X}_\alpha^H(t) & \stackrel{3.53}{=} \frac{\hat{P}_\alpha^H(t)}{m} = \frac{\hat{P}_\alpha^S}{m} . \end{aligned}$$

Durch Integration erhalten wir

$$\hat{X}_\alpha^H(t) = \hat{X}_\alpha^S + \hat{P}_\alpha^S \frac{t}{m} . \quad (3.57)$$

Diese Gleichung sieht aus wie die erwartete lineare Bewegung in der klassischen Physik, gilt aber wieder nur für *Operatoren*. Physikalisch beobachtbar sind Erwartungswerte:

$$\begin{aligned} \langle \hat{X}_\alpha^H(t) \rangle &= \langle \psi(0) | \hat{X}_\alpha^H(t) | \psi(0) \rangle \\ &= \langle \psi(0) | \hat{X}_\alpha^S | \psi(0) \rangle + \langle \psi(0) | \hat{P}_\alpha^S | \psi(0) \rangle \frac{t}{m} , \end{aligned} \quad (3.58)$$

die nun ebenfalls die erwartete lineare Beziehung zeigen. Aus Gl. (3.57) leitet sich allerdings eine interessante, klassisch nicht zu verstehende Eigenschaft her:

$$\begin{aligned} [\hat{X}_\alpha^H(t), \hat{X}_\beta^H(t')] &= [(\hat{X}_\alpha + \hat{P}_\alpha \frac{t}{m}), (\hat{X}_\beta + \hat{P}_\beta \frac{t'}{m})] \\ &= [\hat{X}_\alpha, \hat{X}_\beta] + \frac{t}{m} [\hat{P}_\alpha, \hat{X}_\beta] + \frac{t'}{m} [\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] + \frac{tt'}{m^2} [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] \\ &= \frac{t' - t}{m} [\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha\beta} \frac{t' - t}{m} \hat{\mathbb{1}} . \end{aligned}$$

Die Ortsoperatoren zu verschiedenen Zeiten vertauschen daher nicht mehr miteinander ! Daraus folgt mit Gl. (A.160)

$$\Delta Q_\alpha(t) \Delta Q_\alpha(0) \geq \frac{\hbar}{2m} t . \quad (3.59)$$

Das bedeutet, dass zwar der *Erwartungswert* des Ortes der klassischen Bewegung folgt, aber seine Unschärfe $\Delta Q_\alpha(t)$, d.h. die Streuung der Einzelmesswerte, mit der Zeit immer weiter anwächst. Das klassische Konzept der Trajektorie existiert somit in der Quantenmechanik nicht mehr, selbst bei einem freien Teilchen ! Wir können den Ort des Teilchens nicht mehr zu allen Zeiten beliebig scharf angeben.

Quadratischer Fall

Die Situation vereinfacht sich gegenüber einem beliebigen Potential, wenn $V(\vec{X})$ höchstens quadratisch ist. Wir betrachten der Einfachheit halber den harmonischen Oszillator in 1 Dimension mit dem klassischen Potential $V(x) = V_0 + \frac{k}{2}x^2$, entsprechend quantenmechanisch

$$V(\hat{X}) = V_0 + \frac{k}{2}\hat{X}^2.$$

Aus dem Ehrenfestschen Theorem wird hier

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X} \rangle = \left\langle -\frac{\partial}{\partial \hat{X}} V(\hat{X}) \right\rangle = -k \langle \hat{X} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{X} \rangle} V(\langle \hat{X} \rangle). \quad (3.60)$$

Die erste Beziehung ist das Ehrenfest-Theorem, die zweite folgt durch Einsetzen des quadratischen Potentials, und die letzte Beziehung folgt, weil hier auch $\frac{dV(\langle \hat{X} \rangle)}{d\langle \hat{X} \rangle} = k \langle \hat{X} \rangle$ gilt. Für ein beliebiges höchstens quadratisches Potential erhält man analog

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{X}_\alpha \rangle = -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{X}_\alpha \rangle} V(\langle \vec{\hat{X}} \rangle).$$

Im höchstens quadratischen Fall gilt somit für den Erwartungswert $\langle \vec{\hat{X}} \rangle$ die klassische Bewegungsgleichung !

Dagegen erfüllen die Einzelmesswerte keine solche Beziehung.

Man beachte, dass die klassische Bewegungsgleichung nicht mehr zutrifft, wenn das Potential höhere Potenzen von x enthält, weil im Allgemeinen $\langle \hat{X}^n \rangle \neq \langle \hat{X} \rangle^n$. Zum Beispiel ist bei $V = \hat{X}^3$:

$$\left\langle \frac{d}{d\hat{X}} V(\hat{X}) \right\rangle = 3\langle \hat{X}^2 \rangle \neq 3\langle \hat{X} \rangle^2 = \frac{d}{d\langle \hat{X} \rangle} V(\langle \hat{X} \rangle).$$

Kapitel 4

Eindimensionale Potentialprobleme

Wir werden nun die Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung für einige einfache Potentialprobleme lösen. Wir betrachten ein spinloses Teilchen der Masse m , das sich in einem Potential bewegen kann. *Das Potential sei zeitunabhängig (Stationärer Fall).* Der Hamiltonoperator ist dann nach Gl. (3.10)

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\vec{Q}}) .$$

Die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

lautet dann im Ortsraum (d.h. für die Wellenfunktion) (3.31)

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

Wir behandeln die Schrödingergleichung, indem wir zunächst die Eigenwertgleichung von \hat{H} (stationäre Schrödingergleichung 3.36)

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

lösen. Die stationäre Schrödingergleichung im Ortsraum erhalten wir, indem wir in obiger zeitabhängiger Schrödingergleichung $\psi(\vec{x}, t)$ durch $\psi_n(x)$ ersetzen und $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ durch E_n .

4.1. Randbedingungen für die Wellenfunktion

STATIONÄRE SCHRÖDINGERGLEICHUNG IM ORTSRAUM

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) \psi_n(\vec{x}) = E_n \psi_n(\vec{x}) \quad (4.1)$$

(Man beachte, dass E_n , der Eigenwert des Hamilton-Operators zum Eigenzustand $|\psi_n\rangle$, nicht vom Ort abhängen kann.) Diese Gleichung werden wir im Folgenden in einigen einfachen eindimensionalen Fällen lösen.

Wie wir in Kap. 3.4 gesehen haben, besitzen die Eigenzustände die einfache Zeitabhängigkeit $|\psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n(0)\rangle$, d.h. im Ortsraum

$$\psi_n(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(\vec{x}, 0) . \quad (4.2)$$

Die **allgemeine Lösung** der Schrödingergleichung ist eine **Linearkombination** der Eigenfunktionen, im Allgemeinen mit unterschiedlichen Energien und somit unterschiedlichen Zeitentwicklungen (s.S. 68). Diese Linearkombination ist so zu wählen, dass die jeweiligen *Anfangsbedingungen* erfüllt sind. Die Gesamtenergie E des Zustands erhält man als Erwartungswert des Hamiltonoperators.

4.1 Randbedingungen für die Wellenfunktion

Zuerst leiten wir Randbedingungen der Ortsraum-Wellenfunktion für die *Eigenzustände* von \hat{H} her.

4.1.1 Normierbarkeit, Spektrum

In der klassischen Mechanik ist ein Teilchen *gebunden*, wenn seine Energie kleiner ist als der Wert $V(x \rightarrow \infty)$ des Potentials im Unendlichen (wenn dieser Grenzwert existiert). Seine Bewegung ist dann auf einen endlichen räumlichen Bereich beschränkt. Wenn die Energie größer ist, kann das Teilchen ins Unendliche entkommen.

In der Quantenmechanik ist die Situation im Wesentlichen dieselbe, man muss sie aber etwas anders formulieren.

Gebundene Zustände

Bei gebundenen Zuständen ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen „im Unendlichen“ anzutreffen Null. Genauer:

Gebundene Zustände sind *normierbare* Eigenzustände von \hat{H} .

Wegen der unitären Zeitentwicklung $\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \psi(\vec{x}, 0)$ bleibt die Normierung für alle Zeiten erhalten. Aus der Normierbarkeit folgt

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^D x \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{x})|^2 d^D x = \int d\Omega \int_0^{\infty} dr (|\psi(\vec{x})|^2 r^{D-1}),$$

wobei D für die Dimension des jeweiligen Problems steht ($D=1,2,3$). Weil das Integral über den Radialanteil konvergiert, gilt:

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{x})|^2$, ein Teilchen in einem „gebundenen Zustand“ anzutreffen, fällt bei großen r schneller als r^{-D} ab.

Man kann zeigen:

Das Energiespektrum von gebundenen Zuständen ist diskret.

Beispiel: Die gebundenen Zustände von Elektronen in einem Atom.

Spezialfall: Ein Eigenzustand, dessen Wellenfunktion auf ein endliches Volumen beschränkt ist. In einem endlichen Volumen ist der Hilbertraum abzählbar (diskrete Wellenzahlen). Deswegen folgt dann sofort, dass das Energiespektrum diskret sein muss.

Man kann auch zeigen, dass der Erwartungswert des Impulsoperators in einem gebundenen (Eigen-)Zustand Null ist. Dies ist plausibel, weil gebundene Zustände im Wesentlichen in einem endlichen Volumen lokalisiert sind.

4.1. Randbedingungen für die Wellenfunktion

Ungebundene Zustände (Streuzustände)

Ungebundene Zustände sind *nicht normierbare* Eigenzustände von \hat{H} .

Sie beschreiben Teilchen, die sich ausbreiten, zum Beispiel in der Art einer (nicht normierbaren) ebenen Welle. Diese Streuzustände selber sind nicht physikalisch realisierbar. Durch Linearkombination von ebenen Wellen kann man normierbare Wellenpakete konstruieren, die physikalisch realisierbar sind. Diese Linearkombinationen sind aber keine Eigenzustände von \hat{H} . Rechnungen kann man oft leichter mit ebenen Wellen durchführen als mit Wellenpaketen. Es gilt:

Das Energiespektrum von ungebundenen Zuständen ist kontinuierlich.

Beispiel: die Ionisationszustände eines Atoms. Wir werden ungebundene Zustände später näher besprechen.

4.1.2 Stetigkeit

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Fall. Die Aussagen gelten entsprechend auch in drei Dimensionen (s.u.).

1) Die Wellenfunktion $\psi(x)$ ist immer stetig.

Beweis per Widerspruch: Wir betrachten

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \left(\frac{d}{dx} \psi(x) \right) dx = \psi(x_0 + \varepsilon) - \psi(x_0 - \varepsilon) .$$

Wir lassen zunächst auch unstetige Wellenfunktionen wie z.B. $\psi(x) = \Theta(x)$ mit der Ableitung $\psi'(x) = \delta(x)$ zu. Die Verwendung der Ableitung in der Gleichung impliziert selber daher noch nicht die Stetigkeit von $\psi(x)$.

Wäre ψ unstetig bei x_0 , so würde die rechte Seite für $\varepsilon \rightarrow 0$ nicht verschwinden. Dann müsste in der Tat $\frac{d}{dx}\psi(x) \propto \delta(x - x_0)$ gelten, wodurch aber die kinetische Energie divergieren würde:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \langle \psi | \frac{\hat{P}^2}{2m} | \psi \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{d}{dx} \psi^*(x) \right) \cdot \left(\frac{d}{dx} \psi(x) \right) dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{d}{dx} \psi(x) \right|^2 dx \\ &\propto \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \cdot \delta(x - x_0) dx = \delta(0) = \infty . \end{aligned}$$

Einen Zustand mit unendlicher kinetischer Energie kann man nicht erzeugen, daher muss für alle physikalisch realisierbaren Zustände die Wellenfunktion $\psi(x)$ überall stetig sein.

2) Die Ableitung $\frac{d\psi}{dx}$ ist bei endlichen Potentialen stetig.

Wir integrieren die Schrödingergleichung von $x_0 - \varepsilon$ bis $x_0 + \varepsilon$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) dx + \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \psi_n(x) dx = E_n \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} \psi_n(x) dx .$$

Die rechte Seite ist von der Ordnung $O(\varepsilon)$, da $\psi(x)$ keine δ -Beiträge besitzt, denn sonst würde die kinetische Energie erst recht divergieren. Somit gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\psi_n'(x_0 + \varepsilon) - \psi_n'(x_0 - \varepsilon) \right) = +\frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \psi_n(x) dx .$$

Wenn $V(x)$ überall endlich ist, verschwindet hier die rechte Seite. Daher ist $\frac{\partial}{\partial x} \psi_n(x)$ stetig.

Ein unendlich großes Potential ist physikalisch eigentlich nicht realisierbar. Um Rechnungen wesentlich zu vereinfachen, betrachtet man aber oft statt eines realisierbaren sehr großen Potentials in der Rechnung einen unendlich großen Wert (Beispiel in Kapitel 4.3.1).

4.1. Randbedingungen für die Wellenfunktion

3) Sprung der Ableitung von ψ bei Potentialen mit δ -Anteil

Wenn $V(x)$ einen δ -Funktionsbeitrag $V(x) = C \cdot \delta(x - x_0)$ + (endliche Anteile) enthält, dann gilt

$$\int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} V(x) \psi(x) dx \rightarrow \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} C \cdot \delta(x - x_0) \psi(x) dx = C \psi(x_0)$$

Ein solches Potential wird z.B. verwendet, um Potentialbarrieren auf rechnerisch einfacher Art zu beschreiben. Damit erhalten wir einen *Sprung in der Ableitung von $\psi(x)$* :

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\psi'(x_0 + \varepsilon) - \psi'(x_0 - \varepsilon) \right) = \frac{2m}{\hbar^2} C \psi(x_0) \quad (4.3)$$

4) Die Wellenfunktion verschwindet bei unendlichem Potential

Wenn $V(x) = \infty$ in einem Intervall $x \in (x_a, x_b)$, dann verschwindet die Wellenfunktion in diesem Intervall, da sonst die potentielle Energie des Teilchens unendlich wäre.

5) Unstetigkeit von $\frac{d\psi}{dx}$ am Rand eines unendlichen Potentials

Wenn $V(x) = \infty$ in einem Intervall $x \in (x_a, x_b)$, dann ist zwar die Wellenfunktion Null im Intervall, und überall stetig, aber die Ableitung wird in der Regel an den Grenzen des Intervalls unstetig sein.

Randbedingungen dreidimensionaler Probleme

Aus ähnlichen Überlegungen folgt ebenso in drei Dimensionen, dass die Wellenfunktion und deren partielle Ableitungen überall stetig sein müssen, wenn das Potential überall endlich ist. Weitere allgemeine Eigenschaften der Wellenfunktion werden wir später besprechen.

4.2 Konstantes Potential

Besonders wichtig bei Potentialproblemen ist der Fall, dass das Potential in einem Intervall *konstant* ist. Wir behandeln das eindimensionale Problem. Es sei also

$$V(x) = V_0 = \text{konst.} \quad \text{für } a < x < b .$$

In diesem Intervall wird dann die Schrödingergleichung Gl. (4.1) zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = (E - V_0) \psi(x) \quad (4.4)$$

(Schwingungsgleichung), mit der allgemeinen Lösung

LÖSUNG DER SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR KONSTANTES POTENTIAL	
$\psi(x) = a_1 e^{\kappa x} + b_1 e^{-\kappa x} \quad (4.5a)$	$= a_2 e^{i k x} + b_2 e^{-i k x} \quad (4.5b)$
$= a_3 \cos(kx) + b_3 \sin(kx) , \quad (4.5c)$	
<p>mit $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - V_0, \quad \text{d.h. } k^2 = -\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \quad (4.5d)$</p>	

Diese drei Lösungen sind *äquivalent* !

Wenn $E < V_0$, dann ist κ reell, und die Formulierung der ersten Zeile ist bequem. Die Wellenfunktion $\psi(x)$ hat dann im Intervall $[a, b]$ i.a. exponentiell ansteigende und abfallende Anteile !

Wenn $E > V_0$, dann ist k reell, und die zweite oder dritte Zeile sind, je nach Randbedingungen, bequeme Formulierungen. Die Wellenfunktion zeigt dann im Intervall $[a, b]$ oszillierendes Verhalten.

4.3 Gebundene Zustände im Potentialtopf

Ein Potentialtopf beschreibt in idealisierter Form eine Region, in der ein Teilchen gefangen ist, z.B. einen dotierten Bereich in einem Halbleiter.

4.3.1 Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

Wir behandeln zunächst einen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden:

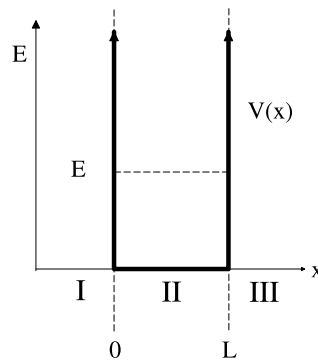


Abbildung 4.1: Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } 0 < x < L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Es gibt hier die drei skizzierten, qualitativ verschiedenen Teilgebiete. Eine oft sinnvolle Strategie bei solchen Potentialproblemen ist, **zuerst allgemeine Lösungen für die Wellenfunktion in den Teilgebieten zu finden, und diese dann mit den Randbedingungen geeignet zusammenzusetzen.**

Die Energie E , d.h. der Eigenwert von \hat{H} , ist *nicht* ortsabhängig !

Für den unendlich hohen Potentialtopf finden wir:

Gebiete I & III: Hier ist $V(x) = \infty$ und daher $\psi(x) \equiv 0$, da sonst

$$E_{pot} = \int V(x) |\psi(x)|^2 dx = \infty$$

Gebiet II: Hier ist das *Potential konstant*.

1. Versuch: Wir setzen $E < V_0 = 0$ an und verwenden Gl. (4.5a):

$$\psi(x) = a e^{\kappa x} + b e^{-\kappa x}$$

mit reellem $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$.

Die Stetigkeit der Wellenfunktion bei $x = 0$ verlangt $\psi(0) = 0$, also $a = -b$. Die Stetigkeit bei $x = L$ verlangt $\psi(L) = 0$, somit $e^{\kappa L} - e^{-\kappa L} = 0$. Daraus folgt $\kappa = 0$ und damit $\psi(x) = a(e^0 - e^0) \equiv 0$. Wir finden also keine Lösung mit $E < V_0$! Später werden wir allgemein sehen, dass bei gebundenen Zuständen die Energie E immer größer als das Minimum des Potentials sein muss.

2. Versuch: Wir setzen $E > V_0$ an und verwenden (wegen der Randbedingungen) Gl. (4.5c):

$$\psi(x) = a \sin kx + b \cos kx \quad (4.6)$$

$$\text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}, \quad a, b \in \mathbb{C}.$$

Die Wellenfunktion muss mehrere Bedingungen erfüllen:

1. Die Stetigkeit der Wellenfunktion ergibt hier die Randbedingungen $\psi(0) = 0$ und $\psi(L) = 0$, und daher

$$\begin{aligned} b &= 0 \\ a \sin(kL) &= 0 \end{aligned}$$

Die zweite Bedingung zusammen mit der Normierung kann nur mit $\sin(kL) = 0$ erfüllt werden, da mit $a = 0$ die Wellenfunktion wieder identisch verschwinden würde. Also muss $k = \frac{n\pi}{L}$ mit einer ganzzahligen *Quantenzahl* n gelten, die den gebundenen Zustand charakterisiert. Der Wert $n = 0$ ist ausgeschlossen, da dann wieder $\psi \equiv 0$ wäre. Wir können uns auf positive n beschränken, denn negative n ergeben mit $\sin(-nkx) = -\sin(nkx)$ bis auf die Phase (-1) dieselbe Wellenfunktion.

2. Die Ableitung der Wellenfunktion darf bei $x = 0$ und $x = L$ beliebig unstetig sein, da dort das Potential unendlich ist. Hieraus erhalten wir im vorliegenden Fall keine weiteren Bedingungen an ψ .

4.3. Gebundene Zustände im Potentialtopf

3. Normierung der Wellenfunktion: Zum einen muss $\psi(x)$ überhaupt normierbar sein, was in dem endlichen Intervall $[0, L]$ kein Problem ist. Zum anderen können wir die Normierungskonstante a in Abhängigkeit von der Quantenzahl n berechnen:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 \\ &= |a|^2 \int_0^L dx \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ &= |a|^2 \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} dy \sin^2 y \quad \text{mit } y = \frac{n\pi}{L}x \\ &= |a|^2 \frac{L}{n\pi} \frac{n\pi}{2} = |a|^2 \frac{L}{2}. \end{aligned}$$

Also $|a|^2 = \frac{2}{L}$, mit beliebiger Phase für a , welches wir reell wählen.

Insgesamt erhalten wir die

LÖSUNG FÜR EIN TEILCHEN IM UNENDLICH HOHEN POTENTIALTOPF

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x), \quad 0 < x < L; \quad (\psi(x) = 0 \text{ sonst}) \quad (4.7)$$

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad ; \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.8)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + V_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 + V_0 \quad (4.9)$$

Es sind somit hier Energie und Wellenzahl quantisiert, mit nur diskreten möglichen Werten, in Abhängigkeit von der Quantenzahl n . Die Energie nimmt hier mit n^2 zu und mit $1/L^2$ ab.

Interessanterweise bewirkt die L -Abhängigkeit der Energie eine nach außen gerichtete Kraft $F = -\frac{dE}{dL}$ auf die Wände.

In Abbildung (4.2) sind *Wellenfunktionen* zu den drei tiefsten Eigenwerten dargestellt. Man erkennt, dass die Wellenfunktion des Grundzustands nur am Rand Null wird. Bei jeder Anregung kommt ein weiterer Nulldurchgang („Knoten“, englisch „node“) hinzu.

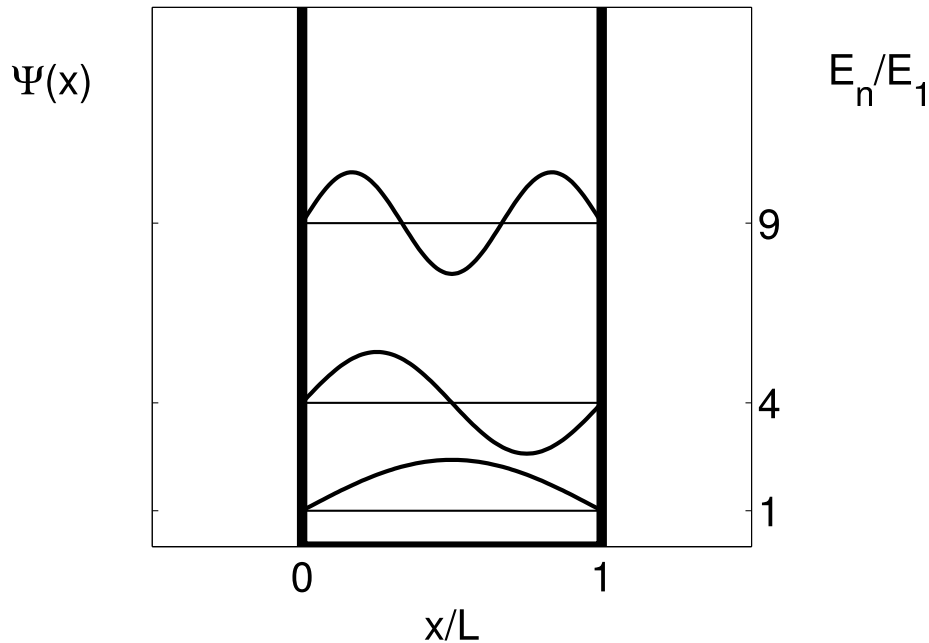


Abbildung 4.2: Eigenfunktionen von \hat{H} zu den drei niedrigsten Energie-Eigenwerten. Dies ist eine kombinierte Darstellung. Es sind dünn die Eigenenergien gezeichnet (rechte Achse, $V_0 = 0$), und auf Höhe der Eigenenergien jeweils die Wellenfunktionen. Man beachte, dass für jede Eigenfunktion ein Phasenfaktor (insbesondere das Vorzeichen) beliebig gewählt werden kann.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(x, t)|^2$ ist in jedem Eigenzustand wegen der globalen Phase in

$$\psi_n(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x)$$

zeitlich konstant. Bei einem allgemeinen Zustand $\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, t)$ gibt es dagegen zeitliche Oszillationen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (und in anderen Observablen) wegen der auftretenden Phasendifferenzen.

4.3.2 Potentialtopf mit endlicher Tiefe

Wir betrachten nun einen Potentialtopf mit endlicher Tiefe

$$V(x) = \begin{cases} V_0 < 0 & \text{für } |x| \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (4.10)$$

wie er in Abbildung (4.3) skizziert ist. Wir haben hier den Koordinatenur-

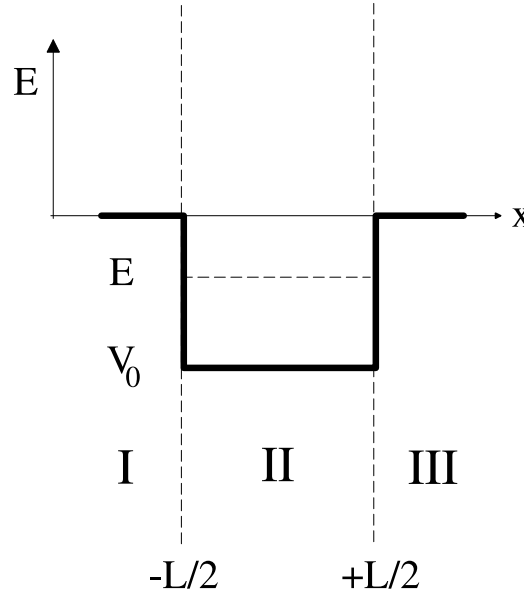


Abbildung 4.3: Potentialtopf endlicher Tiefe.

sprung im Vergleich zum vorherigen Beispiel um $-\frac{L}{2}$ verschoben. Dadurch wird das Potential in x symmetrisch, $V(x) = V(-x)$, und die Rechnungen vereinfachen sich. Wir behandeln in diesem Abschnitt **gebundene Zustände**, das heißt im Fall des vorliegenden Potentials $E \leq 0$. Der andere Fall ($E > 0$) wird anschließend besprochen. Wir werden bald allgemein zeigen, dass die Energie eines gebundenen Zustands größer als das Potential-Minimum sein muss, insgesamt also hier $V_0 < E \leq 0$.

Wir unterscheiden wieder die drei Bereiche konstanten Potentials, wie in Abbildung (4.3) skizziert. Die Schrödingergleichung lautet bei konstantem Potential

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

wie in Abschnitt 4.2 besprochen.

In den Bereichen I und III ist $V = 0$. Im endlich tiefen Topf ist die Wellenfunktion dort nicht Null! Die allgemeine Lösung hat jeweils die Form

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 e^{-\kappa x} + A_2 e^{+\kappa x} \\ \text{mit} \quad \kappa &= \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

und $E < 0$. Im Bereich I muss $A_1^I = 0$ sein, da die Wellenfunktion ansonsten für $x \rightarrow -\infty$ exponentiell anwachsen würde und somit nicht normierbar wäre. Im Bereich III ist analog $A_2^{III} = 0$.

Im Bereich II gilt $V = V_0 < 0$ und die allgemeine Lösung lautet

$$\begin{aligned} \psi(x) &= B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \\ \text{mit} \quad k &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{(E - V_0)} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die gesamte Wellenfunktion ist somit

$$\psi(x) = \begin{cases} A_2^I e^{\kappa x} & ; x < -\frac{L}{2} \\ B_1 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A_1^{III} e^{-\kappa x} & ; x > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4.13)$$

Den Grenzfall $E = 0$ müssen wir vorab separat diskutieren. Hierbei ist $\kappa = 0$. Die Wellenfunktion ist dann in den äußeren Bereichen I und III konstant. Die Konstante muss Null sein, da die Wellenfunktion sonst nicht normierbar wäre. Die Ableitung der Wellenfunktion ist dann in den Bereichen I und III ebenfalls Null. Bei $x = \pm \frac{L}{2}$ müssen beide stetig sein. Damit ist das Problem im Bereich II so wie beim Potentialtopfproblem mit unendlich hohen Wänden. Von den Lösungen dieses Problems wissen wir bereits, dass nur die Wellenfunktionen an den Potentialwänden verschwinden, nicht aber ihre Ableitungen. Wenn auch die Ableitung verschwindet, ist die Wellenfunktion komplett Null. Dies ist aber keine physikalisch akzeptable Lösung. Daher gibt es keine Lösung zu $E = 0$. Wir haben deshalb die Einschränkung $V_0 < E < 0$.

4.3. Gebundene Zustände im Potentialtopf

Wie wir bald zeigen werden, kann man bei einem symmetrischen Potential ($V(x) = V(-x)$) die Eigenfunktionen von H in symmetrische und antisymmetrische Funktionen trennen. Die Wellenfunktionen lauten dann

symmetrisch:

$$\psi_s(x) = \psi_s(-x) = \begin{cases} A_s e^{\kappa x} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_s \cos(kx) & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A_s e^{-\kappa x} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4.14a)$$

anti-symm.:

$$\psi_a(x) = -\psi_a(-x) = \begin{cases} A_a e^{\kappa x} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_a \sin(kx) & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ -A_a e^{-\kappa x} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (4.14b)$$

Nun werten wir die Stetigkeitsbedingungen zur Bestimmung der Konstanten aus

$$\left. \begin{aligned} \psi_s\left(\frac{L}{2}\right) : \quad A_s e^{-\kappa\left(\frac{L}{2}\right)} &= B_s \cos\left(k\frac{L}{2}\right) \\ \psi'_s\left(\frac{L}{2}\right) : \quad -A_s e^{-\kappa\left(\frac{L}{2}\right)} &= -\frac{k}{\kappa} B_s \sin\left(k\frac{L}{2}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tan\left(k\frac{L}{2}\right) = \frac{\kappa}{k} \quad (4.15a)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_a\left(\frac{L}{2}\right) : \quad -A_a e^{-\kappa\left(\frac{L}{2}\right)} &= B_a \sin\left(k\frac{L}{2}\right) \\ \psi'_a\left(\frac{L}{2}\right) : \quad A_a e^{-\kappa\left(\frac{L}{2}\right)} &= \frac{k}{\kappa} B_a \cos\left(k\frac{L}{2}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tan\left(k\frac{L}{2}\right) = -\frac{k}{\kappa} \quad (4.15b)$$

(Bei $x = -\frac{L}{2}$ ergeben sich keine neuen Beziehungen, weil die Symmetrie der Wellenfunktion schon in den Ansätzen für ψ_s und ψ_a genutzt wurde.) Diese beiden Gleichungen liefern die Quantisierungsbedingungen für die erlaubten Energieeigenwerte. Es gibt allerdings keine direkte algebraische Lösung für die Eigenenergien. Man kann sie numerisch bestimmen. Sehr viel mehr ersieht man aber aus einer graphischen Darstellung. Dazu ist es sinnvoll, zu *dimensionslosen Größen* überzugehen. Wir definieren $\eta = k\frac{L}{2}$

und drücken die Energie E durch η aus, mittels Gl. (4.12) und $E - V_0 = |V_0| - |E|$:

$$\begin{aligned}
 \eta &= k \frac{L}{2} = \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E - V_0} \\
 \Rightarrow \frac{4}{L^2} \eta^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(|V_0| - |E| \right) \\
 \Rightarrow \frac{2m}{\hbar^2} |E| &= \frac{4}{L^2} \left(\underbrace{\frac{mL^2 |V_0|}{2\hbar^2}}_{=: \tilde{V}_0} - \eta^2 \right) \\
 \Rightarrow \frac{\kappa L}{2} &\stackrel{(4.11)}{=} \frac{L}{2} \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} = \sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2} \quad .
 \end{aligned}$$

Die Größe \tilde{V}_0 ist ebenfalls dimensionslos. Sie spezifiziert die Tiefe des Potentials in „natürlichen“ Einheiten des Systems. Die zur Wellenzahl proportionale Variable η parametrisiert die Lösungen. Der Bereich der erlaubten Energien, $V_0 \leq E < 0$, korrespondiert zum Wertebereich $0 < \eta < \sqrt{\tilde{V}_0}$. Bei $\eta = \sqrt{\tilde{V}_0}$ wird $\kappa = 0$.

Zusammen mit Gl. (4.11) wird aus den Bedingungsgleichungen (4.15a) und (4.15b)

$$\begin{aligned}
 \text{symmetrisch:} \quad \tan(\eta) &\stackrel{!}{=} \frac{\frac{\kappa L}{2}}{\frac{k L}{2}} = \frac{\sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2}}{\eta} \\
 \text{anti-symmetrisch:} \quad \tan(\eta) &\stackrel{!}{=} -\frac{\frac{k L}{2}}{\frac{\kappa L}{2}} = -\frac{\eta}{\sqrt{\tilde{V}_0 - \eta^2}} \quad .
 \end{aligned}$$

Die graphische Lösung dieser Gleichungen erhält man aus den Schnittpunkten der in Abbildung (4.4) dargestellten Kurven $\frac{\kappa}{k}$ bzw. $-\frac{k}{\kappa}$ mit der Kurve zu $\tan(\eta)$ im Bereich $0 < \eta < \sqrt{\tilde{V}_0}$.

Symmetrische Lösungen: Wenn η von 0 bis $\sqrt{\tilde{V}_0}$ variiert, nimmt $\frac{\kappa}{k}$ die Werte ∞ bis Null an. Daher tritt unabhängig von \tilde{V}_0 immer ein Schnittpunkt mit $\tan \eta$ auf. **Es existiert somit immer mindestens ein symmetrischer, gebundener Zustand !** Wir können leicht die Zahl der gebundenen Zustände bei gegebenem Potentialparameter \tilde{V}_0 bestimmen: Der Tangens hat Nullstellen bei $\eta = n\pi$. Die Zahl der Schnittpunkte von $\frac{\kappa}{k}$ mit $\tan(\eta)$ nimmt immer um Eins zu, wenn der Maximalwert von η , also $\sqrt{\tilde{V}_0}$, die Werte

4.3. Gebundene Zustände im Potentialtopf

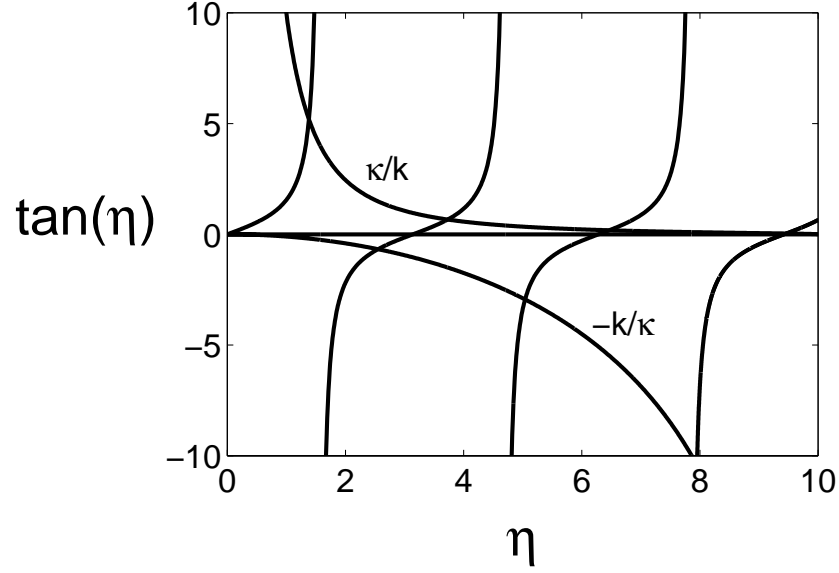


Abbildung 4.4: Graphische Bestimmung der Energie-Eigenwerte im Potentialtopf. Aufgetragen ist $\tan(\eta)$ über $\eta \in (0, \sqrt{\tilde{V}_0})$ und außerdem die Funktionen $-\frac{k}{\kappa}$ und $\frac{\kappa}{k}$. Es wurde $\tilde{V}_0 = 100$ gewählt.

$n\pi$ überschreitet. Die Zahl der symmetrischen Eigenwerte ist somit $N_+ = \text{int}(\frac{\sqrt{\tilde{V}_0}}{\pi} + 1)$.

Antisymmetrische Lösungen: Die Zahl der Schnittpunkte von $-\frac{k}{\kappa}$ mit $\tan(\eta)$ wächst um Eins, wenn $\sqrt{\tilde{V}_0}$ die Werte $n\pi + \pi/2$ überschreitet. Die Zahl der anti-symmetrischen Eigenwerte ist demnach $N_- = \text{int}(\frac{\sqrt{\tilde{V}_0}}{\pi} + 1/2)$.

Zur Festlegung der Wellenfunktion Gl. (4.14) nutzen wir die Stetigkeitsbedingungen Gl. (4.15a) und Gl. (4.15b)

$$\begin{aligned} A_s &= B_s e^{\kappa \frac{L}{2}} \cos(k \frac{L}{2}) \\ A_a &= -B_a e^{\kappa \frac{L}{2}} \sin(k \frac{L}{2}) \end{aligned}$$

aus und erhalten daraus mit der dimensionslosen Länge $\xi = x/(\frac{L}{2})$ und $\eta = k \frac{L}{2}$:

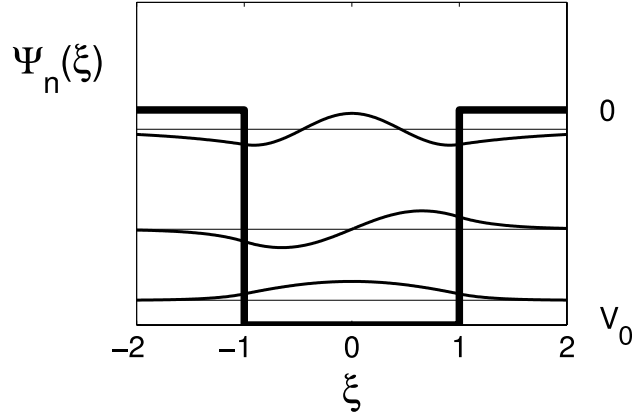


Abbildung 4.5: Wellenfunktionen $\psi_n(\xi)$ zu allen drei gebundenen Eigenzuständen des Potentialtopfes mit einer Potentialhöhe $\tilde{V}_0 = 13$.

$$\psi_s(\xi) = B_s \begin{cases} \cos(\eta) e^{\kappa \frac{L}{2}(\xi+1)} & , \xi < -1 \\ \cos(\eta \xi) & , -1 \leq \xi \leq +1 \\ \cos(\eta) e^{-\kappa \frac{L}{2}(\xi-1)} & , \xi > +1 \end{cases} \quad (4.16a)$$

$$\psi_a(\xi) = B_a \begin{cases} -\sin(\eta) e^{\kappa \frac{L}{2}(\xi+1)} & , \xi < -1 \\ \sin(\eta \xi) & , -1 \leq \xi \leq +1 \\ \sin(\eta) e^{-\kappa \frac{L}{2}(\xi-1)} & , \xi > +1 \end{cases} \quad (4.16b)$$

Die Parameter $B_{a,s}$ ergeben sich aus der Normierung. Ein Beispiel ist in der Abbildung (4.5) dargestellt. Die Wellenfunktion zur tiefsten Energie ist symmetrisch. Sie hat *keine Nullstelle*. Die Zahl der Nullstellen ist $n - 1$, wobei die *Quantenzahl* $n = 1, 2, 3 \dots$ die erlaubten Energien E_n durchnummeriert. In Abbildung (4.5) gibt die Null-Linie der Wellenfunktionen wieder gleichzeitig auf der rechten Achse die zugehörige Eigenenergie E_n an. In den verwendeten Einheiten befinden sich die Potentialwände bei ± 1 . **Im Gegensatz zur klassischen Mechanik ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfes nicht Null.** Man erkennt, dass stattdessen die Wellenfunktion mit steigender Quantenzahl n zunehmend aus dem Potentialbereich hinausragt.

4.4 Unabhängige Freiheitsgrade: Produktansatz

Oft hat das betrachtete physikalische System voneinander unabhängige Freiheitsgrade, zum Beispiel bei räumlich getrennten Teilsystemen, oder bei einem Potential der Form $V(\vec{x}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$ (siehe unten). Ob die Freiheitsgrade unabhängig sind, hängt von den Wechselwirkungen ab, d.h. vom jeweiligen Hamiltonoperator.

Wir betrachten zwei Freiheitsgrade A und B , mit zugehörigen Basisvektoren $\{|\varphi^A\rangle\}$ und $\{|\varphi^B\rangle\}$ (Beispiel: $\{|x\rangle\}$ und $\{|y\rangle\}$), die zueinander paarweise orthonormal sein sollen. Der zugehörige Produktraum wird von den Basisvektoren $|\varphi^A, \varphi^B\rangle = |\varphi^A\rangle \otimes |\varphi^B\rangle$ aufgespannt. Die Freiheitsgrade A und B sind unabhängig, wenn der Hamiltonoperator aus zwei Teilen \hat{H}^A und \hat{H}^B besteht, die getrennt auf die Freiheitsgrade A bzw. B wirken:

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B, \quad \text{mit} \quad (4.17)$$

$$\hat{H}^A |\varphi^A, \varphi^B\rangle = \left(\hat{H}^A |\varphi^A\rangle \right) \otimes |\varphi^B\rangle \quad \text{und} \quad (4.18)$$

$$\hat{H}^B |\varphi^A, \varphi^B\rangle = |\varphi^A\rangle \otimes \left(\hat{H}^B |\varphi^B\rangle \right). \quad (4.19)$$

Dann gilt auch

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

Die Lösungen der Eigenwertgleichung für den Gesamt-Hamiltonoperator

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

bekommt man nun durch den *Produktansatz*

$$|\psi_{n,m}\rangle = |\psi_n^A\rangle \otimes |\psi_m^B\rangle, \quad (4.20)$$

wobei $|\psi_n^A\rangle$ und $|\psi_m^B\rangle$ jeweils Linearkombinationen von $\{|\varphi^A\rangle\}$ bzw. $\{|\varphi^B\rangle\}$ sind und Lösungen der Eigenwertgleichungen zu \hat{H}^A bzw. \hat{H}^B :

$$\hat{H}^A |\psi_n^A\rangle = E_n^A |\psi_n^A\rangle \quad (4.21)$$

$$\hat{H}^B |\psi_m^B\rangle = E_m^B |\psi_m^B\rangle. \quad (4.22)$$

Beweis:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} |\psi_{n,m}\rangle &= (\hat{H}^A + \hat{H}^B) (|\psi_n^A\rangle \otimes |\psi_m^B\rangle) \\
 &= (\hat{H}^A |\psi_n^A\rangle) \otimes |\psi_m^B\rangle + |\psi_n^A\rangle \otimes (\hat{H}^B |\psi_m^B\rangle) \\
 &= E_n^A |\psi_n^A\rangle \otimes |\psi_m^B\rangle + |\psi_n^A\rangle \otimes E_m^B |\psi_m^B\rangle \\
 &= (E_n^A + E_m^B) |\psi_n^A\rangle \otimes |\psi_m^B\rangle \\
 &= E_{n,m} |\psi_{n,m}\rangle
 \end{aligned}$$

Die Eigenenergie $E_{n,m}$ ist somit die Summe der Einzelenergien, und man schreibt sie am einfachsten mit einem doppelten Index.

Beispiel 1: Ein Teilchen in einem Potential $V(\vec{x}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$. Der Ortsraum wird von den Basisvektoren $|\vec{x}\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle$ aufgespannt. Der Hamiltonoperator ist

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{\hat{Q}}) \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned}
 &= \underbrace{\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}_1(\hat{Q}_x)}_{\hat{H}^x} + \underbrace{\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \hat{V}_2(\hat{Q}_y)}_{\hat{H}^y} + \underbrace{\frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \hat{V}_3(\hat{Q}_z)}_{\hat{H}^z} . \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

\hat{H}^x wirkt nur auf $|x\rangle$, etc. Die Eigenvektoren von \hat{H} kann man dann als Produkt

$$|\Psi\rangle = |\psi^x\rangle \otimes |\psi^y\rangle \otimes |\psi^z\rangle \quad (4.25)$$

schreiben, wobei

$$|\psi^\nu\rangle = \int d\nu \psi^\nu(\nu) |\nu\rangle \quad (\nu = x, y, z) \quad (4.26)$$

Eigenvektoren von \hat{H}^ν sein müssen, d.h. zum Beispiel

$$\hat{H}^y |\psi^y\rangle = E^y |\psi^y\rangle . \quad (4.27)$$

4.4. Unabhängige Freiheitsgrade: Produktansatz

Beispiel 2: Ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$, das sich in einem räumlich konstanten Magnetfeld \vec{B} und einem ortsabhängigen Potential $V(\vec{x})$ bewegt. Das Teilchen hat Ortsfreiheitsgrade mit Basisvektoren $|\vec{x}\rangle$, und einen Spinfreiheitsgrad mit Basisvektoren $|\sigma\rangle = |+\rangle$ und $|-\rangle$. Der Produktraum wird von den Basisvektoren $|\vec{x}, \sigma\rangle = |\vec{x}\rangle \otimes |\sigma\rangle$ aufgespannt. Der Hamiltonoperator ist, wie schon in Kap. 3.2 erwähnt,

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{Q})}_{=: \hat{H}^{\vec{x}}} - \underbrace{\mu \vec{B} \hat{S}}_{=: \hat{H}^{\sigma}} . \quad (4.28)$$

$\hat{H}^{\vec{x}}$ wirkt nur auf $|\vec{x}\rangle$ und \hat{H}^{σ} wirkt nur auf $|\sigma\rangle$. Die Eigenvektoren von \hat{H} kann man deshalb als Produkt

$$|\Psi\rangle = |\psi^{\vec{x}}\rangle \otimes |\chi\rangle \quad (4.29)$$

schreiben, wobei

$$|\psi^{\vec{x}}\rangle = \int d^3x \, \psi(\vec{x}) |\vec{x}\rangle \quad \text{, und } \quad |\chi\rangle = \sum_{\sigma=\pm z} \chi^{\sigma} |\sigma\rangle \quad (4.30)$$

Eigenvektoren von $\hat{H}^{\vec{x}}$ bzw. \hat{H}^{σ} sein müssen, d.h.

$$\hat{H}^{\vec{x}} |\psi^{\vec{x}}\rangle = E^{\vec{x}} |\psi^{\vec{x}}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}^{\sigma} |\chi\rangle = E^{\sigma} |\chi\rangle .$$

4.5 Anwendungen: Quantentopf, Quantendraht, Quantenpunkt

Quantentopf (Quantum well)

Ein Quantentopf ist eine Schichtstruktur, bei der in einer Richtung („z-Richtung“) die Bewegung von Teilchen wie in einem Potentialtopf stark eingeschränkt ist. Beispiel: Ein Halbleiter mit einer sehr dünnen Schicht, die eine geringere Bandlücke hat als die dickeren Schichten oberhalb und unterhalb. Wenn die Dicke der mittleren Schicht kleiner ist als etwa die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen, dann wird die Quantisierung der Energieniveaus in z-Richtung wichtig (in Halbleitern unterhalb von einigen Dutzend Nanometern). In der x- und y-Richtung sind die Begrenzungen der Schichten sehr viel weiter entfernt, so dass die Teilchen sich in diesen Richtungen im wesentlichen frei verhalten ($V_x = V_y = 0 \rightarrow$ ebene Wellen $|\psi_x\rangle$ und $|\psi_y\rangle$ mit kontinuierlichen Energiewerten). Bei Dotierung entsteht ein sogenanntes zweidimensionales Elektronengas (2DEG). Einen Quantentopf erhält man auch durch Aufbringen einer sehr dünnen Metallschicht auf einen Isolator.

Die wichtigste Anwendung sind Laserdioden, bei denen inzwischen für die aktive Schicht meist Quantentöpfe verwendet werden. Durch die Begrenzung von Elektronen und Löchern auf den Quantentopf erhält man eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit eine höhere Effizienz. Die Lichtemission findet meist in x-y-Richtung statt.

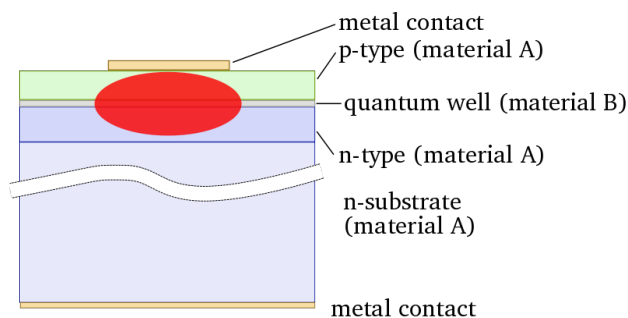


Abbildung 4.6: Aufbau einer Laserdiode mit einem nahezu zweidimensionalen Quantentopf als aktivem Bereich. (http://en.wikipedia.org/wiki/Laser_diode, 3.5.2015.)

Quantendraht (Quantum wire)

Dies ist eine Struktur, bei der die Bewegung in zwei Raumrichtungen auf genügend kleiner Skala eingeschränkt ist. Die Herstellung ist schwieriger als bei Quantentöpfen. Man kann zum Beispiel Halbleiter verwenden, deren Oberfläche nicht entlang einer Kristallebene verläuft und daher Stufen aufweist. Das Aufbringen von dünnen Schichten führt zu Quantendrähten entlang der Stufen. Eine andere Möglichkeit ist das geeignete Aufbringen von Metallatomen auf einer isolierenden Oberfläche. Wie Quantendrähte verhalten sich auch Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon nanotubes).

Wenn keine internen Störstellen auftreten, erfolgt der Transport von Teilchen im Quantendraht „ballistisch“ (wie eine ebene Welle). Man kann zeigen, dass dann der Leitwert (Conductance) $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ quantisiert ist (!), in ganzzahligen Vielfachen von $2\frac{e^2}{h}$, wobei der Faktor 2 vom Spin kommt. Bei einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen beträgt er (wegen zweier räumlicher Moden) ein Vielfaches von $4\frac{e^2}{h}$.

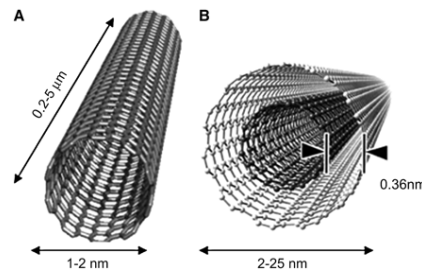


Abbildung 4.7: Kohlenstoffnanoröhrchen. (<http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.medium.gif>, 3.5.2015)

Quantenpunkt (Quantum dot)

Sogenannte Quantenpunkte sind Strukturen von typischerweise einigen tausend Atomen, in denen Elektronen in allen Raumrichtungen eingeschränkt sind. Sie haben deswegen diskrete Energieniveaus, im Unterschied zu den sonst in Festkörpern auftretenden Bändern. Man spricht von „künstlichen Atomen“, die man im Prinzip auch wieder zu größeren Strukturen in der Art von „Molekülen“ oder Drähten zusammenfügen kann.

Die Herstellung kann auf unterschiedlichste Art erfolgen, etwa (i) durch Abscheiden von Nanokristallen aus einer Lösung (sogar im Bereich von Kilogramm), (ii) lithographisch, (iii) durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) (selbstorganisiert, bei stark verschiedenen Gitterkonstanten von Substrat und Quantenpunktmaterial), oder (iv) dynamisch durch elektrische Felder in einem Quantentopf mit zusätzlich aufgebrauchten Elektroden.

Die wichtigsten Anwendungen liegen im Bereich der Lichterzeugung, wegen der bei der Herstellung steuerbaren diskreten Energieniveaus, deren Differenz wie bei Atomen die Frequenz des emittierten Lichts ergibt. Zu den Anwendungen gehören die Einzelphotonerzeugung (!) (mit möglichen Anwendungen in der Quanteninformationsverarbeitung), Varianten von Lasern und von einzelnen LEDs. Die technisch wichtigste Anwendung ist derzeit (seit 2013) eine Hintergrundbeleuchtung mit verbessertem Farbspektrum bei LCD-Fernsehern, bei denen blaue LEDs über Fluoreszenz blaue, grüne, und rote Quantenpunkte mit genau definierten Wellenlängen zum Leuchten bringen.

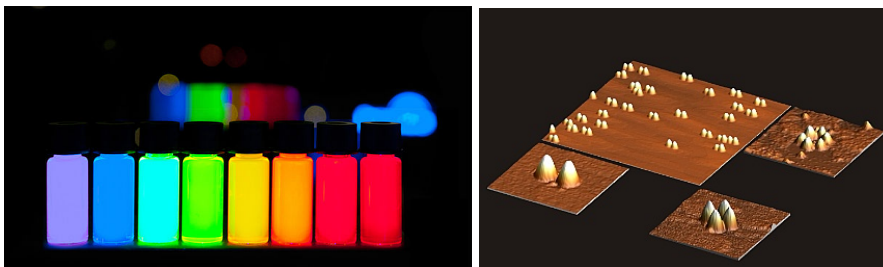


Abbildung 4.8: Links: Fluoreszierende kommerziell hergestellte ZnCdSeS Quantenpunkte, ca. 10mg pro Flasche. Rechts: In Gruppen angeordnete Indiumarsenid-Quantenpunkte auf einer Galliumarsenid-Oberfläche, IFW Dresden. Ch. Deneke, et al, *Applied Physics Letters* 89, 263110 (2006).

(http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot (links), <http://www.hzdr.de/db/Pic?pOid=37245> (rechts). 3.5.2015)

4.6 Eigenschaften der Wellenfunktion

4.6.1 Untere Schranke für die Energien eines Potentialproblems

Die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators lautet

$$\left(\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{X}) \right) |\psi_E\rangle = E |\psi_E\rangle \quad .$$

Wir multiplizieren von links mit $\langle\psi_E|$ und erhalten unter der Annahme, dass die Eigenvektoren auf Eins normiert sind

$$E = \frac{1}{2m} \langle\psi_E| \vec{P}^2 |\psi_E\rangle + \langle\psi_E| V(\vec{X}) |\psi_E\rangle \quad .$$

Die Operatoren \hat{P}_α sind hermitesch und haben als solche reelle Eigenwerte. Demzufolge sind die Eigenwerte von \vec{P}^2 größer oder gleich Null. Das liefert die Ungleichung

$$\begin{aligned} E &\geq \langle\psi_E| V(\vec{X}) |\psi_E\rangle = \int \psi_E^*(\vec{x}) V(\vec{x}) \psi_E(\vec{x}) d^D x \\ &\geq V_{\min} \int \psi_E^*(\vec{x}) \psi_E(\vec{x}) d^D x = V_{\min} \quad . \end{aligned}$$

Hierbei ist V_{\min} der Minimalwert des Potentials. Die Gleichheit kann nur vorliegen, wenn $\langle\psi_E| \hat{P}_\alpha^2 |\psi_E\rangle = 0$ für $\alpha = 1, 2, 3$, d.h. wenn die untere Schranke aller drei Erwartungswerte angenommen wird. Das ist nur der Fall, wenn $|\psi_E\rangle$ Eigenvektor aller \hat{P}_α^2 zum Eigenwert Null ist. Diese Eigenfunktion hat die allgemeine Gestalt

$$\psi_{E=0}(\vec{x}) = a_0 + \sum_{\alpha=1}^3 b_\alpha x_\alpha + \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \alpha, \beta=1}} c_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta$$

und ist nicht normierbar. Wir haben somit das Ergebnis

FÜR DIE ENERGIE-EIGENWERTE NORMIERBARER ZUSTÄNDE GILT

$$E > \min_{\vec{x}} V(\vec{x}) \quad . \quad (4.31)$$

4.6.2 Paritätsoperator. Parität der Wellenfunktionen bei symmetrischen Potentialen

Wir wollen hier untersuchen, welche allgemeinen Eigenschaften man ableiten kann, wenn das Potential symmetrisch ist, d.h. wenn $V(-\vec{x}) = V(\vec{x})$.

Wir betrachten zunächst den Paritäts-Operator \hat{S} (oft auch \mathcal{P} genannt), der im Argument einer Funktion eine Spiegelung am Koordinaten-Ursprung bewirkt

$$\hat{S} \psi(\vec{x}) := \psi(-\vec{x}) \Leftrightarrow \langle \vec{x} | \hat{S} | \psi \rangle = \langle -\vec{x} | \psi \rangle \Leftrightarrow \langle \vec{x} | \hat{S} = \langle -\vec{x} | \quad (4.32)$$

Aus $\langle \vec{x} | \hat{S} | \vec{y} \rangle = \langle -\vec{x} | \vec{y} \rangle = \delta(\vec{x} + \vec{y}) = \langle \vec{x} | -\vec{y} \rangle$ folgt, dass auch $\hat{S} | \vec{y} \rangle = | -\vec{y} \rangle$ gilt. Aus einer analogen Rechnung folgt, dass \hat{S} hermitesch ist.

Wenn das Potential symmetrisch ist, d.h. $V(\vec{x}) = V(-\vec{x})$, dann vertauscht \hat{S} mit dem Hamiltonoperator \hat{H} (s. Übungen). Daraus folgt, dass \hat{H} und \hat{S} einen gemeinsamen, vollständigen Satz von Eigenvektoren besitzen.

Einige Eigenschaften der *Eigenzustände von \hat{S}* lassen sich leicht bestimmen. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{S} | \psi_m \rangle = m | \psi_m \rangle \quad . \quad (4.33)$$

Aus $\hat{S}^2 = \hat{1}$ folgt $m^2 = 1$, d.h., die Eigenwerte des Paritäts-Operators \hat{S} sind $m = \pm 1$. Das bedeutet mit

$$\psi_m(-\vec{x}) = \langle \vec{x} | \hat{S} | \psi_s \rangle = \pm \psi_m(\vec{x}) \quad , \quad (4.34)$$

aber auch, dass die Eigenvektoren von \hat{S} in der Ortsraumdarstellung symmetrische bzw. anti-symmetrische Funktionen sind. Man spricht von Wellenfunktionen *gerader bzw. ungerader Parität*. Da es ein gemeinsames System von Eigenvektoren von \hat{S} und \hat{H} gibt, gilt:

Bei einem symmetrischen Potential kann man die Eigenfunktionen von \hat{H} so wählen, dass sie gerade bzw. ungerade Parität besitzen.

Wenn Eigenwerte von \hat{H} entartet sind, können die Wellenfunktionen unterschiedlicher Parität gemischt werden. Bei nicht-entarteten Eigenwerten

4.6. Eigenschaften der Wellenfunktion

erhält man jedoch zwingend Eigenfunktionen fester Parität. Das gilt insbesondere für gebundene Zustände in eindimensionalen Potentialproblemen (s.u.).

4.6.3 Gebundene Zustände in 1d sind nicht entartet

Wir zeigen, dass eindimensionale Potentialprobleme keine „entarteten“ gebundenen Eigenzustände besitzen, das sind mehrere linear unabhängige gebundene Zustände zur selben Energie. Dazu gehen wir vom Gegenteil aus und nehmen an, es gäbe zwei entartete Eigenvektoren ψ_1 und ψ_2 zum selben Eigenwert E , d.h.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_1''(x) + V(x)\psi_1(x) = E\psi_1(x) \quad (4.35a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_2''(x) + V(x)\psi_2(x) = E\psi_2(x) \quad (4.35b)$$

Multiplizieren wir Gleichung (4.35a) von links mit ψ_2 und Gleichung (4.35b) mit ψ_1 und subtrahieren diese Gleichungen voneinander so erhalten wir

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_2(x)\psi_1''(x) - \psi_1(x)\psi_2''(x)) &= 0 \\ \Rightarrow & \frac{d}{dx}(\psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x)) &= 0 \\ \Rightarrow & \psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x) &= c \end{aligned}$$

Die Konstante c ist unabhängig von x und lässt sich insbesondere aus dem Verhalten für $x \rightarrow \infty$ bestimmen. Im Falle gebundener Zustände verschwinden die Wellenfunktionen und ihre Ableitungen im Unendlichen. Daraus folgt

$$c = \lim_{x \rightarrow \infty} (\psi_2(x)\psi_1'(x) - \psi_1(x)\psi_2'(x)) = 0 \quad .$$

und somit (zunächst mit der Einschränkung $\psi_{1,2}(x) \neq 0$)

$$\begin{aligned}\psi_2(x)\psi_1'(x) &= \psi_1(x)\psi_2'(x) \\ \frac{\psi_1'(x)}{\psi_1(x)} &= \frac{\psi_2'(x)}{\psi_2(x)} \\ \frac{d}{dx} \ln \psi_1(x) &= \frac{d}{dx} \ln \psi_2(x) \quad .\end{aligned}$$

Die Differentialgleichung kann unmittelbar integriert werden

$$\begin{aligned}\ln \psi_1(x) &= \ln \psi_2(x) + d \\ \psi_1(x) &= \psi_2(x) \cdot e^d \propto \psi_2(x)\end{aligned}$$

Das heißt, dass die beiden Zustände sich nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden und physikalisch identisch sind.¹ Dies beweist die eingangs aufgestellte Behauptung.

4.6.4 Zahl der Nullstellen gebundener Zustände in 1d

Wir haben beim Potentialtopf gesehen, dass die Wellenfunktion $\psi(x)$ im Grundzustand keine Nullstelle hat, und dass *mit jedem höheren Energieniveau eine zusätzliche Nullstelle* in der Wellenfunktion auftaucht. Dies gilt allgemein für gebundene Zustände in 1d und ist die Aussage des **Knotensatzes**.

Eine analoge Eigenschaft gilt auch für die radiale Wellenfunktion des Wasserstoffatoms, allerdings in Abhängigkeit von einer radialen Quantenzahl N_r , aber nicht für die Hauptquantenzahl n , mit $E_n \sim 1/n^2$.

¹Bei der Division durch ψ_1 oder ψ_2 muss man Bereiche (Punkte oder Intervalle der x-Achse) ausschliessen, in denen $\psi_1 = 0$ oder $\psi_2 = 0$. Wir haben zunächst nur $\psi_1 \propto \psi_2$ ausserhalb dieser Bereiche gezeigt. Wenn aber innerhalb eines solchen Bereiches etwa $\psi_1 = 0$ und $\psi_2 \neq 0$ gelten würde, so wären ψ_1 oder/und ψ_2 oder ihre Ableitungen am Rande dieses Bereichs unstetig, was nicht möglich ist.

4.6.5 Existenz reellwertiger Eigenfunktionen in 1d

In einem System beliebiger Dimension ohne Magnetfeld ist der Hamiltonoperator $\frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{Q})$ reell; insbesondere gilt $V^*(\vec{x}) = V(\vec{x})$.

(Mit Magnetfeld enthält der Hamiltonoperator $[\vec{P} - e\vec{A}(\vec{Q})]^2$ (Gl. (3.11)) und wegen $\vec{P} \rightarrow -i\hbar\nabla$ würde ein komplexer Anteil auftauchen.)

Die komplex konjugierte Schrödingergleichung lautet dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(x)^* + V(x)\psi(x)^* = E\psi(x)^* \quad .$$

mit reellem Potential $V(\vec{x})$. Ohne Magnetfeld erfüllt daher $\psi^*(x)$ unabhängig von der Dimension des Problems dieselbe Schrödingergleichung wie $\psi(x)$ zur selben Energie.

Damit ist auch jede Linearkombination von ψ und ψ^* Lösung des Eigenwertproblems zur selben Energie. Wir können speziell die reellwertigen Kombinationen

$$\begin{aligned}\psi_r(x) &= \frac{\psi(x) + \psi^*(x)}{2} \\ \psi_i(x) &= \frac{\psi(x) - \psi^*(x)}{2i}\end{aligned}$$

wählen.

Bei eindimensionalen Problemen gilt für die gebundenen Zustände zusätzlich, da sie nicht entartet sein können, dass beide Lösungen identisch sind. Wir haben somit gezeigt:

Die Wellenfunktionen der gebundenen Eigenzustände eines eindimensionalen Potentialproblems ohne Magnetfeld können immer reell gewählt werden.

Wie in Abschnitt 4.6.6 gezeigt wird, verschwindet in diesem Fall auch der Strom.

4.6.6 Wahrscheinlichkeits-Strom und Kontinuitätsgleichung

Wir betrachten (nun wieder in drei Dimensionen) ein Teilchen *in einem zeitunabhängigen äußeren Potential ohne Magnetfeld*. Dann ist der Hamilton-operator reell (Kap. 4.6.5).

$$-\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) \quad (4.36a)$$

$$\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi^*(\vec{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{x}, t) \quad (4.36b)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{x}, t)$, das quantenmechanische Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{x} anzutreffen, ist bekanntlich gegeben durch

$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (4.37)$$

Wir berechnen nun die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Aus Gl. (4.36a) und Gl. (4.36b) erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \cdot \psi(\vec{x}, t) + \psi^*(\vec{x}, t) \cdot \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\{ \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi^*(\vec{x}, t) \right] \cdot \psi(\vec{x}, t) \right. \\ &\quad \left. - \psi^*(\vec{x}, t) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) \right] \right\} \\ &= -i \frac{\hbar}{2m} \left\{ \underbrace{\psi(\vec{x}, t) \Delta \psi^*(\vec{x}, t)}_z - \underbrace{\psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t)}_{z^*} \right\} \\ &= -i \frac{\hbar}{2m} (-2i) \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right) \\ &= -\frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right) . \end{aligned}$$

4.6. Eigenschaften der Wellenfunktion

Die rechte Seite kann mit der Identität

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla} \operatorname{Im} \left[\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right] &= \operatorname{Im} \left[\vec{\nabla} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) \right] \\
 &= \operatorname{Im} \left[\underbrace{(\vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t))^* (\vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t))}_{\in \mathbb{R}} + \psi^*(\vec{x}, t) \underbrace{\vec{\nabla} \vec{\nabla}}_{\Delta} \psi(\vec{x}, t) \right] \\
 &= \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \Delta \psi(\vec{x}, t) \right)
 \end{aligned}$$

weiter vereinfacht werden, und wir erhalten schließlich die Kontinuitätsgleichung mit der sogenannten Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j}(\vec{x}, t)$

KONTINUITÄTSGLEICHUNG	
$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t)$	(4.38a)
$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right)$	(4.38b)

Man kann auch $\vec{j} = \operatorname{Re} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \frac{\vec{p}}{m} \psi(\vec{x}, t) \right)$ schreiben (wobei mit „ $\vec{p} \psi(x)$ “ wieder $\langle x | \vec{p} | \psi \rangle = -i\hbar \vec{\nabla} \psi(x)$ gemeint ist) und sieht dann, dass in \vec{j} so etwas wie eine Geschwindigkeit $v = \frac{\vec{p}}{m}$ auftaucht.

Es ist interessant, die Wellenfunktion nach Betrag und Phase zu trennen:

$$\psi(\vec{x}, t) = \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{i\varphi(\vec{x}, t)} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \quad \psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) &= \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{-i\varphi(\vec{x}, t)} \left(\vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \right) e^{i\varphi(\vec{x}, t)} \\
 &\quad + \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{-i\varphi(\vec{x}, t)} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} e^{i\varphi(\vec{x}, t)} i \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t) \\
 &= \underbrace{\sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \left(\vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \right)}_{\in \mathbb{R}} + \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} \sqrt{\rho(\vec{x}, t)} i \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) &= \rho(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t) \\ \Rightarrow \vec{j}(\vec{x}, t) &= \frac{\hbar}{m} \rho(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \varphi(\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Der Strom wird von der Phase "getragen". Wenn die Wellenfunktion reell ist, dann ist die Phase φ Null, und damit auch der Strom. Dann verschwindet auch die Divergenz des Stromes und mit der Kontinuitätsgleichung ebenfalls die Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte:

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

*Reelle Wellenfunktionen liefern keinen Strom.
Bei reellen Wellenfunktionen ist $\rho(\vec{x}, t)$ zeitunabhängig.*

Strom mit elektromagnetischem Feld

Es soll noch erwähnt werden, wie die Kontinuitätsgleichung aussieht, wenn ein elektromagnetisches Feld anliegt. In diesem Fall gehen das Potential und der Impuls gemäß Gl. (3.11) über in

$$\begin{aligned} V(\vec{x}) &\longrightarrow V(\vec{x}) + q \underbrace{\Phi(\vec{x})}_{\text{skalares Potential} \rightarrow \text{elektrisches Feld}} \\ \vec{P} &\longrightarrow \vec{P} - q \underbrace{\vec{A}(\vec{x})}_{\text{Vektorpotential} \rightarrow \text{magnetisches Feld } \vec{B} = \operatorname{rot} \vec{A}} \end{aligned}$$

In der kinetischen Energie taucht durch $(\vec{P} - q\vec{A})^2$ eine Kopplung $\vec{P}\vec{A}$ zwischen Magnetfeld und Impuls des Teilchens auf. Die Kontinuitätsgleichung bleibt weiter gültig, es ändert sich lediglich die Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) - \frac{q}{m} \vec{A} \rho(\vec{x}, t) \quad (4.41)$$

Zusätzlich zu dem Term, den wir bereits abgeleitet haben, trägt noch das Vektorpotential zur Stromdichte bei.

4.7 Freie Teilchen

Wir betrachten jetzt *nicht-gebundene* Teilchen. Wenn das Potential $V = V_0$ konstant ist, d.h. unabhängig vom Ort, sind die Teilchen *frei* (der sogenannte „freie Fall“). Wir betrachten der Einfachheit halber 1 Dimension. In drei Dimensionen muss man x und k durch \vec{x} und \vec{k} ersetzen. Der Hamiltonoperator ist im freien Fall $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_0$.

4.7.1 Ebene Wellen

Die Eigenzustände des Hamiltonoperators für ein konstantes Potential haben wir schon in Abschnitt 4.2 kennengelernt. Wenn es keine Ortsabhängigkeit im Potential gibt, machen Lösungen mit $E < V_0$, die zu $x = -\infty$ oder $x = \infty$ hin exponentiell divergieren, keinen Sinn. Freie Teilchen werden durch die oszillierenden Lösungen der stationären Schrödingergleichung $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$ beschrieben, mit einer beliebigen Energie $E > V_0$:

$$\psi(x, t = 0) = \psi(x) = a e^{ikx} + b e^{-ikx} \quad (4.42)$$

$$\text{und } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - V_0 .$$

Ein solcher Zustand ist nicht normierbar

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

Er beschreibt nicht ein einzelnes Teilchen, sondern, wie wir gleich sehen werden, rechts- und linkslaufende Ströme von unabhängigen Teilchen fester Energie E , in der Art von *ebenen Wellen*.

Die Zeitabhängigkeit des Eigenzustandes Gl. (4.42) ist durch den Zeitentwicklungsoperator $\exp(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t)$ gegeben:

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(x) .$$

Dies ist eine Schwingung der Form $e^{-i\omega t}$ mit

$$E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 . \quad (4.43)$$

Für die Wellenfunktion Gl. (4.42) lautet die Zeitentwicklung

$$\psi(x, t) = a e^{i(kx - \omega t)} + b e^{-i(kx + \omega t)}. \quad (4.44)$$

Diese Wellenfunktion ist auch periodisch im Ort, mit der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$. Dies ist die de Broglie Wellenlänge, Gl. (1.1).

Ort konstanter Phase

Wir untersuchen, wie sich bei den ebenen Wellen Gl. (4.44) der Ort \tilde{x} fester Phase zeitlich verändert. Wir betrachten zunächst den Term $e^{i(kx - \omega t)}$:

$$kx - \omega t = \text{const} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{\omega}{k}t + \frac{\text{const}}{k} = v_{\text{Phase}} t + x_0$$

Diese Gleichung definiert die *Phasengeschwindigkeit* eine typische Geschwindigkeit des Problems:

$$v_{\text{Phase}} := \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (4.45)$$

Der Term $e^{i(kx - \omega t)}$, mit dieser positiven Phasengeschwindigkeit, beschreibt eine rechts-laufende Welle, da für konstante Phase bei zunehmender Zeit t auch der Ort x zunimmt. Dazu korrespondierend ist die Funktion $e^{i(kx - \omega t)}$ eine Eigenfunktion der Impulsoperators mit Eigenwert $p = \hbar k$.

Entsprechend beschreibt der Term $e^{-i(kx + \omega t)}$ eine linkslaufende Welle mit Impuls $-\hbar k$.

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Zunächst bestimmen wir den Beitrag, der von der rechtslaufenden Welle geliefert wird

$$\begin{aligned} \psi_r &= a e^{i k x} e^{-i \omega t} \\ j_r &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi^* \frac{d}{dx} \psi \right) = \frac{\hbar}{m} |a|^2 \text{Im} \left(\psi^* i k e^{-i \omega t} e^{i k x} \right) \\ &= \frac{\hbar}{m} |a|^2 \cdot k = |a|^2 \frac{\hbar k}{m} = |a|^2 \frac{p}{m}. \end{aligned}$$

Analog liefert die linkslaufende Welle die Stromdichte $j_l = |b|^2 \frac{-p}{m}$.

4.7.2 Wellenpakete

Die Eigenzustände (4.42) sind räumlich ausgedehnt und nicht normierbar. Aus ihnen können aber durch geeignete Linearkombination von Lösungen zu verschiedenen Energien,

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

d.h. durch passende Wahl der Fourierkoeffizienten $\tilde{\psi}(k)$, lokalisierte Zustände konstruiert werden, sogenannte *Wellenpakete*. Ein wichtiges Beispiel sind Gaußsche Wellenpakete (s.u.). Ein solcher Zustand beschreibt nach wie vor ein Ensemble von einzelnen propagierenden Teilchen. Er ist jedoch kein Eigenzustand des Hamiltonoperators mehr. Die Form des Wellenpakets ändert sich daher im Allgemeinen mit der Zeit!²

Die Zeitentwicklung des Zustands mit $\exp(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t)$ ergibt bei freien Teilchen

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) e^{i(kx - \omega t)} dk , \quad (4.46)$$

mit einer k -abhängigen Frequenz

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 .$$

Wir nehmen nun an, dass die Amplitude $\tilde{\psi}(k)$ ein Maximum bei einer Wellenzahl k_0 hat. Wir entwickeln $\omega(k)$ um k_0 :³

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0) \frac{d\omega(k_0)}{dk} + \dots$$

Wenn wir aus $\psi(x, t)$ einen globalen Phasenfaktor herausziehen (der keinen Einfluss auf physikalische Messergebnisse hat), erhalten wir

$$\psi(x, t) = e^{i(k_0 x - \omega(k_0) t)} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k) e^{i((k - k_0)x - (k - k_0) \frac{d\omega(k_0)}{dk} t)} dk + \dots$$

²Wichtige Ausnahme im nicht-freien Fall: „kohärente Zustände“ beim harmonischen Oszillator (Kap. 4.9.6).

³Die weggelassenen höheren Ordnungen werden bei nicht-konstantem Potential $V(x)$ wichtig.

(4.47)

Der Exponent im Integral ist $(k - k_0)(x - \frac{d\omega}{dk}t)$. Das Maximum des Wellenpakets bewegt sich daher mit der

$$\text{Gruppengeschwindigkeit } v_g := \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}.$$

Weil die Gruppengeschwindigkeit nicht mit der Phasengeschwindigkeit der einzelnen ebenen Wellen übereinstimmt, ändert sich mit der Zeit die Form des Wellenpakets. In Gl. (3.59) wurde gezeigt, dass die Unschärfe im *freien* Fall für beliebige Anfangs-Wellenfunktionen sogar mindestens linear mit der Zeit anwächst,

$$\Delta Q(t) \Delta Q(0) \geq \frac{\hbar}{2m} t.$$

Beispiel: Ein **Gaußsches Wellenpaket** (s.a. Übungen) ist durch

$$\psi(x) = (\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right).$$

gegeben. Es hat die minimal mögliche Unschärfe

$$(\Delta x)(\Delta p) = \frac{\hbar}{2},$$

die jedoch bei Zeitentwicklung mit dem *freien* Hamiltonoperator $\frac{\hat{p}^2}{2m} + V_0$ wie $\sqrt{1 + \frac{\hbar t^2}{m\sigma_0^2}}$ zunimmt.

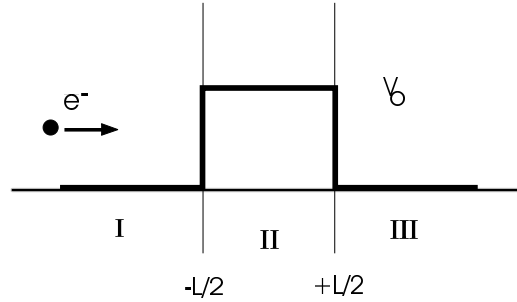


Abbildung 4.9: Streuung an der Potential-Barriere.

4.8 Streuung an einer Potentialbarriere

Wir untersuchen nun quantenmechanisch die Streuung von Teilchen an einem Potential. Gebundene Zustände haben wir bereits im letzten Abschnitt behandelt; wir konzentrieren uns hier auf ungebundene Zustände. Wir betrachten sowohl den Fall einer Potential-Barriere, so wie er in Abbildung (4.9) dargestellt ist ($V_0 > 0$), als auch den Fall einer Potential-Mulde ($V_0 < 0$). In beiden Fällen interessieren uns aber ungebundene Zustände, d.h. Energien $E > 0$.

Von links treffen Teilchen auf das Potential. Wir werden die Intensität R der rückgestreuten und die Intensität T der transmittierten Teilchen berechnen. R und T bezeichnet man auch als *Reflexionskoeffizienten* bzw. *Transmissionskoeffizienten*. Sie sind definiert als

$$R = \frac{J_{\text{refl}}}{J_{\text{ein}}} = \frac{\text{Zahl der reflektierten Teilchen}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}}$$

$$T = \frac{J_{\text{trans}}}{J_{\text{ein}}} = \frac{\text{Zahl der transmittierten Teilchen}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}} = 1 - R \quad .$$

4.8.1 Allgemeine Lösung

Klassische Behandlung

Für die klassische Behandlung ist es sinnvoll, das Potential abzurunden (siehe Abbildung (4.10)), damit keine δ -förmige Kräften auftreten. Zu Beginn, d.h. weit vor der Potential-Barriere, ist die kinetische Energie E_{kin}

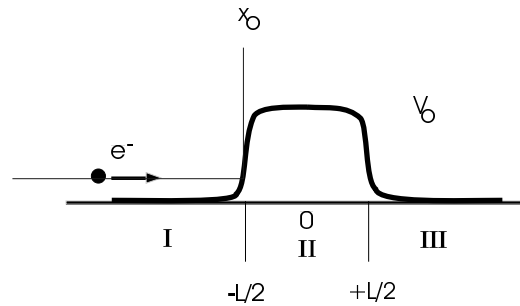


Abbildung 4.10: Klassische Behandlung der Potentialbarriere.

gleich der Gesamtenergie E . Im Bereich des Potentials gilt $E_{\text{kin}} = E - V(x)$. Das Teilchen wird je nach Vorzeichen des Potentials von ihm abgebremst oder beschleunigt. Es müssen klassisch zwei Fälle unterschieden werden:

1. Wenn die Gesamtenergie größer ist als die Potential-Barriere, wird das Teilchen nicht reflektiert und fliegt über die Potential-Barriere hinweg. Dies gilt insbesondere für eine Potential-Mulde ($V_0 < 0$).

2. Ist die Potential-Barriere hingegen größer als die Gesamtenergie, so werden alle Teilchen an der Barriere reflektiert. Zur Ruhe kommen sie dabei an einem Umkehrpunkt x_0 , an dem $E_{\text{kin}} = 0$, d.h. wenn $V(x_0) = E$. Klassisch gilt daher:

$$1. \quad V_0 > E \quad \Rightarrow \quad R = 1, T = 0$$

$$2. \quad V_0 < E \quad \Rightarrow \quad R = 0, T = 1$$

In diese Überlegungen geht die tatsächliche Form des Potentials nicht ein. Für die Quantenmechanik ist es leichter, mit dem rechteckigen Potential aus Abbildung (4.2) zu rechnen.

Quantenmechanische Behandlung

In den Bereichen I und III ist die allgemeine Lösung

$$\psi(x) = A_1 \cdot e^{ikx} + A_2 \cdot e^{-ikx}$$

$$\text{mit der Wellenzahl} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{und} \quad E > 0. \quad (4.48)$$

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

Diese Wellenfunktion ist, wie wir schon gesehen haben, nicht normierbar, und beschreibt einen *Strom* von nach rechts einlaufenden und einen Strom von nach links reflektierten Teilchen, mit der Wellenzahl k .

Einzelne Teilchen dagegen entsprechen Wellenpaketen, also Linearkombinationen von Lösungen zu verschiedenen Wellenzahlen. Um die Rechnung einfacher zu halten, betrachten wir im Folgenden die Impulseigenzustände Gl. (4.48).

Hinter der Barriere (Bereich III) kann es, wegen der vorgegebenen Situation mit von links einlaufenden Teilchen, nur nach rechts auslaufende Teilchen (Wellen) geben. Daher muss dort $A_2 = 0$ sein.

Im Bereich II gilt

$$\begin{aligned} \psi(x) &= B_1 \cdot e^{\kappa x} + B_2 \cdot e^{-\kappa x} \\ \text{mit} \quad \kappa &= \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \begin{cases} |\kappa| & E \leq V_0 \\ i|\kappa| & E > V_0 \end{cases}, \end{aligned} \quad (4.49)$$

d.h. die Wellenfunktion ist im Bereich II wellenartig, wenn $E > V_0$, und exponentiell wenn $E < V_0$.

Die gesamte Wellenfunktion lautet somit

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ C e^{ikx} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases}.$$

Die Stetigkeitsbedingungen von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ liefern 4 Randbedingungen zur Festlegung der 5 Unbekannten. Zusätzlich müssen wir noch festlegen, wieviele Teilchen pro Zeiteinheit einfallen. Die Konstante A_1 hängt direkt mit der Stromdichte Gl. (4.46) der einfallenden Teilchen zusammen

$$j_e = \frac{\hbar}{m} |A_1|^2 \cdot k$$

Uns interessieren der Reflektions- und der Transmissionskoeffizient

$$R = \left| \frac{j_r}{j_e} \right| = \frac{k |A_2|^2}{k |A_1|^2} = \frac{|A_2|^2}{|A_1|^2} \quad j_e; j_r \dots \text{einfallende; reflektierte Stromdichte}$$

$$T = \left| \frac{j_t}{j_e} \right| = \frac{k |C|^2}{k |A_1|^2} = \frac{|C|^2}{|A_1|^2} \quad .$$

Der Strom der einfallenden Teilchen wird experimentell vorgegeben. Wir können ihn jedoch beliebig wählen, z.B. $A_1 = 1$, da in R und T nur die Verhältnisse eingehen.

Es bleibt als Lösung

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + A e^{-ikx} & ; x \leq -\frac{L}{2} \\ B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} & ; -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ C e^{ikx} & ; x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad . \quad (4.50)$$

Die restlichen Konstanten kann man nun über die Randbedingungen bestimmen. Die Rechnung dazu ist relativ aufwendig. Sie wird im Folgenden der Vollständigkeit halber wiedergegeben. Das Ergebnis steht in Gl. (4.53) und (4.54).

$$\psi(-\frac{L}{2}) : e^{ik(-\frac{L}{2})} + A \cdot e^{-ik(-\frac{L}{2})} = B_1 \cdot e^{\kappa(-\frac{L}{2})} + B_2 \cdot e^{-\kappa(-\frac{L}{2})}$$

$$\psi(\frac{L}{2}) : C \cdot e^{ik(\frac{L}{2})} = B_1 \cdot e^{\kappa(\frac{L}{2})} + B_2 \cdot e^{-\kappa(\frac{L}{2})}$$

$$\psi'(-\frac{L}{2}) : e^{-ik\frac{L}{2}} - A e^{ik\frac{L}{2}} = -i\rho(B_1 e^{-\kappa\frac{L}{2}} - B_2 e^{\kappa\frac{L}{2}})$$

$$\psi'(\frac{L}{2}) : C e^{ik\frac{L}{2}} = -i\rho(B_1 e^{\kappa\frac{L}{2}} - B_2 e^{-\kappa\frac{L}{2}})$$

mit $\rho := \frac{\kappa}{k}$. In Matrixschreibweise und mit der Abkürzung $q = e^{\kappa L}$ folgt

$$i) \quad \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}}_{=: \mathcal{M}} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix}$$

$$ii) \quad \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} - e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = i\rho \underbrace{\begin{pmatrix} -q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & -q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}}_{=: \mathcal{N}} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad .$$

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

Das Inverse der Matrix \mathcal{M} lautet

$$\mathcal{M}^{-1} = \frac{1}{(q - q^{-1})} \begin{pmatrix} -q^{-\frac{1}{2}} & q^{\frac{1}{2}} \\ q^{\frac{1}{2}} & -q^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \frac{1}{(q - q^{-1})} \mathcal{N}$$

Wir multiplizieren $i)$ von links mit $\mathcal{M}^{-1} \Rightarrow$

$$\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{M}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

und setzen das Ergebnis in $ii)$ ein. Mit Abkürzungen $\text{sh} := \sinh(\kappa L)$ und $\text{ch} := \cosh(\kappa L)$ führt das zu

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} - e^{ik\frac{L}{2}} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} + e^{ik\frac{L}{2}} i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} \\ e^{ik\frac{L}{2}} \left(\hat{\mathbb{1}} + i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right) \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= \left(\hat{\mathbb{1}} - i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right) \begin{pmatrix} e^{-ik\frac{L}{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wir erhalten somit für die Koeffizienten A und C das Zwischenergebnis

$$\begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = e^{-ikL} \underbrace{\left(\hat{\mathbb{1}} + i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right)^{-1} \left(\hat{\mathbb{1}} - i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right)}_K \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

Nun gilt es, die Matrix K zu berechnen. Dazu benötigen wir zunächst

$$\mathcal{N} \cdot \mathcal{M}^{-1} = \frac{1}{q - q^{-1}} \mathcal{N}^2 = \frac{1}{q - q^{-1}} \begin{pmatrix} q + q^{-1} & -2 \\ -2 & q + q^{-1} \end{pmatrix} = \frac{1}{\text{sh}} \begin{pmatrix} \text{ch} & -1 \\ -1 & \text{ch} \end{pmatrix}.$$

Daraus erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathbb{1}} - i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right) &= \begin{pmatrix} 1 - \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} & +\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ +\frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 - \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix} \\ \left(\hat{\mathbb{1}} + i\rho \mathcal{N} \mathcal{M}^{-1} \right)^{-1} &= \begin{pmatrix} 1 + \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} & -\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ -\frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 + \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix}^{-1} \\ &= \frac{1}{\det} \begin{pmatrix} 1 + \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} & \frac{i\rho}{\text{sh}} \\ \frac{i\rho}{\text{sh}} & 1 + \frac{i\rho \text{ch}}{\text{sh}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Mit der Determinanten der Matrix $(\hat{\mathbb{I}} + i\rho\mathcal{N}\mathcal{M}^{-1})$

$$\det = \left(1 + \frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}}\right)^2 + \frac{\rho^2}{\text{sh}^2} = 1 + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}} - \rho^2\frac{\text{ch}^2 - 1}{\text{sh}^2} = 1 - \rho^2 + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}}$$

berechnet sich die Matrix K zu

$$K = \frac{\text{sh}}{(1 - \rho^2) + 2\frac{i\rho\text{ch}}{\text{sh}}} \begin{pmatrix} (1 + \rho^2) & 2\frac{i\rho}{\text{sh}} \\ 2\frac{i\rho}{\text{sh}} & (1 + \rho^2) \end{pmatrix}.$$

Mit Gl. (4.52) und Gl. (4.51) lauten die Koeffizienten

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} &= \frac{e^{-ikL}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \begin{pmatrix} (1 + \rho^2)\text{sh} \\ 2i\rho \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} &= \frac{e^{-ikL/2}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} (1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch} + (1 + \rho^2)\text{sh} \\ 2i\rho \end{pmatrix} \\ &= \frac{2e^{-ikL/2}}{(1 - \rho^2)\text{sh} + 2i\rho\text{ch}} \mathcal{M}^{-1} \begin{pmatrix} \text{sh} + i\rho\text{ch} \\ i\rho \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Das Ergebnis für die gesuchten Konstanten der Wellenfunktion lautet

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{Z} e^{-ikL} (1 + \rho^2) \sinh(\kappa L) \\ C &= \frac{1}{Z} i 2\rho e^{-ikL} \\ B_1 &= -\frac{1}{Z} e^{-ikL/2} (1 - i\rho) e^{-\kappa L/2} \\ B_2 &= \frac{1}{Z} e^{-ikL/2} (1 + i\rho) e^{+\kappa L/2} \end{aligned} \tag{4.53}$$

$$Z = (1 - \rho^2) \sinh(\kappa L) + 2i\rho \cosh(\kappa L) \quad \text{mit} \quad \rho = \frac{\kappa}{k}.$$

Daraus erhält man

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

REFLEXIONS- UND TRANSMISSIONSKOEFFIZIENT

$$R = |A|^2 = \frac{(1 + \rho^2)^2 \cdot \sinh^2(\kappa L)}{(1 + \rho^2)^2 \sinh^2(\kappa L) + 4\rho^2} \quad (4.54)$$
$$T = |C|^2 = \frac{4\rho^2}{(1 + \rho^2)^2 \sinh^2(\kappa L) + 4\rho^2} = 1 - R, \quad \text{mit } \rho = \frac{\kappa}{k}.$$

Die wegen der Stromerhaltung $j_e = j_t + j_r$ notwendige Summenregel $R + T = 1$ ist automatisch erfüllt. Die Ergebnisse hängen von den dimensionslosen Größen $\rho = \kappa/k$ und κL ab, die aus den ursprünglich 3 Parametern L, V_0 und E des Problems gebildet sind. Man kann sie auch als

$$\kappa L = 2\pi \frac{L}{\tilde{\lambda}} \quad \text{mit } \tilde{\lambda} := \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (4.55)$$
$$\text{und } \rho \equiv \frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{V_0}{E} - 1}$$

schreiben. Man sieht, dass in κL die Länge $\tilde{\lambda}$ auftaucht, die von der Differenz $(V_0 - E)$ abhängt, während ρ eine Funktion des Verhältnisses E/V_0 ist.

Wir werden die beiden Fälle

1. hohe Potential-Barriere ($V_0 > E > 0$)
2. niedrige Potential-Barriere mit $E > V_0 > 0$
oder Potential-Mulde $E > 0 > V_0$,

die sich auch klassisch unterscheiden, im Folgenden separat diskutieren.

4.8.2 Hohe Potential-Barriere ($V_0 > E > 0$), Raster-Tunnel-Mikroskop

Wir betrachten zunächst den Fall, dass die Energie des Teilchens klassisch nicht ausreicht, die Barriere zu überwinden. Die Situation ist in Abb.(4.11) skizziert. Hier ist $V_0 > E > 0$ und daher $k \in \mathbb{R}$ und $\kappa \in \mathbb{R}$. Die Wel-

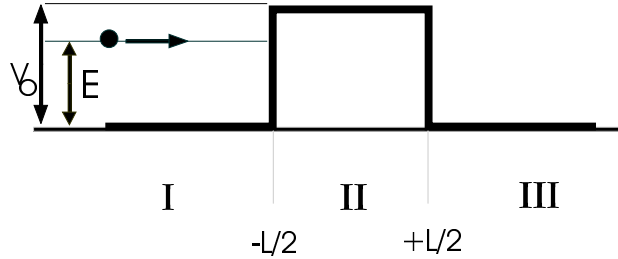


Abbildung 4.11: *Energie geringer als Potential-Barriere.*

lenfunktion zeigt somit oszillierendes Verhalten außerhalb des Barrieren-Bereichs und einen exponentiellen Abfall⁴ im Barrieren-Bereich. Wie die obige Rechnung gezeigt hat, gibt es quantenmechanisch – im Widerspruch zur klassischen Erwartung – dennoch eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen die Potentialbarriere überwindet. Man spricht vom **Tunneleffekt**. In den Gleichungen (4.54) und (4.55) sind alle Größen reell.

Wir betrachten den Spezialfall einer sehr breiten und/oder hohen Barriere

$$1 \ll \kappa \cdot L = \frac{2\pi\hbar L}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

In diesem Fall kann $\sinh(\kappa L)$ in Gl. (4.54) vereinfacht werden

$$\begin{aligned} \sinh^2(\kappa L) &= \frac{e^{2\kappa L} + e^{-2\kappa L} - 2}{4} \cong \frac{e^{2\kappa L}}{4} \gg 1 \\ \Rightarrow T &\cong \frac{4\rho^2}{(1 + \rho^2)^2} 4e^{-2\kappa L}. \end{aligned}$$

⁴Der exponentiell ansteigende Beitrag verschwindet nicht, wird aber vom abfallenden Teil dominiert.

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

Der Transmissionskoeffizient *verschwindet demnach exponentiell* mit der Barrierenbreite und der Barrierenhöhe. Er wird aber nur für unendlich breite oder unendlich hohe Potentialbarrieren zu Null.

Eine inzwischen alltägliche Anwendung des Tunneleffektes findet sich in **Flash-Speichern**. Dort wird ein Transistor (MOSFET) mit einem „Floating Gate“ benutzt, welches ganz von einer Isolatorschicht umgeben ist. Durch Anlegen einer geeigneten Spannung werden die Potentiale so eingestellt, dass Elektronen auf das Floating Gate tunneln, wo sie ohne äußere Spannung lange Zeit bleiben.

Eine weitere Anwendung des Tunneleffektes ist das

Raster-Tunnel-Mikroskop

(Nobelpreis 1986 H.Rohrer, G.Binnig (IBM-Rüschlikon))

Beim Scanning Tunneling Mikroscope (STM) wird eine Metallspitze über eine Probenoberfläche mittels „Piezoantrieb“ geführt, siehe Abbildung (4.12). Die leitende (oder leitend gemachte) Probe wird zeilenweise abgetastet. Zwischen der Spitze und der Probe wird ein Potential angelegt, wodurch ein „Tunnel-Strom“ fließt, der vom Abstand der Spitze zur lokalen Probenoberfläche abhängt. Mit Hilfe einer Piezo-Mechanik kann die Spitze auch senkrecht zur Probenoberfläche bewegt werden. Es gibt verschiedene Arten, das Tunnel-Mikroskop zu betreiben. In einer Betriebsart wird die Spitze immer so nachjustiert, dass der Tunnel-Strom konstant ist. Die hierfür notwendige Verschiebung ist ein Maß für die Höhe der Probenoberfläche (genauer: für die Zustandsdichte der Elektronen).

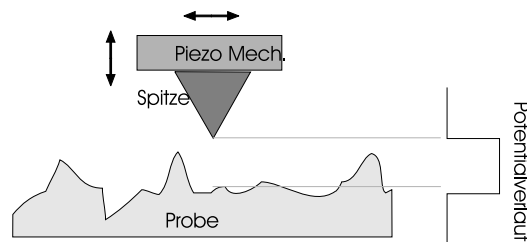


Abbildung 4.12: Raster-Tunnel-Mikroskop.

Ein STM hat atomare Auflösung. Das erscheint zunächst unglaublich, da die Spitze makroskopische Dimensionen hat. Der Grund ist, dass wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnel-Stromes vom Abstand das „unterste Atom“ der Spitze den dominanten Beitrag zum Strom liefert (siehe Abbildung (4.13)).

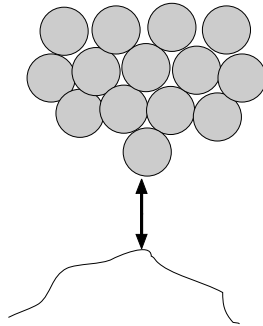


Abbildung 4.13: Spitze des Raster-Tunnel-Mikroskops.

4.8.3 Niedrige Potential-Barriere ($E > V_0 > 0$) oder Potential-Mulde ($E > 0 > V_0$)

Wir betrachten nun die Fälle, in denen das Teilchen klassisch nicht an der Barriere reflektiert würde ($R = 0$; $T = 1$), also den in Abbildung (4.14) dargestellten Fall einer niedrigen Potential-Barriere, und den Fall einer Potential-Mulde. Quantenmechanisch wird die uns hier interessierende

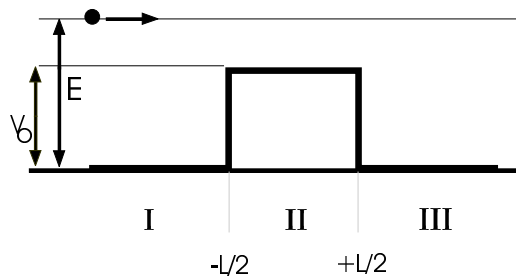


Abbildung 4.14: Energie größer als Potential-Barriere.

Situation ebenfalls durch die Gleichungen (4.54) und (4.55) beschrieben.

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

Wegen $E > V_0$ sind nun κ , ρ und $\tilde{\lambda}$ imaginär, und man drückt die Gleichungen besser über $|\kappa|$ und $|\rho|$ aus. Aus Gl. (4.54) und Gl. (4.55) wird wegen $\sinh^2(i|\kappa|) = -\sin^2|\kappa|$:

REFLEXIONS- UND TRANSMISSIONSKOEFFIZIENT ($E > \max\{0, V_0\}$)

$$T = \frac{4|\rho|^2}{(1 - |\rho|^2)^2 \sin^2(|\kappa|L) + 4|\rho|^2} \quad (4.56)$$

$$R = 1 - T$$

$$\text{mit } |\kappa| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}, \quad \text{und } |\rho| = \frac{|\kappa|}{k} = \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}. \quad (4.57)$$

Im Barrierenbereich ist die Lösung nun auch oszillierend:

$$\psi_{II} = B_1 e^{i|\kappa|x} + B_2 e^{-i|\kappa|x}$$

mit der de-Broglie Wellenlänge $|\tilde{\lambda}| = 2\pi/|\kappa|$. Quantenmechanisch kann auch der klassische Wert $T = 1$ (bzw. $R = 0$) erreicht werden. Das ist immer dann der Fall, wenn $\sin|\kappa L| = 0$, bzw. $|\kappa|L = n\pi$. Anschaulich bedeutet das, dass die Barrierenbreite ein halbzahliges Vielfaches der Wellenlänge $\tilde{\lambda}$ ist und die Welle in die Potentialbarriere „hineinpasst“. Wenn man die Ausbreitung eines Wellenpaketes untersucht, so findet man, dass das Teilchen in diesen Fällen besonders lange im Potentialbereich anzutreffen ist. Dieses Phänomen nennt man Streuresonanz. Es ist auch als *Ramsauer-Effekt* bekannt, nach dem 1921 von Ramsauer beobachteten Effekt, dass Elektronen bestimmter Energien in Edelgasen nicht absorbiert werden. In Abbildung (4.15) ist der Transmissionskoeffizient einmal als Funktion der reduzierten Energie ϵ und einmal als Funktion einer reduzierten Länge λ aufgetragen. Im letzteren Bild erkennt man das Resonanzphänomen.

Da obige Überlegungen auch für $V_0 < 0$ gelten, besagt die quantenmechanische Rechnung, dass es *auch an niedrigen Potentialtöpfen und Potentialmulden Reflektionen* gibt. Dies wäre klassisch keinesfalls möglich.

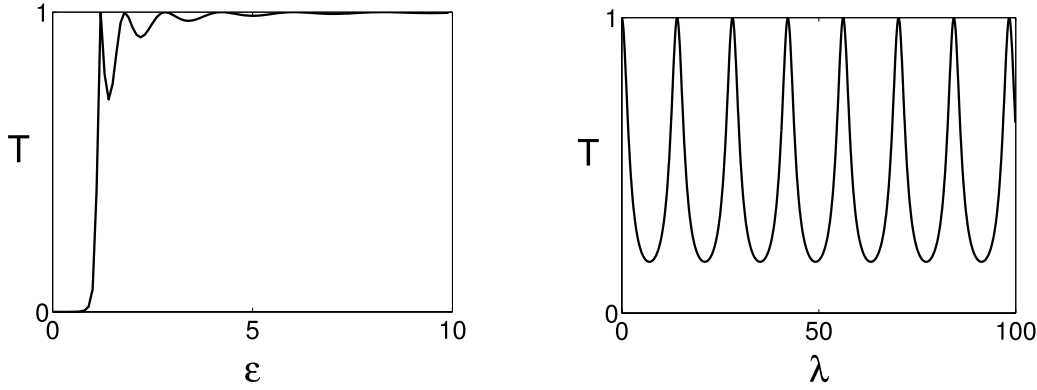


Abbildung 4.15: Transmissionskoeffizient als Funktion von $\epsilon := E/V_0$ für $\lambda := L/\frac{\hbar}{\sqrt{2m|V_0|}} = 7$ (links) und als Funktion von λ für $\epsilon = 1.05$ (rechts).

4.8.4 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2$ eines quantenmechanischen Teilchens errechnet sich aus den Gleichungen (4.50), unterschiedlich für die Gebiete I, II, und III.

- Im Gebiet I entstehen durch Reflexionen an der Potential-Barriere auch Wellen, die nach links laufen. Daraus resultiert eine Interferenz, die, wie in Abbildung (4.16) dargestellt, zu einer oszillierenden Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte führt.

$$|\psi(x)|^2 = 1 + |A|^2 + \underbrace{2 \operatorname{Re}(A^* e^{2ikx})}_{|A| \cos(2kx - \varphi)}$$

$$A = |A| \cdot e^{i\varphi}$$

$$R = |A|^2$$

$$|\psi(x)|^2 = 1 + R + 2\sqrt{R} \cos(2kx - \varphi)$$

4.8. Streuung an einer Potentialbarriere

- II) Im Gebiet II kommt es darauf an, ob $E < V_0$ oder $E > V_0$, d.h. ob κ reell oder imaginär ist. Wenn κ reell ist, so findet man ein exponentielles Abklingen. Wenn κ aber imaginär ist, so beobachtet man auch im Bereich der Potentialbarriere oszillierendes Verhalten.

$$|\psi(x)|^2 = |B_1|^2 e^{2\kappa x} + |B_2|^2 e^{-2\kappa x} + 2\text{Re}(B_1^* B_2)$$

- III) Im Gebiet III läuft die Welle nur nach rechts, es kann daher keine Interferenz geben. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist dort überall konstant.

$$\psi(x) = C e^{ikx} \Rightarrow |\psi(x)|^2 = |C|^2 = T = 1 - R.$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten sind in Abbildung (4.16) für die drei diskutierten Fälle aufgetragen.

Wir haben hier nur den eher unrealistischen Fall behandelt, dass die einlaufenden Teilchen in einem Impulseigenzustand präpariert werden und räumlich völlig unbestimmt sind. Der interessantere Fall ist sicherlich der, dass die einfallenden Teilchen als *Wellenpaket* präpariert werden. Die mathematische Behandlung ist dann wesentlich komplizierter, liefert aber dieselben Reflexions- und Transmissionskoeffizienten. Die Rechnung dazu findet man z.B. im Buch von Shankhar.

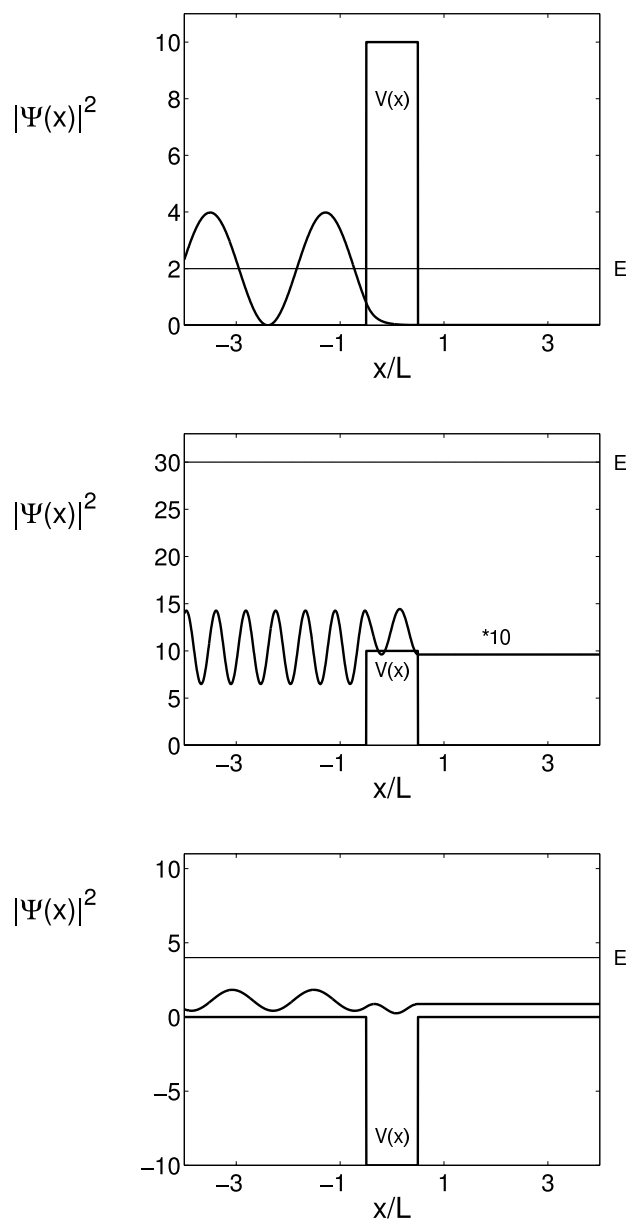


Abbildung 4.16: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $|\psi(x)|^2$ (nicht die Wellenfunktion $\psi(x)$ selber) beim Streuproblem für die drei diskutierten Fälle $V_0 > E > 0$ (oben), $E > V_0 > 0$ (Mitte) und $E > 0 > V_0$ (unten). In der mittleren Abbildung ist $10 \cdot |\psi(x)|^2$ aufgetragen.

4.9 Der Harmonische Oszillator

Zum harmonischen Oszillator gehört klassisch die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}x^2 \quad . \quad (4.58)$$

Damit wird z.B. näherungsweise die Bewegung von einzelnen Atomen in einem Festkörper beschrieben, hier in 1 Dimension. Wenn die Atome in der Gleichgewichtslage sind, so wirkt keine Kraft. Lenkt man ein Atom aus der Ruhelage um x aus, so wirkt auf das Atom eine rücktreibende Kraft $f(x)$. Diese Kraft kann man in eine Taylorreihe entwickeln

$$f(x) = f(0) - k \cdot x + \dots$$

In der Ruhelage verschwindet die angreifende Kraft ($f(0) = 0$) und der Kraft $-k \cdot x$ entspricht das Potential $\frac{k}{2}x^2$.

Die klassische Bewegungsgleichung $m \cdot \ddot{x} = -k \cdot x$ hat die Lösung

$$\begin{aligned} x(t) &= a \cos(\omega t) + b \sin(\omega t) \\ \text{mit} \quad \omega^2 &= \frac{k}{m} \end{aligned} \quad (4.59)$$

Die Hamiltonfunktion \mathcal{H} lässt sich somit auch schreiben als

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} x^2 \quad . \quad (4.60)$$

Der Übergang zur Quantenmechanik erfolgt mittels Ersetzen der dynamischen Variablen durch Operatoren. Der Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{\omega^2 m}{2} \hat{Q}^2 \quad . \quad (4.61)$$

Er ist nicht explizit zeitabhängig. Wir müssen daher nur die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

lösen. Eine einfache, elegante, *algebraische* Lösung dieses Eigenwertproblems geht auf *Dirac* zurück. Sie vermeidet das explizite Lösen einer Differentialgleichung. Einen völlig analogen Formalismus benutzt man in der Vielteilchenphysik und der Quantenfeldtheorie zur Beschreibung von Systemen mit vielen Teilchen.

4.9.1 Methode von Dirac

Der Hamilton-Operator lässt sich zu

$$\hat{H} = \frac{m\omega^2}{2} \left[\hat{Q}^2 + \left(\frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] .$$

umschreiben. Wir formen ihn weiter um. Wenn die Operatoren vertauschen würden, könnte die eckige Klammer als $(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega})(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega})$ geschrieben werden. Aufgrund der Vertauschungsrelationen erhalten wir für dieses Produkt jedoch

$$\left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \left(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) = \left[\hat{Q}^2 + \left(\frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] - \frac{i}{m\omega} [\hat{P}, \hat{Q}] = \left[\hat{Q}^2 + \left(\frac{\hat{P}}{m\omega} \right)^2 \right] - \frac{\hbar}{m\omega} \hat{1} .$$

Damit kann man den Hamilton-Operator folgendermaßen schreiben

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{m\omega^2}{2} \left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \left(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) + \frac{\hbar\omega}{2} \hat{1} \\ &= \hbar\omega \left\{ \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right) + \frac{1}{2} \hat{1} \right\} . \end{aligned}$$

Die Ausdrücke in Klammern nennen wir „Leiteroperatoren“ oder

ERZEUGUNGS- UND VERNICHTUNGSOPERATOREN

$$\begin{aligned} a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \\ a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{Q} + i\frac{\hat{P}}{m\omega} \right) . \end{aligned} \tag{4.62}$$

Die Namen werden später erläutert. Weil \hat{P} und \hat{Q} selbstadjungiert sind, sind diese Operatoren zueinander adjungiert:

$$(a)^\dagger = a^\dagger \quad \text{und} \quad (a^\dagger)^\dagger = a . \tag{4.63}$$

Wir definieren noch den sogenannten

4.9. Der Harmonische Oszillator

ANZAHL-OPERATOR \hat{N}

$$\hat{N} = a^\dagger a, \quad (4.64)$$

Es gilt $\hat{N}^\dagger = \hat{N}$. Damit wird der Hamilton-Operator formal sehr einfach:

HAMILTON-OPERATOR DES HARMONISCHEN OSZILLATORS

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \hat{\mathbb{1}} \right) = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{\mathbb{1}} \right). \quad (4.65)$$

Besonders wichtig sind die Vertauschungsrelationen von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left[\left(\hat{Q} + i \frac{\hat{P}}{m\omega} \right), \left(\hat{Q} - i \frac{\hat{P}}{m\omega} \right) \right] \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(\underbrace{[\hat{Q}, \hat{Q}]}_{=0} + \left(\frac{i}{m\omega} \right) \left(-\frac{i}{m\omega} \right) \underbrace{[\hat{P}, \hat{P}]}_{=0} - \frac{i}{m\omega} \underbrace{([\hat{Q}, \hat{P}] - [\hat{P}, \hat{Q}])}_{2[\hat{Q}, \hat{P}] = 2i\hbar \hat{\mathbb{1}}} \right) \\ &= \hat{\mathbb{1}} \end{aligned}$$

VERTAUSCHUNGSRELATIONEN VON ERZEUGUNGS- UND VERNICHTUNGSOPERATOREN

$$\begin{aligned} aa^\dagger - a^\dagger a &\equiv [a, a^\dagger] = \hat{\mathbb{1}} \Leftrightarrow aa^\dagger = \hat{N} + \hat{\mathbb{1}} \\ [a, a] &= 0 \\ [a^\dagger, a^\dagger] &= 0 \end{aligned} \quad (4.66)$$

Wir benennen die Eigenwerte und Eigenvektoren von \hat{N} mit n und $|n\rangle$. Wir werden bald sehen, dass n eine natürliche Zahl sein muss. Da sich die Operatoren $\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{\mathbb{1}} \right)$ und \hat{N} nur um ein Vielfaches des Einheits-

operators unterscheiden, haben sie **dieselben Eigenvektoren**:

$$\text{Wenn } \hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \quad \text{dann } \hat{H}|n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle.$$

Daher hat \hat{H} die Eigenwerte $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Weil die Operatoren hermitesch sind, sind die Eigenwerte reell. Wir müssen nun herausfinden, welche Eigenwerte n des Anzahloperators möglich sind. Dazu betrachten wir die Vertauschungsrelationen von \hat{N} mit a und a^\dagger

$$[\hat{N}, a^\dagger] = [a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger \underbrace{a a^\dagger}_{a^\dagger a + \hat{1}} - a^\dagger a^\dagger a \quad (4.67a)$$

$$= a^\dagger a^\dagger a + a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a = a^\dagger \quad (4.67b)$$

$$[\hat{N}, a] = [a^\dagger a, a] = a^\dagger a a - \underbrace{a a^\dagger}_{a^\dagger a + \hat{1}} a \quad (4.67c)$$

$$= a^\dagger a a - a^\dagger a a - a = -a \quad (4.67d)$$

Wir wenden die Vertauschungsrelation $[\hat{N}, a^\dagger] = a^\dagger$ auf einen Vektor $|n\rangle$ an und benutzen $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, a^\dagger] |n\rangle &= a^\dagger |n\rangle \\ \Leftrightarrow \hat{N} a^\dagger |n\rangle - a^\dagger n |n\rangle &= a^\dagger |n\rangle \\ \Leftrightarrow \hat{N} a^\dagger |n\rangle &= (n+1) a^\dagger |n\rangle \end{aligned} \quad (4.68)$$

Analog

$$\hat{N} a |n\rangle = (n-1) a |n\rangle \quad (4.69)$$

Wenn also $|n\rangle$ Eigenvektor von \hat{N} zum Eigenwert n ist, so ist

$a^\dagger |n\rangle$ Eigenvektor zum Eigenwert $(n+1)$

$a |n\rangle$ Eigenvektor zum Eigenwert $(n-1)$

Man nennt a^\dagger den *Erzeugungsoperator* und a den *Vernichtungsoperator* in Analogie zur **Quantenfeldtheorie**. Dort werden formal gleichartige Operatoren benutzt und **n steht für eine Teilchenzahl**, z.B. für die Zahl von Photonen einer Ausbreitungsrichtung $\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$ und Frequenz ω . Die Operatoren a^\dagger und a ändern dort die Teilchenzahl um 1.

4.9. Der Harmonische Oszillator

Bei einem eindimensionalen Potentialproblem sind die gebundenen Eigenzustände von \hat{H} nicht entartet (Kap. 4.6.3). Ungebundene Zustände gibt es beim harmonischen Oszillator wegen des unbeschränkten Potentials nicht. Der Vektor $a|n\rangle$ muss somit zu $|n-1\rangle$ proportional sein:

$$a|n\rangle = c \cdot |n-1\rangle \quad . \quad (4.70)$$

Das Adjungierte dieser Gleichung lautet

$$\langle n|a^\dagger = \langle n-1|c^* \quad . \quad (4.71)$$

Nach links angewandt wirkt der Erzeugungsoperator daher wie ein Vernichtungsoperator (und analog der Vernichtungsoperator wie ein Erzeugungsoperator (s.u.)) !

Wir berechnen nun den Proportionalitätsfaktor. Die Eigenvektoren $|n\rangle$ sollen normiert sein. Zum einen gilt

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n|\underbrace{\hat{N}|n\rangle}_{n|n\rangle} = n \underbrace{\langle n|n\rangle}_{=1} = n \quad .$$

Zum anderen können wir beim Produkt $a^\dagger a$ den Faktor a^\dagger nach links und den zweiten Faktor a nach rechts anwenden:

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = c^* c \langle n-1|n-1\rangle = |c|^2 \quad .$$

Daher muss der Normierungsfaktor $|c|^2 = n$ erfüllen. Wir wählen $c = \sqrt{n}$. Daraus folgt

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (4.72)$$

Insbesondere⁵ gilt $a|0\rangle = 0$. Analoge Überlegungen für $a^\dagger|n\rangle$

$$\begin{aligned} a^\dagger|n\rangle &= c' |n+1\rangle \\ \langle n|aa^\dagger|n\rangle &= c'^* c' \langle n+1|n+1\rangle = |c'|^2 \\ \langle n|aa^\dagger|n\rangle &= \langle n|(\hat{N} + \hat{\mathbb{I}})|n\rangle = n+1 \stackrel{!}{=} |c'|^2 \end{aligned}$$

⁵Man beachte, dass in der hier verwendeten allgemein üblichen Notation „ $|0\rangle$ “ für den Zustand mit $n=0$ steht und nicht für den Nullvektor des Hilbertraums. Letzterer wird nicht explizit als Vektor, sondern als „0“ geschrieben, z.B. $|1\rangle - |1\rangle = 0$.

liefern

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (4.73)$$

Die adjungierten Versionen von (4.72) und (4.73) zeigen, wie man a und a^\dagger nach links anwendet:

$$\begin{aligned} \langle n| a^\dagger &= \langle n-1| \sqrt{n} \\ \langle n| a &= \langle n+1| \sqrt{n+1} . \end{aligned}$$

Wir können nun mit einem beliebigen Eigenzustand $|n\rangle$ beginnen und den Operator a wiederholt anwenden

$$\begin{aligned} a |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle \\ a a |n\rangle &= \sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle \\ a^m |n\rangle &= \sqrt{n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdots (n-m+1)} |n-m\rangle \end{aligned} \quad (4.74)$$

So erhalten wir die Eigenzustände $|n-m\rangle$ zu immer kleiner werdenden Eigenwerten $(n-m)$ von \hat{N} , wobei m die Anzahl von angewandten Operatoren a zählt. Das bedeutet, dass im Prinzip negative Eigenwerte erzeugt werden könnten. Es gilt aber für jeden Eigenzustand $|n'\rangle$

$$n' = \langle n' | \hat{N} | n' \rangle = \underbrace{\langle n' | a^\dagger}_{\langle \psi |} \underbrace{a | n' \rangle}_{| \psi \rangle} = ||\psi||^2 \geq 0 .$$

Daher muss die Folge in Gl. (4.74) abbrechen. Dies geschieht genau dann, wenn n positiv ganzzahlig ist, weil dann $a |0\rangle = 0$ auftritt. Wir erhalten: **Die Eigenwerte des Anzahloperators \hat{N} sind die natürlichen Zahlen \mathbb{N}_0 .** Weil die Eigenwerte von \hat{H} nicht entartet sind, sind die Eigenzustände $|n\rangle$ orthonormal.

EIGENWERTE UND EIGENVEKTOREN DES ANZAHL-OPERATORS

$$\begin{aligned} \hat{N} |n\rangle &= n |n\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N}_0 \quad (\text{d.h. } n = 0, 1, 2, 3 \dots) \quad , \\ \langle n | m \rangle &= \delta_{n,m} , \quad \sum_{n=0,1,2,\dots} |n\rangle \langle n| = \hat{1} . \end{aligned} \quad (4.75)$$

4.9. Der Harmonische Oszillator

Die Eigenvektoren von \hat{H} sind dieselben wie von \hat{N} .
Aus $\hat{H} = \hbar\omega (\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{\mathbb{I}})$ ergeben sich die

EIGENENERGIEN DES HARMONISCHEN OSZILLATORS

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (4.76)$$

- $n \in \mathbb{N}_0$ (d.h. $n = 0, 1, 2, 3, \dots$)
- Die Eigenenergien des Harmonischen Oszillators sind in Einheiten von $\hbar\omega$ quantisiert. Sie wachsen mit n linear an.
- Im Grundzustand „ $|0\rangle$ “ hat das Teilchen die *Nullpunktsenergie* $\frac{\hbar\omega}{2}$.
- Ort und Impuls sind auch im Grundzustand unscharf, wie schon aus der Unschärferelation folgt.

4.9.2 Eigenzustände und Erwartungswerte

Wir wissen nun, dass der n -te angeregte Zustand aus dem Grundzustand $|0\rangle$ durch n -faches Anwenden von a^\dagger erzeugt werden kann. Es gilt

$$\begin{aligned} |n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n}} a^\dagger |n-1\rangle \\ &\dots \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n-1}} \dots \frac{1}{\sqrt{1}} (a^\dagger)^n |0\rangle \end{aligned}$$

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (4.77)$$

Wir wollen nun den Erwartungswert der Auslenkung $\langle n|\hat{Q}|n\rangle$, und des Impulses $\langle n|\hat{P}|n\rangle$ sowie die Varianzen im Eigenzustand $|n\rangle$ berechnen. Wir

können die Rechnungen *algebraisch* mit Hilfe der Operatoren a und a^\dagger durchführen, ohne z.B. \hat{P} als Differentialoperator schreiben zu müssen. Dazu drücken wir \hat{Q} und \hat{P} wieder durch a und a^\dagger aus. Mit Gl. (4.62) gilt

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{1}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{2}} (a^\dagger + a) =: \frac{x_0}{\sqrt{2}} (a^\dagger + a) \quad (4.78)$$

$$\hat{P} = i\sqrt{m\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{2}} (a^\dagger - a) =: i \frac{p_0}{\sqrt{2}} (a^\dagger - a) \quad (4.79)$$

Hier haben wir auch eine für den harmonischen Oszillator charakteristische Längenskala x_0 und eine Impulsskala p_0 definiert. (Der Faktor $\sqrt{2}$ ist Konvention.) Sowohl \hat{Q} als auch \hat{P} sind hermitesch.

Einsetzen in die Erwartungswerte der Auslenkung und des Impulses liefert mit $\langle n | (a + a^\dagger) | n \rangle = \langle n | a | n \rangle + \langle n | a^\dagger | n \rangle$

$$\begin{aligned} \langle n | \hat{Q} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\underbrace{\langle n | a | n \rangle}_{\substack{\sqrt{n}|n-1\rangle \\ \perp=0}} + \underbrace{\langle n | a^\dagger | n \rangle}_{\substack{\sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \perp=0}} \right) = 0 \\ \langle n | \hat{P} | n \rangle &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \left(\underbrace{\langle n | a | n \rangle}_{\substack{\sqrt{n}|n-1\rangle \\ \perp=0}} - \underbrace{\langle n | a^\dagger | n \rangle}_{\substack{\sqrt{n+1}|n+1\rangle \\ \perp=0}} \right) = 0 \end{aligned}$$

In einem *Eigenzustand* von \hat{H} sind die Erwartungswerte somit Null.⁶ Für eine *Linearkombination* von Eigenzuständen sind die Erwartungswerte aber i.a. nicht Null (s.a. Übungen).

⁶Dies gilt auch für alle anderen Potentiale, die wie der harmonische Oszillator spiegelsymmetrisch sind, $V(x) = V(-x)$. Dann sind die Eigenfunktionen symmetrisch oder antisymmetrisch: $\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_n(x)|^2$ ist symmetrisch. Es folgt $\langle \psi_n | \hat{Q} | \psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\psi_n(x)|^2 = 0$. Für gebundene Eigenzustände gilt auch immer $\langle \psi_n | \hat{P} | \psi_n \rangle = 0$ (Kap. 4.1.1).

4.9. Der Harmonische Oszillator

Nun berechnen wir den Erwartungswert von \hat{Q}^2 im Zustand $|n\rangle$.

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{Q}^2|n\rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|\left(a + a^\dagger\right)^2|n\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|\left(a^2 + (a^\dagger)^2 + a^\dagger a + a a^\dagger\right)|n\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\langle n|a^2|n\rangle + \langle n|(a^\dagger)^2|n\rangle + \langle n|a^\dagger a|n\rangle + \langle n|a a^\dagger|n\rangle\right)\end{aligned}$$

Die ersten drei Erwartungswerte lassen sich mit Gl. (4.72) und Gl. (4.73) leicht berechnen

$$\begin{aligned}\langle n|a^2|n\rangle &\sim \langle n|n-2\rangle = 0 \\ \langle n|(a^\dagger)^2|n\rangle &\sim \langle n|n+2\rangle = 0 \\ \langle n|a^\dagger a|n\rangle &= \langle n|\hat{N}|n\rangle = n \langle n|n\rangle = n.\end{aligned}\tag{4.80}$$

Einen Ausdruck wie $\langle n|a a^\dagger|n\rangle$ kann man auf unterschiedliche Arten berechnen:

(i) Mit Hilfe der Vertauschungsrelation (4.66)

$$a a^\dagger = \hat{N} + \hat{\mathbb{1}} \Rightarrow \langle n|a a^\dagger|n\rangle = \langle n|(\hat{N} + \hat{\mathbb{1}})|n\rangle = n + 1.$$

(ii) Durch Anwenden beider Operatoren nach rechts:

$$\langle n|a a^\dagger|n\rangle = \langle n|a(\sqrt{n+1}|n+1\rangle) = \langle n|\sqrt{n+1}\sqrt{n+1}|n\rangle = n + 1.$$

(iii) Durch Anwenden des linken Operators im Produkt aa^\dagger nach links und des rechten nach rechts:

$$\langle n|a a^\dagger|n\rangle = (\langle n|\sqrt{n+1}) (\sqrt{n+1}|n+1\rangle) = n + 1.$$

Zusammen mit $\langle n|\hat{Q}|n\rangle = 0$ erhalten wir die

Unschärfe $\langle(\Delta\hat{Q})^2\rangle \equiv \langle\hat{Q}^2\rangle - (\langle\hat{Q}\rangle)^2$ im Eigenzustand $|n\rangle$:

$$\langle n|(\Delta\hat{Q})^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1) = \frac{x_0^2}{2} (2n + 1).$$

Speziell für den Grundzustand ($n = 0$) ist

$$\langle 0|(\Delta\hat{Q})^2|0\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{x_0^2}{2}.\tag{4.81}$$

Analoge Überlegungen für den Impuls liefern

$$\begin{aligned}
 \hat{P}^2 &= -\frac{m\omega\hbar}{2} (a - a^\dagger)(a - a^\dagger) \\
 &= -\frac{m\omega\hbar}{2} (a^2 + (a^\dagger)^2 - a^\dagger a - aa^\dagger) \\
 \langle n | (\Delta \hat{P})^2 | n \rangle &= \frac{m\omega\hbar}{2} (\langle n | a^\dagger a | n \rangle + \langle n | a a^\dagger | n \rangle) \\
 &= \frac{m\omega\hbar}{2} (2n + 1) = \frac{p_0^2}{2} (2n + 1) .
 \end{aligned}$$

Für den Grundzustand ist die Unschärfe im Impuls

$$\langle 0 | (\Delta \hat{P})^2 | 0 \rangle = \frac{m\omega\hbar}{2} = \frac{p_0^2}{2} .$$

Zusammenfassend:

$$\begin{aligned}
 \langle n | \hat{Q} | n \rangle &= 0 \\
 \langle n | \hat{P} | n \rangle &= 0 \\
 \langle n | (\Delta \hat{Q})^2 | n \rangle &= \frac{x_0^2}{2} (2n + 1) \\
 \langle n | (\Delta \hat{P})^2 | n \rangle &= \frac{p_0^2}{2} (2n + 1) ,
 \end{aligned} \tag{4.82}$$

Für die *Orts-Impuls-Unschärfe* beim harmonischen Oszillator erhalten wir

$$\langle n | (\Delta \hat{Q})(\Delta \hat{P}) | n \rangle = x_0 p_0 (n + \frac{1}{2}) = \frac{\hbar}{2} (2n + 1) . \tag{4.83}$$

Im Grundzustand des harmonischen Oszillators nimmt die Orts-Impuls-Unschärfe somit ihren minimal möglichen Wert $\frac{\hbar}{2}$ an !

4.9.3 Grundzustand in der Ortsdarstellung

Wir haben bisher die Eigenzustände $|n\rangle$ von \hat{H} nur abstrakt ausgedrückt. Die Wellenfunktion, d.h. die Koeffizienten von $|n\rangle$ in der Ortsdarstellung, sind

$$\langle x|n\rangle =: \psi_n(x) \quad . \quad (4.84)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das quantenmechanische Teilchen am Ort x anzutreffen, wenn es sich im Eigenzustand $|n\rangle$ befindet.

Die Grundzustandswellenfunktion $\psi_0(x)$ kann mit Hilfe von $a|0\rangle = 0$ berechnet werden. Wir multiplizieren diese Gleichung von links mit $\langle x|$, d.h. wir betrachten sie im Ortsraum:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle x|a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\langle x|\hat{Q}|0\rangle + \frac{i}{m\omega} \langle x|\hat{P}|0\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x \psi_0(x) + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx} \psi_0(x) \right) \\ \Rightarrow \frac{d\psi_0(x)}{dx} &= -\frac{x}{x_0^2} \psi_0(x) . \end{aligned}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist die

GRUNDZUSTANDSWELLENFUNKTION DES HARMONISCHEN OSZILLATORS

$\psi_0(x) = (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \quad (4.85)$

Dies ist eine normierte Gaußsche Funktion mit $\sigma = x_0$.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall $(x, x + dx)$ anzutreffen, ist quantenmechanisch

$$dP(x) = |\psi_0(x)|^2 dx \sim e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} dx .$$

Vergleich: Beim klassischen harmonischen Oszillator ist die Wahrscheinlichkeit proportional zur Verweildauer Δt des Teilchens im betrachteten Intervall

$$P(x' \in (x, x + \Delta x)) \sim \Delta t = \frac{\Delta x}{|v(x)|} .$$

Bei einer klassischen Oszillatorbewegung mit Amplitude A gilt

$$\begin{aligned} x(t) &= A \cdot \cos(\omega t) \\ |v(x)| = |\dot{x}| &= |\omega \cdot A| \cdot |\sin(\omega t)| = |\omega A| \sqrt{1 - \cos^2(\omega t)} \\ &= \omega A \sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2} \quad . \end{aligned}$$

Nach der Normierung auf 1 erhalten wir

$$dP(x' \in (x, x + dx)) = \frac{1}{\omega A} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2}} dx$$

Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist vollständig durch die maximale Auslenkung A festgelegt. Diese Größe kommt in der quantenmechanischen Beschreibung nicht vor. Um beide Verteilungsfunktionen miteinander vergleichen zu können, wählen wir die Parameter so, dass die Energien gleich sind, nämlich

$$\frac{\omega^2 m}{2} A^2 = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) .$$

Es folgt $A^2 = \frac{\hbar}{m\omega} (2n + 1) = x_0^2 (2n + 1)$. Dann sind auch die Varianzen $(\Delta Q)^2$ klassisch und quantenmechanisch gleich! Bei $n = 0$ ist daher $A = x_0$.

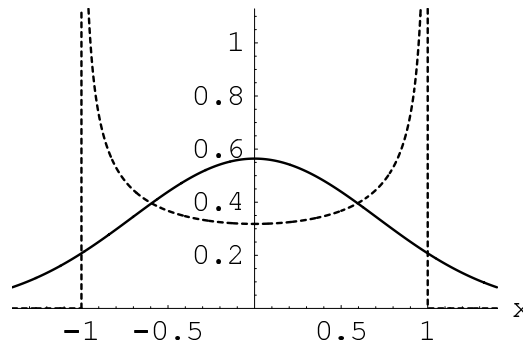


Abbildung 4.17: Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_0(x)|^2$ im Grundzustand des harmonischen Oszillators mit derjenigen eines klassischen Pendels. Gestrichelte Linie: klassisches Ergebnis. Durchgezogene Linie: quantenmechanisches Ergebnis. Die Auslenkung x ist in Einheiten von x_0 angegeben.

In Abbildung (4.17) sind die klassische und (für den Grundzustand $n=0$) die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte wiedergegeben. Sie unterscheiden sich drastisch.

4.9.4 Angeregte Zustände in der Ortsdarstellung

Der n-te angeregte Zustand kann durch n-faches Anwenden des Erzeugungsoperators aus dem Grundzustand erzeugt werden. Das wollen wir ausnutzen, um die angeregten Zustände in der Ortsdarstellung zu bestimmen

$$\begin{aligned}
 \psi_n(x) &:= \langle x|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x|(a^\dagger)^n|0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \langle x|\left(\hat{Q} - i\frac{\hat{P}}{m\omega}\right)^n|0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{n}{2}} \left(x - \underbrace{\frac{\hbar}{m\omega}}_{x_0^2} \frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} x_0^{-n} \left(x - x_0^2 \frac{d}{dx}\right)^n \psi_0(x) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \left(\frac{x}{x_0} - \frac{d}{d(\frac{x}{x_0})}\right)^n \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-\frac{(x/x_0)^2}{2}} \\
 (\text{mit: } z = \frac{x}{x_0}) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} \left[\left(z - \frac{d}{dz}\right)^n e^{-\frac{z^2}{2}}\right]_{z=\frac{x}{x_0}}
 \end{aligned}$$

Die in der letzten Klammer auftretenden Funktionen bezeichnet man als Hermite-Polynome.

DIE ANGEREGTEN ZUSTÄNDE IN DER ORTSDARSTELLUNG	
$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} 2^{-\frac{n}{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} \left[e^{-\frac{z^2}{2}} h_n(z)\right]_{z=\frac{x}{x_0}}$	(4.86)
$h_n(z) : \text{ Hermite-Polynom n-ten Grades}$	

- $h_n(z)$: reelles Polynom der Ordnung n in z
- $h_n(z)$ hat gerade oder ungerade Parität: $h_n(-z) = (-1)^n h_n(z)$

Beispiele:

$$\psi_1(x) \sim \left(z - \frac{d}{dz}\right)e^{-\frac{z^2}{2}} = ze^{-\frac{z^2}{2}} + \left(\frac{2z}{2}\right)e^{-\frac{z^2}{2}} = \underbrace{2z}_{h_1(z)}e^{-\frac{z^2}{2}} = \frac{2}{x_0} x e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

$$\begin{aligned}\psi_2(x) &\sim \left(z - \frac{d}{dz}\right)^2 e^{-\frac{z^2}{2}} = \left(z - \frac{d}{dz}\right) 2ze^{-\frac{z^2}{2}} = 2\left(z^2 e^{-\frac{z^2}{2}} - \frac{d}{dz}(ze^{-\frac{z^2}{2}})\right) \\ &= 2(z^2 - 1 + z^2)e^{-\frac{z^2}{2}} \\ &= \underbrace{2(2z^2 - 1)}_{h_2(z)} e^{-\frac{z^2}{2}}\end{aligned}$$

Die Wellenfunktion $\psi_1(x)$ ist wie erwartet antisymmetrisch und $\psi_2(x)$ ist wieder symmetrisch in x . Die Wellenfunktionen zu $n = 0, 1$ und 2 sind in Abb. (4.18) dargestellt.

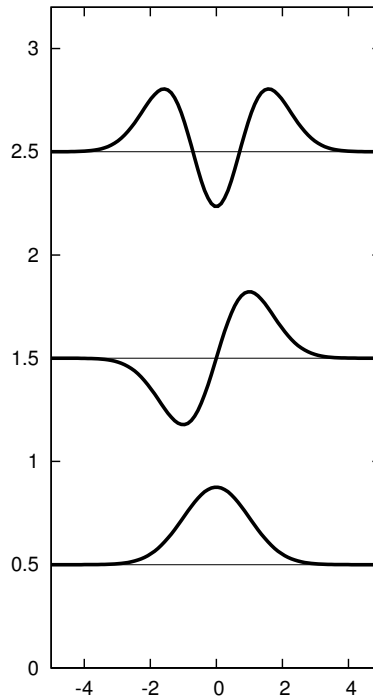


Abbildung 4.18: Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ der ersten drei Eigenzustände ($n = 0, 1, 2$) des harmonischen Oszillators. (Horizontal: Auslenkung in Einheiten von x_0 . Vertikal: Wellenfunktion (willkürliche Einheit), sowie Energie in Einheiten von $\hbar\omega$.)

4.9. Der Harmonische Oszillator

Die Eigenvektoren $|n\rangle$ des hermiteschen Operators \hat{H} sind vollständig, und zueinander orthonormal. Daraus folgt eine entsprechende Orthogonalität der Hermite-Polynome

$$\begin{aligned}\langle n|m\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{n,m} \Leftrightarrow \\ &\int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} h_n(z) h_m(z) dz = \delta_{n,m} n! \sqrt{\pi} 2^n .\end{aligned}$$

Die *Wahrscheinlichkeitsdichte* $|\psi_n(x)|^2$ (nicht die Wellenfunktion) einiger Zustände ist in Abbildung (4.19) dargestellt und mit dem Ergebnis der klassischen Mechanik verglichen.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Zustand $|n\rangle$ hat n Nullstellen. Der Abstand der Nullstellen ist ungefähr $\Delta_{N.S.} \approx 2A/(n+1) \approx x_0 \sqrt{8/n}$ für $n \geq 2$. Qualitativ nähert sich das quantenmechanische Ergebnis für $n \rightarrow \infty$ dem klassischen Ergebnis an. Es bleiben aber deutliche Unterschiede:

- n Nullstellen
- die Maxima sind doppelt so hoch wie die Amplitude im klassischen Ergebnis.

Experimentell haben wir aber immer eine endliche Auflösung Δx . Die experimentelle Wahrscheinlichkeitsdichte ist daher

$$\tilde{\rho}(x) = \frac{\int_{x-\Delta x/2}^{x+\Delta x/2} \rho(x) dx}{\Delta x}$$

Für makroskopische schwingende Teilchen ist x_0 sehr klein ($x_0 \approx 10^{-16}m$ für $m=1g$ und $\omega=1/sec$) und bei makroskopischer Amplitude entsprechend die Quantenzahl n sehr groß. Dann ist der Abstand der Nullstellen sehr viel kleiner als die experimentelle Auflösung und die Kurven stimmen auch quantitativ überein.

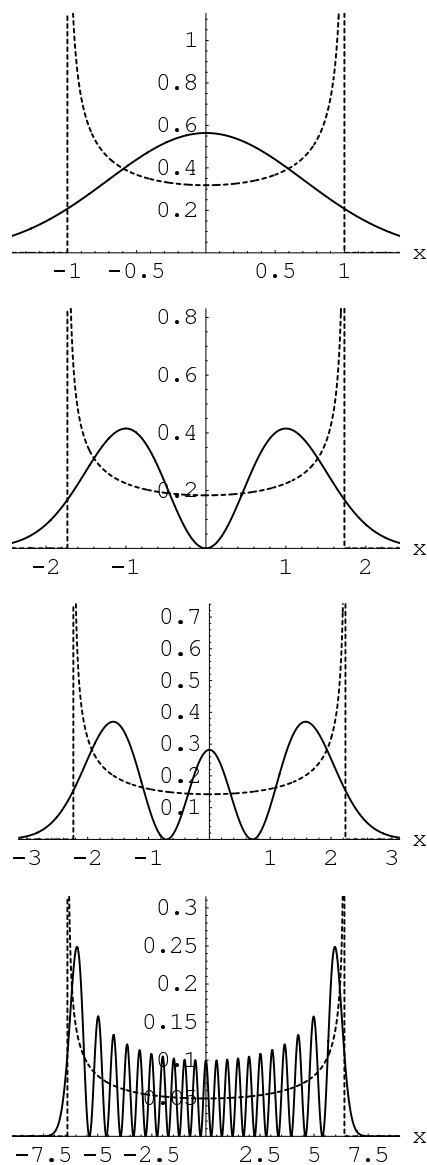


Abbildung 4.19: Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi_n(x)|^2$ des harmonischen Oszillators (nicht der Wellenfunktion selber) mit dem klassischen Oszillator (gestrichelte Linie). Durchgezogene Linien: quantenmechanisches Ergebnis für $n = 0$, $n = 1$, $n = 2$ und $n = 20$ (von oben nach unten). Die Auslenkung x ist wieder in Einheiten von x_0 angegeben.

4.9.5 Dynamik des harmonischen Oszillators

Wir wollen hier die Zeitentwicklung der Wellenfunktion im Potential des harmonischen Oszillators untersuchen. Zur Zeit $t = 0$ sei der Zustand $|\Phi_0\rangle$. Zu einem späteren Zeitpunkt $t > 0$ ist er

$$|\Phi(t)\rangle = e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}} |\Phi_0\rangle \quad , \quad (4.87)$$

da der Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators nicht explizit von der Zeit abhängt. Wir entwickeln den Anfangszustand $|\Phi_0\rangle$ nach den Eigenzuständen des harmonischen Oszillators

$$|\Phi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (4.88)$$

$$c_n = \langle n|\Phi_0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle n|x\rangle \langle x|\Phi_0\rangle dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Phi_0(x) dx \quad . \quad (4.89)$$

In 1 Dimension können alle Koeffizienten c_n reell gewählt werden, wie auch die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$. Einsetzen in Gl. (4.87) liefert für den Zustand

$$\begin{aligned} |\Phi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}} |n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i\frac{t}{\hbar}\hbar\omega(\hat{N}+\frac{1}{2})} |n\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i\omega t(n+\frac{1}{2})} |n\rangle \end{aligned} \quad (4.90)$$

und für die Wellenfunktion, mit Abspaltung eines irrelevanten globalen Phasenfaktors:

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) \equiv \langle x|\Phi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-i\omega t(n+\frac{1}{2})} \\ &= e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-i\omega t n} \quad . \end{aligned} \quad (4.91)$$

Die Wellenfunktion zur Zeit t besteht somit aus einer Summe von Schwingungen mit Frequenzen $(n + \frac{1}{2})\omega$. Weil alle diese Frequenzen ganzzahlige

Vielfache von ω sind, ist die gesamte Wellenfunktion periodisch in der Zeit, mit der Periode $T = 2\pi/\omega$. Dies ist auch die Schwingungsdauer des klassischen Oszillators.

$$\Phi(x, t + T) = \underbrace{e^{-i\pi}}_{-1} e^{-i\omega t/2} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-i\omega t n} \underbrace{e^{-i2\pi n}}_1 \quad (4.92)$$

$$= -\Phi(x, t) \quad . \quad (4.93)$$

Der negative Vorfaktor hat keinen Einfluss auf Messgrößen.

Wir berechnen nun das zeitliche Verhalten von $\langle \hat{Q} \rangle$ im Zustand $|\Phi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} |n\rangle$, mit reellen Koeffizienten c_n . Aus dem Ehrenfestschen Theorem wissen wir schon, dass $\langle \hat{Q} \rangle$ die klassische Bewegungsgleichung für den harmonischen Oszillator erfüllt. Wir erwarten deshalb bei passenden Anfangsbedingungen eine Schwingung mit Frequenz ω .

$$\begin{aligned} \langle \Phi(t) | \hat{Q} | \Phi(t) \rangle &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \Phi(t) | a^\dagger + a | \Phi(t) \rangle \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left(\sum_{n,m} c_n c_m \langle n | e^{i(n+\frac{1}{2})\omega t} e^{-i(m+\frac{1}{2})\omega t} \sqrt{m+1} | m+1 \rangle + h.c. \right) \\ &\stackrel{n=m+1}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} \sum_m \sqrt{m+1} \left(c_{m+1} c_m e^{i\omega t} + h.c. \right) \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \sum_m \sqrt{m+1} \left(c_{m+1} c_m 2 \cos \omega t \right) . \end{aligned} \quad (4.94)$$

Hier steht "h.c." für das hermitesch Konjugierte des vorherigen Terms und wir haben ausgenutzt, dass $\langle \Phi | a^\dagger | \Phi \rangle$ der zu $\langle \Phi | a | \Phi \rangle$ hermitesch konjugierte Ausdruck ist.

Im Ergebnis sehen wir tatsächlich, dass der Erwartungswert des Ortsoperators in der Regel mit $\cos \omega t$ schwingt, allerdings nur, falls es im Anfangszustand $|\Phi_0\rangle$ Terme $c_{n+1}c_n \neq 0$ gibt. Ansonsten ist $\langle \hat{Q} \rangle$ z.B. in einem *Eigenzustand* $|n\rangle$ des Hamiltonoperators zeitunabhängig Null.

4.9.6 Kohärente Zustände

Ein besonderer Fall sind *kohärente Zustände*. Dort ist die **Wellenfunktion zu allen Zeiten gaußförmig wie im Grundzustand des harmonischen Oszillators, daher mit minimaler Unschärfe. Sie schwingt im Potential des harmonischen Oszillators als Ganzes (!) mit der Frequenz ω** . Ein solcher Zustand ist von allen Zuständen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators einem klassischen Teilchen am ähnlichsten. Verallgemeinerungen von kohärenten Zuständen sind in der Vielteilchen-Quantenmechanik und Quantenoptik sehr wichtig.

Formal ist ein kohärenter Zustand $|\lambda\rangle$ des eindimensionalen harmonischen Oszillators als rechtsseitiger Eigenzustand des (nicht-hermiteschen) Vernichtungsoperators a definiert:

$$a |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle , \quad (4.95)$$

wobei der Eigenwert λ eine beliebige komplexe Zahl ist. Real- und Imaginärteil von λ entsprechen den Erwartungswerten von \hat{Q} und \hat{P} im kohärenten Zustand (s.u.).

Die Zustände $|\lambda\rangle$ seien normiert. Im Folgenden sind einige wichtige Eigenschaften zusammengefasst.⁷

Man kann $|\lambda\rangle$ wie jeden Zustand des harmonischen Oszillators in der Basis $\{|n\rangle\}$ ausdrücken: $|\lambda\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle$. Durch Einsetzen in (4.95) erhält man eine Rekursionsgleichung, mit der Lösung

$$|\lambda\rangle = e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle . \quad (4.96)$$

Man beachte, dass es zum *Erzeugungsoperator* a^\dagger keinen rechtsseitigen Eigenzustand geben kann, weil nach Anwenden von a^\dagger auf einen beliebigen Zustand $\sum_{n=n_{min}}^{\infty} c'_n |n\rangle$ der Zustand $|n_{min}\rangle$ im Ergebnis nicht mehr vorkommt. Es gilt aber wegen (4.95) bei Anwendung nach links:

$$\langle \lambda | a^\dagger = \langle \lambda | \lambda^* . \quad (4.97)$$

⁷In der Quantenelektrodynamik werden kohärente Zustände völlig analog über den Vernichtungsoperator für Photonen definiert (s.u.) Dann entsprechen Real- und Imaginärteil von λ der Stärke des elektrischen bzw. des magnetischen Feldes.

Aus Gl. (4.96) folgt, dass die

$$\text{Wahrscheinlichkeiten } |\langle n|\lambda\rangle|^2 = e^{-|\lambda|^2} \frac{(|\lambda|^2)^n}{n!} \text{ Poisson-förmig}$$

verteilt sind. In einem kohärenten Zustand kommen somit *alle* Anregungen $|n\rangle$ vor. Die Erwartungswerte sind

$$\langle \lambda | \hat{N} | \lambda \rangle = \langle \lambda | a^\dagger a | \lambda \rangle = |\lambda|^2 \quad (4.98a)$$

$$\langle \lambda | (\Delta \hat{N})^2 | \lambda \rangle = |\lambda|^2 \quad (4.98b)$$

Die *relative Unschärfe* $\frac{\Delta \hat{N}}{\langle \hat{N} \rangle}$ der beitragenden Anregungen nimmt daher wie $\frac{1}{|\lambda|} = \frac{1}{\sqrt{\langle \hat{N} \rangle}}$ ab.

Entsprechend verhält sich die Unschärfe der Energie:

$$\langle \hat{H} \rangle = \hbar\omega \left(\langle \hat{N} \rangle + 1/2 \right) = \hbar\omega (|\lambda|^2 + 1/2), \text{ und } (\Delta \hat{H})^2 = (\hbar\omega)^2 |\lambda|^2, \text{ daher } \frac{\Delta \hat{H}}{\langle \hat{H} \rangle} = \frac{|\lambda|}{|\lambda|^2 + \frac{1}{2}}.$$

Die Erwartungswerte von \hat{Q} und \hat{P} in einem kohärenten Zustand lassen sich leicht berechnen ($x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$, $p_0 = \sqrt{m\omega\hbar}$):

$$\langle \lambda | \hat{Q} | \lambda \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \lambda | (a^\dagger + a) | \lambda \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} \lambda \quad (4.99)$$

$$\langle \lambda | \hat{P} | \lambda \rangle = i \frac{p_0}{\sqrt{2}} \langle \lambda | (a^\dagger - a) | \lambda \rangle = \frac{p_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Im} \lambda \quad (4.100)$$

Somit ist

$$\lambda = \frac{\langle \hat{Q} \rangle}{\sqrt{2}x_0} + i \frac{\langle \hat{P} \rangle}{\sqrt{2}p_0}.$$

Für die Unschärfen erhält man

$$\langle \lambda | (\Delta \hat{Q})^2 | \lambda \rangle = \frac{x_0^2}{2} \quad (4.101)$$

$$\langle \lambda | (\Delta \hat{P})^2 | \lambda \rangle = \frac{p_0^2}{2} \quad (4.102)$$

$$\langle \lambda | \Delta \hat{P} \Delta \hat{Q} | \lambda \rangle = \frac{\hbar}{2} \quad (4.103)$$

Die Unschärfen sind dieselben wie beim Grundzustand des harmonischen Oszillators! Insbesondere hat die die Orts-Impulsunschärfe ihren minimal

4.9. Der Harmonische Oszillator

möglichen Wert $\frac{\hbar}{2}$, unabhängig von λ . Dagegen können die Erwartungswerte $\langle \hat{Q} \rangle \sim \text{Re } \lambda$ und $\langle \hat{P} \rangle \sim \text{Im } \lambda$ beliebig groß werden. Die relativen Unschärfen $\Delta \hat{Q} / \langle \hat{Q} \rangle$ und $\Delta \hat{P} / \langle \hat{P} \rangle$ werden daher bei makroskopischen Dimensionen sehr klein, Ort und Impuls verhalten sich nahezu klassisch. Die Größe der Unschärfe legt nahe, dass die Wellenfunktion eines kohärenten Zustands ein Gaußpaket ist. In der Tat ist die Wellenfunktion

$$\langle x | \lambda \rangle = (\pi x_0^2)^{-\frac{1}{4}} \exp \left\{ -\frac{(x - \langle \hat{Q} \rangle)^2}{2x_0^2} + \frac{i}{\hbar} \langle \hat{P} \rangle x \right\} \quad (4.104)$$

ein um den Betrag $\langle \hat{Q} \rangle \sim \text{Re } \lambda$ verschobenes Gaußsches Paket (mit einem Impuls von $\langle \hat{P} \rangle \sim \text{Im } \lambda$), d.h. der verschobene Grundzustand des harmonischen Oszillators.

Dies kann man auch mit einer anderen Rechnung erkennen. Durch Einsetzen von (4.77), $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle$ in (4.96) erhalten wir

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle &= e^{-|\lambda|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} (a^\dagger)^n |n\rangle \\ &= e^{-|\lambda|^2/2} e^{\lambda a^\dagger} |0\rangle \\ &= e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a} |0\rangle \end{aligned} \quad (4.105)$$

Die letzte Zeile kann man mit Hilfe der Vertauschungsrelationen von a und a^\dagger zeigen. Der dort auf $|0\rangle$ wirkende Operator $e^{\lambda a^\dagger - \lambda^* a}$ ist unitär. Wenn λ reell ist, d.h. $\langle \hat{P} \rangle = 0$, dann wird der Exponent zu $\lambda(a^\dagger - a) \sim \hat{P}$ und wir erhalten

$$|\lambda\rangle = e^{-\frac{i\sqrt{2}}{p_0} \hat{P} \lambda} |0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P} \left(\frac{x_0}{\sqrt{2}} 2\lambda \right)} |0\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P} \langle \hat{Q} \rangle} |0\rangle \quad (4.106)$$

mit einem *Translationsoperator* der Gestalt $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P} x}$, der, wie wir in einem späteren Kapitel noch genauer sehen werden, einen Zustand um die Strecke x räumlich verschiebt.

Die **Zeitentwicklung** eines kohärenten Zustands $|\lambda(t=0)\rangle = |\lambda\rangle$ kann man direkt aus der Darstellung (4.96) berechnen:

$$\begin{aligned} |\lambda(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\lambda(0)\rangle = e^{-i(\hat{N} + \frac{1}{2})t} |\lambda\rangle = \dots = \\ &= e^{-i\frac{\omega}{2}t} |\lambda e^{-i\omega t}\rangle \end{aligned} \quad (4.107)$$

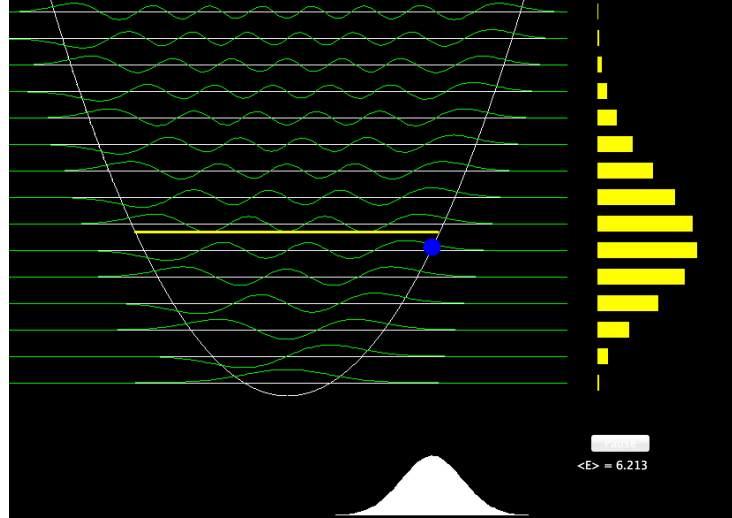


Abbildung 4.20: Kohärenter Zustand des harmonischen Oszillators. Momentaufnahme aus der Zeitentwicklung. Weiße Parabel: Potential $V(x)$. Dünne grüne Linien: Eigenenergien und Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. Gelbe Linie: Energie-Erwartungswert des kohärenten Zustands. Gelbes Histogramm: Beiträge der einzelnen Eigenmoden des harmonischen Oszillators. Weiße Gaußkurve: Wellenfunktion des kohärenten Zustands, kurz vor der maximalen Auslenkung. Blauer Punkt: Erwartungswert des Ortsoperators und momentane potentielle Energie. Die Gaußkurve der Wellenfunktion und der blaue Punkt schwingen wie bei einem klassischen Pendel. (Screenshot aus der Appletsammlung zum Buch „Quantum Mechanics“ von J.L. Basdevant und J. Dalibard, Springer 2005, <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/en/index.html>.)

Der Zustand bleibt kohärent. Es ändert sich mit der Zeit nur die Phase von λ und der Zustand schwingt somit *als Ganzes*, wie ein klassisches Teilchen. Wenn $\lambda(t=0)$ reell ist, dann ist der Anfangszustand ein verschobenes Gaußpaket (ohne Impuls), analog zu einem klassischen ausgelenkten Pendel und wir erhalten

$$\langle \hat{Q}(t) \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} \lambda(t) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \cos(\omega t) \lambda(0) \quad (4.108)$$

$$\langle \hat{P}(t) \rangle = i \frac{p_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Im} \lambda(t) = i \frac{p_0}{\sqrt{2}} 2 \sin(\omega t) \lambda(0) . \quad (4.109)$$

mit einer konstanten Breite (4.99) von $\Delta \hat{Q} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}$ (siehe Abbildung 4.20).

4.9. Der Harmonische Oszillator

Kohärente Zustände zu verschiedenen Eigenwerten λ sind nicht orthogonal:

$$|\langle \mu | \lambda \rangle|^2 = e^{-|\mu - \lambda|^2} . \quad (4.110)$$

Sie sind aber *vollständig*, im Sinne von

$$\frac{1}{\pi} \int d\text{Re}\lambda \, d\text{Im}\lambda \, |\lambda\rangle \langle \lambda| = \mathbb{1} . \quad (4.111)$$

Deswegen kann man kohärente Zustände als eine (überevollständige) Basis verwenden und beliebige andere Zustände des harmonischen Oszillators darin ausdrücken. Besonders wichtig wird dies in der Vielteilchen-Quantenmechanik (z.B. Quantenelektrodynamik) und der zugehörigen Pfadintegralformulierung.

Ausblick: In der Quantenoptik (Quantenelektrodynamik) muss wegen der Translationsinvarianz der Naturgesetze jede Fouriermode, d.h. jede Wellenzahl \vec{k} , einzeln behandelt werden. Man führt Erzeugungsoperatoren $a_{\vec{k},\vec{e}}^\dagger$ ein, die jeweils ein Photon mit Wellenzahl \vec{k} und Polarisationsrichtung \vec{e} erzeugen, und Basiszustände $|n_{\vec{k},\vec{e}}\rangle$ gemäß der Anzahl solcher Photonen. Aus dem elektrischen und magnetischen Feld werden Operatoren mit einer Struktur wie $a_{\vec{k},\vec{e}}^\dagger + a_{\vec{k},\vec{e}}$ und $a_{\vec{k},\vec{e}}^\dagger - a_{\vec{k},\vec{e}}$ analog zu Orts- und Impulsoperator beim harmonischen Oszillator (!). Das „kohärente Licht“ eines Lasers mit Impuls $\hbar\vec{k}$ und Polarisation \vec{e} entspricht in dieser Darstellung tatsächlich einem quantenmechanischen kohärenten Zustand. In diesem schwingen die Erwartungswerte des elektrischen bzw. magnetischen Feldes in Zeit und Raum cosinus- und sinus-förmig. Die Gesamt-Unschärfe ist analog zu (4.103) minimal und unabhängig von der Feldstärke. Die relative Unschärfe wird mit größerer Stärke der Felder immer kleiner. Auf diese Weise geht bei makroskopisch starken Feldern, d.h. großer mittlerer Photonenzahl $\langle n_{\vec{k},\vec{e}} \rangle$, aus der quantenmechanischen Beschreibung eine klassische Beschreibung mit festen Feldstärken hervor. Bei den sogenannten „squeezed states“ von Licht ist die Unschärfe des elektrischen Feldes kleiner und dafür die des magnetischen Feldes größer, oder umgekehrt, bei gleichbleibender Gesamtunschärfe.

Kapitel 5

Näherungsverfahren

Eine zentrale Aufgabe beim Lösen quantenmechanischer Probleme ist die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren hermitescher Operatoren, vor allem des Hamiltonoperators

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad . \quad (5.1)$$

Es ist allerdings nur in den wenigsten Fällen möglich, das Eigenwertproblem analytisch exakt zu lösen. Darüber hinaus verwendet man analytische und numerische Näherungsverfahren. Wir besprechen hier zunächst den Variationsansatz und die WKB-Näherung, und anschließend wichtige störungstheoretische Methoden. Auf dem Weg dorthin werden wir auch, zusätzlich zu dem bereits behandelten Schrödinger- und dem Heisenberg-Bild, das Wechselwirkungs-Bild (Dirac-Bild) kennenlernen.

5.1 Variationsansatz

Der Variationsansatz ist fast immer anwendbar. Er kann besonders hilfreich sein, um die *Grundzustandsenergie* eines Systems abzuschätzen, wenn die exakte Lösung nicht bekannt ist und wenn auch kein kleiner Störterm vorliegt. Die Idee des Variationsansatzes besteht darin, eine physikalisch motivierte „Testwellenfunktion“ mit freien Parametern zu formulieren. Die Parameter werden so bestimmt, dass die Testwellenfunktion die Eigenwertgleichung „so gut wie möglich erfüllt“. Dies ist wegen des folgenden Satzes besonders hilfreich:

5.1. Variationsansatz

SCHRANKEN FÜR DIE ENERGIE EINES BELIEBIGEN NORMIERBAREN ZUSTANDSVEKTORS $|\psi\rangle$

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \leq E_{\max} \quad . \quad (5.2)$$

(Wir haben hier auch den Fall zugelassen, dass der (von Variationsparametern abhängige) Zustand $|\psi\rangle$ zunächst nicht normiert ist und haben deswegen durch $\langle\psi|\psi\rangle$ dividiert.)

Der Erwartungswert der Energie in einem normierbaren Zustand liegt somit immer im Eigenwertspektrum von \hat{H} und ist insbesondere immer größer (oder gleich) als die wahre Grundzustandsenergie E_0 . Der Erwartungswert des Hamiltonoperators in einer Testwellenfunktion liefert daher immer eine *obere Schranke für die exakte Grundzustandsenergie* !

Zum **Beweis** gehen wir von einem beliebigen normierbaren Zustandsvektor $|\psi\rangle$ aus und entwickeln ihn nach den Eigenzuständen $|n\rangle$ von \hat{H}

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

Der Energie-Erwartungswert im Zustand $|\psi\rangle$ ist

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{n,n'} \langle\psi|n\rangle \overbrace{\langle n|\hat{H}|n'\rangle}^{E_n \delta_{n,n'}} \langle n'|\psi\rangle}{\sum_{n,n'} \underbrace{\langle\psi|n\rangle \langle n|n'\rangle}_{\delta_{n,n'}} \langle n'|\psi\rangle} = \frac{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 E_n}{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2} \\ &= \frac{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 (E_n - E_0 + E_0)}{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2} \\ &= \underbrace{\frac{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2}}_{\geq 0} + \underbrace{\frac{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 E_0}{\sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2}}_{E_0} \geq E_0 \end{aligned}$$

Daraus folgt das gesuchte Ergebnis $\tilde{E} \geq E_0$. Die Gleichheit $\tilde{E} = E_0$ liegt

dann und nur dann vor, wenn $|\psi\rangle = |0\rangle$, d.h. wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustandsvektor ist. Mit analogen Überlegungen zeigt man, dass $\tilde{E} \leq E_{\max}$.

Zusätzlich hilft, dass ein schlechter Testvektor immer noch eine relativ gute Energie liefern kann, denn eine Näherung mit Fehler $\mathcal{O}(\epsilon)$ für den Testvektor ergibt eine Näherung mit Fehler $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ für die Grundzustandsenergie:

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \mathcal{O}(\epsilon) \quad \Rightarrow \quad \tilde{E} = E_0 + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

Beweis:

Wir drücken den Testzustand $|\psi\rangle$ durch den Grundzustand $|0\rangle$ und den Korrekturvektor $|\Delta\rangle$ aus, der von der Ordnung $\mathcal{O}(\epsilon)$ sein soll: $|\psi\rangle = |0\rangle + |\Delta\rangle$.

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle 0| + \langle \Delta| \rangle \hat{H} (|0\rangle + |\Delta\rangle)}{(\langle 0| + \langle \Delta| \rangle) (|0\rangle + |\Delta\rangle)} \\ &= \frac{\langle 0|\hat{H}|0\rangle + \langle 0|\hat{H}|\Delta\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|0\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= \frac{E_0\langle 0|0\rangle + E_0\langle 0|\Delta\rangle + E_0\langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= \frac{E_0(\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle - \langle \Delta|\Delta\rangle) + \langle \Delta|\hat{H}|\Delta\rangle}{\langle 0|0\rangle + \langle 0|\Delta\rangle + \langle \Delta|0\rangle + \langle \Delta|\Delta\rangle} \\ &= E_0 + \frac{\overbrace{\langle \Delta|(\hat{H} - E_0)|\Delta\rangle}^{\mathcal{O}(\epsilon^2)}}{\underbrace{\langle \psi|\psi\rangle}_{\mathcal{O}(1)}} \end{aligned}$$

Für das Variationsverfahren wählt man eine geeignete Schar von Vektoren $|\psi(\lambda)\rangle$ als *Testvektoren*. Diese Wahl ist der Intuition bzw. Erfahrung überlassen. Die Vektoren $|\psi(\lambda)\rangle$ sollten sinnvoll, aber auch mathematisch einfach sein, d.h. die Erwartungswerte sollten berechenbar sein. Der beste Zustandsvektor innerhalb der gewählten Schar ist dann jener, der den Energie-Erwartungswert minimiert:

5.1. Variationsansatz

VARIATIONSVERFAHREN

$$\text{Minimiere} \quad E(\lambda) = \frac{\langle \psi(\lambda) | \hat{H} | \psi(\lambda) \rangle}{\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle} . \quad (5.3)$$

Also

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(\lambda) = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_{opt} \quad \Rightarrow \quad E^{opt} = E(\lambda_{opt})$$

Wenn die Zustände $|\psi(\lambda)\rangle$ normiert gewählt sind, ist der Nenner in Gl. (5.3) gleich Eins.

5.2 WKB-Näherung

Die WKB-Näherung ist eine sogenannte *semiklassische* Näherung, benannt nach ihren Erfindern Wentzel, Kramers und Brillouin (1926). Sie ist anwendbar, wenn ein Potential vorliegt, das im Ort nur langsam variiert.

Die stationäre Schrödingergleichung in 1 Dimension lautet

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

Wenn V konstant ist, $V(x) = V_0$, wird sie von $Ae^{\pm ipx}$ gelöst, und die allgemeine Lösung lautet dann

$$\psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} p x} + B e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \quad \text{mit} \quad \frac{p^2}{2m} = E - V_0 .$$

Diese Lösung hat (bei $E > V_0$) die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \hbar \frac{2\pi}{p}$.

Der WKB-Ansatz benutzt eine analoge exponentielle Form:

$$\psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} S(x)} . \quad (5.4)$$

Wenn man eine beliebige komplexe Funktion $S(x)$ zulässt, ist dieser Ansatz noch allgemeingültig. Durch Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung erhalten wir

$$S'(x) = 2m(E - V(x)) + i\hbar S''(x) \quad (5.5)$$

Wir entwickeln nun $S(x)$ nach Potenzen von \hbar (Motivation s.u.)

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \hbar^2 S_2(x) + \dots \quad (5.6)$$

Einsetzen in (5.5) und Ordnen nach Potenzen von \hbar ergibt

$$\begin{aligned} \hbar^0 \left[(S'_0(x))^2 - 2m(E - V(x)) \right] + \hbar^1 \left[-iS''_0(x) + 2S'_0(x)S'_1(x) \right] \\ + O(\hbar^2) = 0 . \end{aligned} \quad (5.7)$$

Weil \hbar ein freier Parameter der Schrödingergleichung ist, müssen die Ordnungen von \hbar einzeln verschwinden. Die WKB-Näherung verwendet die Schrödingergleichung bis zur ersten Ordnung von \hbar . Die nullte Ordnung lautet

$$(S'_0(x))^2 = 2m(E - V(x)) , \quad (5.8)$$

5.2. WKB-Näherung

mit der Lösung

$$S_0(x) = \pm \int^x \sqrt{2m(E - V(x'))} dx'. \quad (5.9)$$

In der ersten Ordnung bekommen wir

$$2i S_1'(x) = \frac{S_0''(x)}{S_0'(x)} = \frac{|S_0'(x)|'}{|S_0'(x)|} = \frac{d}{dx} \ln |S_0'(x)|, \quad (5.10)$$

somit

$$2i S_1(x) = \ln |S_0'(x)| + konst = \ln |\sqrt{2m(E - V(x'))}| + konst. \quad (5.11)$$

Mit der Abkürzung $p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}$ erhalten wir die

WKB-NÄHERUNG FÜR DIE WELLENFUNKTION BEI EINEM LANGSAM
VARIIERENDEN POTENTIAL

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{konst}{|p(x)|}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right) \quad (5.12)$$

mit $p(x) := \sqrt{2m(E - V(x))}$.

Der Exponent kommt von $S_0(x)$ und der Nenner von $S_1(x)$. Die untere Grenze des Integrals ist unwichtig; ihr Effekt verschwindet im Vorfaktor. Wenn $V(x)$ konstant ist, wird aus dem Integral das Produkt px und wir erhalten wieder Lösungen $e^{\pm \frac{i}{\hbar} px}$.

Eine Motivation für das Vernachlässigen höherer Ordnungen von \hbar ist, dass die quantenmechanische Wellenlänge $\lambda = \hbar \frac{2\pi}{p}$ bei $\hbar \rightarrow 0$ gegen Null geht, und somit das Potential $V(x)$ in Einheiten von λ immer konstanter wird, d.h. die Näherung wird besser. Die Näherung ist „semiklassisch“, z.B. in dem Sinn, dass bei $\hbar \rightarrow 0$ die Abstände diskreter quantenmechanischer Energien bei gebundenen Zuständen gegen Null gehen, d.h. die erlaubten Energien werden dann kontinuierlich wie im klassischen Fall.

Konkreter kann man zeigen, dass die WKB-Näherung dann gut ist, wenn die Änderung der potentiellen Energie über den Bereich einer Wellenlänge λ klein gegenüber der kinetischen Energie ist. Die Näherung wird aber zumindest an den Stellen x ungültig, an denen $|p(x)| = |E - V(x)| = 0$. Dies sind (Schrödingergleichung) die Wendepunkte $\psi''(x) = 0$ der Wellenfunktion.

Transmission durch eine Barriere.

Der Hauptnutzen der WKB-Näherung liegt in einem schnellen qualitativen Verständnis des Verhaltens der Wellenfunktion. Ein Beispiel ist das Tunneln durch eine ortsabhängige Tunnelbarriere. Wir betrachten ein Potential, dass von x_1 bis x_2 größer ist als die Energie E sein soll, berücksichtigen näherungsweise nur den nach rechts laufenden bzw. exponentiell abfallenden Teil der Wellenfunktion, und vernachlässigen den Vorfaktor der Wellenfunktion. Wir ignorieren auch, dass die WKB-Näherung zumindest an den Stellen x_1 und x_2 nicht gültig ist. Der Transmissionskoeffizient ist dann in dieser groben Näherung

$$T \approx \frac{|\psi(x_2)|^2}{|\psi(x_1)|^2} \approx \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m(E - V(x))} \right). \quad (5.13)$$

Bei konstantem Potential stimmt dies bis auf einen Vorfaktor mit dem früher berechneten exponentiellen Verhalten des Transmissionskoeffizienten überein.

5.3 Zeitunabhängige Störungstheorie

Ein approximatives Verfahren zur Lösung des Eigenwertproblems bietet die Störungstheorie. Um sie anwenden zu können, muss folgendes gelten:

1. Der Hamiltonoperator muss sich aufspalten lassen: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\tilde{H}}(\lambda)$, wobei die 'Störung' $\hat{\tilde{H}}$ meist von einem Parameter λ abhängt.
2. Die Eigenwertgleichung von \hat{H}_0 muss gelöst sein.

$$\hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad . \quad (5.14)$$

3. Die Störung muss „klein“ sein: „ $\hat{\tilde{H}} \ll \hat{H}_0$ “ (s.u.)

Bei vielen praktischen Problemen lässt sich \hat{H} in der Tat so zerlegen. Der einfachste Fall ist der, dass die Störung zu λ proportional ist:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad . \quad (5.15)$$

Diesen Fall werden wir im Folgenden betrachten. Wir werden die Eigenwertgleichung nach Potenzen von λ sortieren. Dieses Näherungsverfahren nennt man *Schrödingersche Störungsrechnung*.

5.3.1 Nicht entartete Störungstheorie

Wir behandeln zunächst den Fall, dass $E_n^{(0)}$ nicht entartet ist. Weiter nehmen wir an, dass die Eigenwerte und Eigenvektoren von \hat{H} nach λ entwickelt werden können

$$\begin{aligned} |\Phi_n\rangle &= |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (5.16)$$

Man beachte: der untere Index n nummeriert hier die Eigenwerte und Eigenvektoren. Der obere Index $(0), (1), (2), \dots$ gibt die Potenz von λ an, steht also für die

Ordnung der Entwicklung. Die Indizes in üblichen Notation $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ passen *nicht* zu dieser Notation.

Es gibt auch Fälle, die zu einem nichtanalytischen Verhalten führen, das sich nicht nach λ um $\lambda = 0$ entwickeln lässt, wie z.B. die Funktion $e^{-\frac{a}{\lambda}}$. Letztere taucht in der Quantenchromodynamik (QCD, Theorie der „starken Wechselwirkung“ zwischen Quarks) auf.

Die Eigenvektoren $|\Phi^{(0)}\rangle$ des ungestörten Problems sollen normiert sein. Einsetzen der Reihenentwicklung Gl. (5.16) in die Eigenwertgleichung $\hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$ liefert

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

Wir sortieren dies nach Potenzen von λ :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2 (\hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots = \\ E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda (E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle) \\ + \lambda^2 (E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle) + \dots \quad (5.17) \end{aligned}$$

Da die Taylorentwicklung für beliebige λ gelten soll, müssen die einzelnen Ordnungen individuell übereinstimmen (!):

$$\mathcal{O}(\lambda^0): \quad \hat{H}_0 |\Phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (5.18a)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^1): \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(1)}\rangle \quad (5.18b)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^2): \quad \hat{H}_1 |\Phi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_0 |\Phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)} |\Phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(0)} |\Phi_n^{(2)}\rangle \quad (5.18c)$$

Energiekorrektur erster Ordnung

Die Gleichung 0-ter Ordnung (5.18a) entspricht dem Eigenwertproblem des ungestörten Hamiltonoperators. Um die Energiekorrektur erster Ordnung zu erhalten, multiplizieren wir Gl. (5.18b) von links mit $\langle \Phi_n^{(0)} |$

$$\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} |} = E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_1$$

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist somit einfach der Erwartungswert des Störoperators im Eigenzustand $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ des ungestörten Systems: $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots$, mit

ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG	
$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} \hat{H}_1 \Phi_n^{(0)} \rangle .$	(5.19)

Das bedeutet auch, dass die Gesamtenergie bis zur ersten Ordnung durch den Erwartungswert des Gesamt-Hamiltonoperators im Eigenzustand $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ des *ungestörten* Systems gegeben ist !

$$E_n = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H} | \Phi_n^{(0)} \rangle + O(\lambda^2)$$

Vektorkorrektur erster Ordnung

Als nächstes soll die Korrektur für den Eigenvektor gefunden werden. Dazu multiplizieren wir Gl. (5.18b) von links mit $\langle \Phi_m^{(0)} |$ für $m \neq n$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(1)} \rangle}_{E_m^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle} &= E_n^{(0)} \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=0} \\
 \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle &= (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\
 \Rightarrow \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle &= \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

Aufgrund der Annahme, dass $E_n^{(0)}$ nicht entartet ist, verschwindet der Nenner nicht. Er könnte aber sehr klein sein (s.u.). Gl. (5.20) spezifiziert, bis auf $m = n$, alle Koeffizienten der Entwicklung des Vektors $|\Phi_n^{(1)}\rangle$ nach dem Basissystem $\{|\Phi_m^{(0)}\rangle\}$:

$$\begin{aligned}
 |\Phi_n^{(1)}\rangle &= \sum_m |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\
 &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \langle \Phi_m^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \\
 &= |\Phi_n^{(0)}\rangle \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5.21)
 \end{aligned}$$

Der Entwicklungskoeffizient $\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle$ ist durch Gl. (5.18b) nicht festgelegt. Wir zeigen nun, dass er zu *Null* gewählt werden kann. Um dies zu sehen, muss die Normierung des Vektors $|\Phi_n\rangle$ in der betrachteten Ordnung in λ berücksichtigt werden

$$\begin{aligned}
 |\Phi_n\rangle &= \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}{\left[\left(\langle \Phi_n^{(0)} | + \lambda \langle \Phi_n^{(1)} | + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \left(|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \right]^{1/2}} \\
 &= \frac{|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)}{\left[\underbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(0)} \rangle}_{=1} + \lambda \underbrace{\left(\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle + \langle \Phi_n^{(1)} | \Phi_n^{(0)} \rangle \right)}_{=: \kappa} + \mathcal{O}(\lambda^2) \right]^{1/2}} \\
 &= \left[1 - \frac{1}{2} \lambda \kappa + \mathcal{O}(\lambda^2) \right] \left(|\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \right) \\
 &\stackrel{!}{=} |\Phi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\Phi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)
 \end{aligned}$$

Von der zweiten zur dritten Zeile haben wir die Taylorentwicklung

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2)} = 1 - \frac{1}{2}x + \mathcal{O}(x^2)$$

benutzt. Durch die Normierung darf sich das Ergebnis für $|\Phi_n\rangle$ in der betrachteten Ordnung λ nicht ändern. Somit muss gelten

$$\kappa \equiv 2 \operatorname{Re} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle \stackrel{!}{=} 0 + \mathcal{O}(\lambda) .$$

Dies erreicht man am Einfachsten durch die Wahl $\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle = 0$. Der Korrekturvektor $|\Phi_n^{(1)}\rangle$ ist dann *orthogonal* zu $|\Phi_n^{(0)}\rangle$. Wir erhalten damit die

KORREKTUR ERSTER ORDNUNG DES EIGENVEKTORS	
$ \Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} \hat{H}_1 \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (5.22)$	(5.22)
$\langle \Phi_n^{(0)} \Phi_n^{(1)} \rangle = 0 \quad .$	(5.23)

Wir können nun auch quantifizieren, was „ $\hat{\tilde{H}}_1 \ll \hat{H}_0$ “ bedeutet. Damit Gl. (5.22) eine gute Näherung ist, muss gelten

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall m \neq n \quad (5.24)$$

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Wenn die Störung klein ist, genügt es häufig, den ersten nicht-verschwindenden Beitrag zu berechnen. Falls die Reihe nicht schnell genug konvergiert, kann es aber nötig werden, bestimmte Beiträge zur Störungstheorie bis zu unendlicher Ordnung aufzusummieren. Hierfür gibt es so genannte diagrammatische Methoden.

In der Praxis geht man nur selten über die Korrektur erster Ordnung für die Vektoren hinaus. Allerdings ist es oft notwendig, Energiekorrekturen zweiter Ordnung zu berechnen, insbesondere wenn der Beitrag erster Ordnung verschwindet, z.B. aus Symmetriegründen (s.u.).

Energiekorrektur zweiter Ordnung

Wir multiplizieren Gl. (5.18c) von links mit $\langle \Phi_n^{(0)} |$ und erhalten

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle + \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_n^{(2)} \rangle}^{E_n^{(0)} \langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle} &= E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \overbrace{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(1)} \rangle}^0 + E_n^{(0)} \cancel{\langle \Phi_n^{(0)} | \Phi_n^{(2)} \rangle} \\ E_n^{(2)} &= \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

Einsetzen der Gl. (5.22) liefert somit

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} .$$

ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \frac{\left| \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} . \quad (5.25)$$

Die Korrektur 2. Ordnung zum Grundzustand ($n=0$) ist immer negativ, da $E_0^{(0)} - E_m^{(0)} < 0 \quad \forall \quad m \neq 0$

5.3.2 Beispiel: Spin-1/2 Teilchen im externen Magnetfeld

Wir wollen nun ein einfaches Beispiel exakt lösen und anschließend mit dem Ergebnis der Störungstheorie vergleichen.

Wir betrachten ein Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen in einem externen Magnetfeld $\vec{B} = B_z \vec{e}_z$ in z-Richtung, $B_z > 0$. Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet $\hat{H}_0 = -\mu B_z \hat{S}_z$. Die Eigenvektoren dazu sind die Eigenvektoren von \hat{S}_z , d.h. $|\pm z\rangle$, mit den Eigenwerten $\mp \mu B_z \frac{\hbar}{2}$.

Als Störung schalten wir nun ein B-Feld in x-Richtung hinzu. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$\hat{H} = -\mu B_z \hat{S}_z - \mu B_x \hat{S}_x =: \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (5.26)$$

mit

$$\lambda := \frac{B_x}{B_z}, \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 := -\mu B_z \hat{S}_x. \quad (5.27)$$

Wir werden das Problem sowohl exakt als auch mittels Störungstheorie lösen. Bei der exakten Lösung gibt es keine Einschränkung an B_x . Bei der Störungstheorie brauchen wir einen kleinen dimensionslosen Parameter und haben dazu das Verhältnis B_x/B_z verwendet. In H_1 taucht deswegen B_z auf. Für die Störungstheorie muss dann $|\lambda| = |B_x/B_z| \ll 1$ gelten.

Exakte Lösung

Wir können das Problem durch Diagonalisierung der Hamilton-Matrix exakt lösen. In der S_z -Basis lautet sie (mit $\hat{S}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ und $\hat{S}_x \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$)

$$\begin{array}{c|cc} & |+\rangle & |-\rangle \\ \hline |+\rangle & -\mu \frac{\hbar}{2} B_z & -\mu \frac{\hbar}{2} B_x \\ |-\rangle & -\mu \frac{\hbar}{2} B_x & \mu \frac{\hbar}{2} B_z \end{array} \quad (5.28)$$

Die Eigenwertgleichung $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ ist in Matrixform

$$-\frac{\mu \hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (5.29)$$

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Eine nicht triviale Lösung existiert nur, wenn

$$\left| -\frac{\mu\hbar}{2} \begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} - \hat{1}E_n \right| = E_n^2 - (\mu\frac{\hbar}{2})^2(B_x^2 + B_z^2) \stackrel{!}{=} 0 \quad .$$

Daraus folgt

$$E_{\pm} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B, \quad \text{mit } B := \sqrt{B_x^2 + B_z^2} \quad . \quad (5.30)$$

Dieses Ergebnis hätten wir auch einfacher erhalten können, nämlich durch Wahl der z-Achse in Richtung des Gesamt-Magnetfeldes der Stärke B , woraus sich sofort (5.30) ergibt.

Als nächstes bestimmen wir die Eigenvektoren exakt. Einsetzen der Eigenwerte $\pm\mu B \frac{\hbar}{2}$ in die Eigenwertgleichung (5.29) liefert

$$\left(\begin{pmatrix} B_z & B_x \\ B_x & -B_z \end{pmatrix} \pm \hat{1}B \right) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = 0$$

Aufgrund der verschwindenden Determinante genügt es, die erste Gleichung zu erfüllen, $(B_z \pm B)\psi_1 + B_x\psi_2 = 0$. Bis auf die Normierung lautet der Eigenvektor somit

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} B_x \\ -(B_z \pm B) \end{pmatrix} \quad .$$

Für den späteren Vergleich mit der Störungstheorie nehmen wir nun an, dass λ klein ist und *entwickeln die exakte Lösung nach $\lambda = B_x/B_z$* .

$$E_{\pm} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}\sqrt{B_z^2 + B_x^2} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B_z\sqrt{1 + \lambda^2} = \pm\mu\frac{\hbar}{2}B_z \left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2 + O(\lambda^4) \right) \quad . \quad (5.31)$$

Die Energie in nullter Ordnung in λ ist somit $\pm B_z g \hbar / 2$. Die Energiekorrektur erster Ordnung verschwindet hier, und die Korrektur zweiter Ordnung lautet $\pm(B_z g \hbar / 4)\lambda^2$. Für den Eigenvektor zu E_+ lautet die Reihenentwicklung

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}_+ \sim \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + O(\lambda^2) \quad (5.32)$$

und für den Eigenvektor zu E_-

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}_- \sim \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} + O(\lambda^2). \quad (5.33)$$

Der Zustandsvektor erhält hier somit schon in der ersten Ordnung eine Korrektur, die Energie aber erst in der zweiten Ordnung.

Störungstheoretische Lösung

Bei der exakten Lösung war die Größe von B_x beliebig. Wir verlangen nun $|\lambda| = |\frac{B_x}{B_z}| \ll 1$. Wir identifizieren gemäß Gl. (5.27)

$$\hat{H}_0 = -\mu B_z \hat{S}_z \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 = -\mu B_z \hat{S}_x.$$

Die Eigenlösung von \hat{H}_0 ist

$$|\Phi_{1,2}^{(0)}\rangle = |\pm z\rangle; \quad E_{1,2}^{(0)} = \mp \mu \frac{\hbar}{2} B_z.$$

Der Index n , welcher die Eigenzustände nummeriert, nimmt hier nur die Werte 1 und 2 an. Die Matrixelemente von \hat{H}_1 sind in der z -Basis proportional zu $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$. Daher gilt $E_n^{(1)} = \langle \Phi_n^{(0)} | \hat{S}_x | \Phi_n^{(0)} \rangle = 0$ und somit verschwindet die Energiekorrektur erster Ordnung. Hier haben wir es also mit einem Fall zu tun, in dem es notwendig ist, die Korrektur zweiter Ordnung zu bestimmen. Für die Nichtdiagonalelemente (d.h. $n \neq m$) von \hat{H}_1 gilt $\langle \Phi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle = -\mu \frac{\hbar}{2} B_z$ und

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{(\mu \frac{\hbar}{2} B_z)^2}{2E_n^{(0)}}$$

$$E_{1/2}^{(2)} = \mp \mu \frac{\hbar}{2} B_z \frac{1}{2}$$

Die Korrektur erster Ordnung für den Eigenzustand lautet:

$$|\Phi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \Phi_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = -\frac{\mu \frac{\hbar}{2} B_z}{2E_n^{(0)}} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle = \pm \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} |\Phi_m^{(0)}\rangle$$

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Weil es in diesem Beispiel nur 2 Zustände gibt ($n = 1, 2$), enthalten die Summen jeweils nur einen Summanden. In Tabelle 5.3.2 sind die Ergebnisse für die Eigenwerte und Eigenvektoren zusammengefasst. Sie stimmen in der betrachteten Ordnung mit den exakten Ergebnissen in den Gl. (5.31, 5.32 und 5.33) überein.

n	$ \Phi_n^{(0)}\rangle$	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(2)}$	$\lambda \Phi_n^{(1)}\rangle$
1	$ +z\rangle$	$-\frac{\hbar\mu B_z}{2}$	$-\frac{\hbar\mu B_z}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)$	$\frac{\lambda}{2} -z\rangle$
2	$ -z\rangle$	$\frac{\hbar\mu B_z}{2}$	$\frac{\hbar\mu B_z}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\lambda^2\right)$	$-\frac{\lambda}{2} +z\rangle$

Tabelle 5.1: Beiträge zur Störungstheorie.

5.3.3 Störungstheorie für (fast) entartete Zustände

Wir wenden uns nun dem Fall zu, dass es für einen betrachteten Zustand $|\Phi_{n_0}^{(0)}\rangle$ mindestens einen weiteren Zustand $|\Phi_m^{(0)}\rangle$ gibt, für den in Gegensatz zu Gl. (5.24) gilt

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_m^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1.$$

In diesem Fall bricht der bisher betrachtete Formalismus zusammen. Den Extremfall stellen entartete Eigenzustände von \hat{H}_0 dar, d.h. $E_{n_0}^{(0)} - E_m^{(0)} = 0$ für bestimmte $m \neq n$.

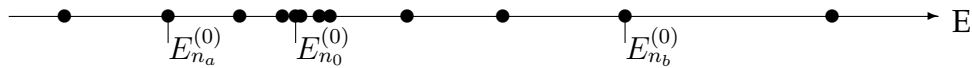


Abbildung 5.1: Eigenwertspektrum

Wir betrachten das Eigenwertspektrum von \hat{H}_0 (Abb.5.1). Die Eigenzustände von \hat{H}_0 benutzen wir weiterhin als Basis. Wir wählen einen Referenz-Zustand n_0 und dessen Nachbarschaft $n_a < n_0 < n_b$ so, dass außerhalb

dieses Bereichs kein Entartungsproblem auftaucht:

$$\lambda \left| \frac{\langle \Phi_{n_0}^{(0)} | \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle}{E_{n_0}^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \quad \forall n \notin \mathcal{N} \quad ,$$

mit der Indexmenge $\mathcal{N} := \{n_a, n_a + 1, \dots, n_0, \dots, n_b\}$.

Wir definieren einen Projektions-Operator

$$\hat{P} = \sum_{i \in \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}| ,$$

der „auf \mathcal{N} “ projiziert, d.h. in den Raum derjenigen Eigenzustände von \hat{H}_0 , die mit n_0 (fast) entartet sind. Das Komplement von \hat{P} ist

$$\hat{Q} = \hat{\mathbb{1}} - \hat{P} = \sum_{i \notin \mathcal{N}} |\Phi_i^{(0)}\rangle \langle \Phi_i^{(0)}| .$$

(Die Projektionsoperatoren \hat{P} und \hat{Q} werden nur in der folgenden Rechnung verwendet und haben nichts mit dem Orts- oder dem Impulsoperator zu tun.) Wir teilen nun \hat{H} wie folgt auf

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{\mathbb{1}}} \lambda \hat{H}_1 \underbrace{(\hat{P} + \hat{Q})}_{=\hat{\mathbb{1}}} \\ &= \underbrace{\hat{H}_0 + \hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{P}}_{=\hat{\tilde{H}}_0} + \underbrace{\hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \lambda \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \lambda \hat{H}_1 \hat{Q}}_{=\lambda \hat{\tilde{H}}_1} \\ &= \hat{\tilde{H}}_0 + \lambda \hat{\tilde{H}}_1 \end{aligned}$$

Wir betrachten den Operator $\hat{\tilde{H}}_0$. Er hat außerhalb von \mathcal{N} wegen der Projektion \hat{P} dieselben Matrixelemente wie \hat{H}_0 . Die Matrixelemente zwischen Zuständen innerhalb und außerhalb von \mathcal{N} sind wegen der Projektion \hat{P} Null. Dagegen hat $\hat{\tilde{H}}_0$ innerhalb von \mathcal{N} die Matrixelemente

$$A_{mn} := \left(\hat{\tilde{H}}_0 \right)_{mn} \equiv \langle \Phi_m^{(0)} | \hat{\tilde{H}}_0 | \Phi_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn} E_n^{(0)} + \langle \Phi_m^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \Phi_n^{(0)} \rangle , \quad m, n \in \mathcal{N} .$$

Die Matrixdarstellung von $\hat{\tilde{H}}_0$ hat somit folgende Blockgestalt:

$$\begin{array}{c|cc} & \mathcal{N} & \overline{\mathcal{N}} \\ \hline \mathcal{N} & A & 0 \\ \hline \overline{\mathcal{N}} & 0 & \Delta \end{array} \quad (5.35)$$

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

Δ ist eine Diagonalmatrix $\Delta_{nn'} = \delta_{nn'} E_n^{(0)}$, weil hier nur \hat{H}_0 auftaucht und wir in der Basis der Eigenzustände von \hat{H}_0 arbeiten.

Man kann $\hat{\tilde{H}}_0$ in Diagonalform bringen, indem man die Matrix A diagonalisiert. Dies stellt in der Regel kein Problem dar, da der Raum der (fast) entarteten Zustände meist „klein“ ist (Dimension < 1000).

Es sei nun $\hat{\tilde{H}}_0$ auf diese Weise diagonalisiert (also exakt gelöst) worden, mit exakten Eigenwerten $\tilde{E}_n^{(0)}$ und exakten Eigenvektoren $|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$. Man beachte, dass die Vektoren $|\Phi_n^{(0)}\rangle$ außerhalb von \mathcal{N} weiterhin Eigenvektoren von $\hat{\tilde{H}}_0$ sind. Die Eigenvektoren innerhalb von \mathcal{N} ergeben sich als Linearkombinationen der bisherigen Eigenvektoren innerhalb von \mathcal{N} :

$$|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \sum_{i \in \mathcal{N}} c_{ni} |\Phi_i^{(0)}\rangle \quad .$$

Wir haben nun für die Störungsrechnung einen neuen Ausgangspunkt

$$\hat{H} = \hat{\tilde{H}}_0 + \lambda \hat{\tilde{H}}_1 \quad (5.36)$$

mit $\hat{\tilde{H}}_0 = \hat{H}_0 + \hat{P} \lambda \hat{H}_1 \hat{P}$ und $\hat{\tilde{H}}_1 = \hat{P} \hat{H}_1 \hat{Q} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{P} + \hat{Q} \hat{H}_1 \hat{Q}$. Wir waren ursprünglich am Zustand n_0 interessiert. Wir können aber auch gleich die Korrekturen für alle anderen Zustände in \mathcal{N} untersuchen. Für diese Zustände berechnen wir jetzt die Korrekturen zu Energie und Zustandsvektor aufgrund von $\hat{\tilde{H}}_1$.

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist

$$\tilde{E}_n^{(1)} = \langle \tilde{\Phi}_n^{(0)} | \hat{\tilde{H}}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle$$

Für $n \in \mathcal{N}$ ist $|\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$ eine Linearkombination der Zustände aus dem von \hat{P} aufgespannten Raum. Daher gilt $\hat{Q} |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = 0$. Weil nun \hat{Q} in jedem Term von $\hat{\tilde{H}}_1$ vorkommt, ist

ENERGIEKORREKTUR ERSTER ORDNUNG (RELATIV ZU $\tilde{E}_n^{(0)}$),
INNERHALB VON \mathcal{N}

$$\tilde{E}_n^{(1)} = 0 ; \quad n \in \mathcal{N} \quad , \quad (5.37)$$

denn die linearen Einflüsse von \hat{H}_1 wurden bereits bei der Diagonalisierung von $\hat{\tilde{H}}_0$ berücksichtigt.

Wir berechnen nun die Korrektur der Zustandsvektoren. Für $n \in \mathcal{N}$ gilt

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{\tilde{H}}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{P} |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle &= |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle \\ \hat{Q} |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{\tilde{H}}_1 |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle = \hat{Q} \hat{H}_1 |\tilde{\Phi}_n^{(0)}\rangle$$

$$|\tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q} \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}$$

$$\begin{aligned} m \in \mathcal{N} &\Rightarrow \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{Q} = 0 \\ m \notin \mathcal{N} &\Rightarrow \begin{cases} \langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | = \langle \Phi_m^{(0)} | \\ \tilde{E}_m^{(0)} = E_m^{(0)} \end{cases} \end{aligned}$$

Somit sieht die Korrektur beim (fast-)entarteten Spektrum von H_0 formal ähnlich aus wie beim nicht entarteten Spektrum.

KORREKTUR ERSTER ORDNUNG ZUM ZUSTANDSVEKTOR BEI ENTARTUNG	
$ \tilde{\Phi}_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \notin \mathcal{N}} \tilde{\Phi}_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} \hat{H}_1 \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}} ; \quad n \in \mathcal{N} \quad .$	(5.38)

Wie wir gerade gezeigt haben, sind die in dieser Beziehung auftauchenden Matrixelemente von \hat{H}_1 dieselben wie von $\hat{\tilde{H}}_1$.

Mit analogen Überlegungen erhalten wir auch die

5.3. Zeitunabhängige Störungstheorie

ENERGIEKORREKTUR ZWEITER ORDNUNG BEI ENTARTUNG

$$\tilde{E}_n^{(2)} = \sum_{m \notin \mathcal{N}} \frac{|\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle|^2}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}}; \quad n \in \mathcal{N} \quad . \quad (5.39)$$

In Gl. (5.38) und (5.39) tragen nur noch Zustände $m \notin \mathcal{N}$ bei, so dass – wie es das Ziel unserer Überlegungen war – der Nenner jetzt nicht mehr zu klein wird. Die Grundlagen für die Anwendbarkeit der Störungstheorie, nämlich $\lambda \left| \frac{\langle \tilde{\Phi}_m^{(0)} | \hat{H}_1 | \tilde{\Phi}_n^{(0)} \rangle}{\tilde{E}_n^{(0)} - \tilde{E}_m^{(0)}} \right| \ll 1$, sind dadurch sichergestellt.

Wenn außerhalb von \mathcal{N} keine weitere Entartung auftritt, kann man die Energien und Eigenvektoren zu $n \notin \mathcal{N}$ mit den Formeln der nicht-entarteten Störungstheorie berechnen, wahlweise relativ zu \hat{H}_0 oder relativ zu $\hat{\tilde{H}}_0$. Ansonsten muss man die obigen Überlegungen mit dem Ort n der neuen Entartung als neuem Bezugspunkt n_0 wiederholen.

5.4 Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Häufig interessiert man sich für zeitabhängige Hamilton-Operatoren. Zum Beispiel ist man daran interessiert, was mit einem Atom passiert, wenn man elektromagnetische Wellen einstrahlt. Auch hier hat man die Möglichkeit, das Problem perturbativ (störungstheoretisch) zu untersuchen. Der Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (5.40)$$

soll jetzt aus einem zeitunabhängigen Teil \hat{H}_0 und einer zeitabhängigen Störung $\hat{H}_1(t)$ bestehen. Das Eigenwertproblem von \hat{H}_0

$$\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = \epsilon_n |\Phi_n\rangle \quad (5.41)$$

soll gelöst sein.

In der Praxis benutzt oft man die Lösung des zeitabhängigen Problems, um mit Hilfe von Experimenten Rückschlüsse auf das Eigenwertspektrum von \hat{H}_0 zu erzielen. Dies ist analog zur klassischen Physik, in der man z.B. einen Oszillator von außen mit einer periodischen Kraft mit einer Frequenz ω anregen kann. Wenn man ω kontinuierlich variiert, wird die Amplitude der erzwungenen Schwingung bei der Eigenfrequenz des ungestörten Oszillators maximal sein. Man kann auf diese Weise auf die Eigenfrequenz (bzw. Federkraft) und die Reibungskräfte rückschließen. Bei Quantensystemen ist eine analoge Vorgehensweise oft sehr erfolgreich. Weil man dann die Stärke der äußeren Anregung \hat{H}_1 unter Kontrolle hat, kann man erreichen, dass „ $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ “ gilt, so dass die Störungstheorie für die Analyse der experimentellen Ergebnisse verwendet werden kann.

Wir werden in diesem Kapitel vor allem die Situation betrachten, dass die Störung erst zu einem Zeitpunkt t_0 eingeschaltet wird. Vorher soll sich das System in einem Eigenzustand von \hat{H}_0 befinden. Wir werden die Zeitentwicklung des Zustands berechnen sowie die zeitabhängige Übergangswahrscheinlichkeit in einen anderen Eigenzustand von \hat{H}_0 .

5.4.1 Wechselwirkungsbild (Dirac-Bild)

Es ist günstig, die Dynamik des Systems in Anteile aufzuteilen, die von \hat{H}_0 bzw. von \hat{H}_1 herrühren. Die Zeitentwicklung eines Zustandes nach dem Gesamthamiltonian $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung bestimmt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi^S(t)\rangle. \quad (5.42)$$

Der obere Index "S" steht für "Schrödinger-Bild" ($\hat{H}(t) \equiv \hat{H}^S(t)$).

Die Zeitentwicklung im vollen System lautet

$$|\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi^S(t_0)\rangle,$$

wobei im Fall kommutierender Operatoren Gl. (3.9) $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$ gilt. Die Zeitentwicklung eines beliebigen Anfangszustands $|\Phi(t_0)\rangle$ im un-gestörten System lautet

$$|\Phi^S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Phi^S(t_0)\rangle =: \hat{U}_0 |\Phi^S(t_0)\rangle, \quad (5.43)$$

wobei wir den **Zeitentwicklungsoperator von \hat{H}_0 mit \hat{U}_0** abgekürzt haben und in diesem Kapitel die Argumente (t, t_0) weglassen. Es ist sinnvoll, den „einfachen“ Teil der Dynamik, beschrieben durch H_0 , im Zustandsvektor des gestörten Systems abzuspalten. Dies geschieht durch Einführung des Wechselwirkungsbildes (= „Interaction Representation“ = „Dirac-Bild“). Der Zustand im Wechselwirkungsbild wird mit dem Index "I" (Interaction) bezeichnet.

$$|\Psi^I(t)\rangle := e^{+\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle \equiv \hat{U}_0^\dagger |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger \hat{U} |\Psi^S(t_0)\rangle. \quad (5.44)$$

Die Zeitableitung von (5.44) liefert

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle = -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^S(t)\rangle.$$

Wir benutzen (5.42) und erhalten

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle &= -\hat{H}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} \hat{H}_0 |\Psi^S(t)\rangle \\ &\quad + \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} \hat{H}_1^S(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0}}_{=: \hat{H}_1^I(t)} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} |\Psi^S(t)\rangle}_{|\Psi^I(t)\rangle} \\ &= \hat{H}_1^I(t) |\Psi^I(t)\rangle \end{aligned} \quad (5.45)$$

WECHSELWIRKUNGSBILD

$$|\Psi^I(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger \hat{U} |\Psi^S(t_0)\rangle \quad (5.46)$$

$$\hat{U}_0 \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0} . \quad (5.47)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle = \hat{H}_1^I(t) |\Psi^I(t)\rangle \quad (5.48)$$

$$\hat{H}_1^I(t) = \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_1^S(t) \hat{U}_0 . \quad (5.49)$$

Diese Aufteilung ist analog zum Heisenbergbild, wobei dort der volle Zeitentwicklungsoperator \hat{U} statt \hat{U}_0 benutzt wurde, so dass dort $|\psi^H(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) |\Psi^S(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) |\Psi^S(t_0)\rangle = |\Psi^S(t_0)\rangle$ gilt.

Eigenbasis von \hat{H}_0

Das Eigenwertproblem von \hat{H}_0 soll gelöst sein (Gl. (5.41)) $\hat{H}_0 |\Phi_n\rangle = \epsilon_n |\Phi_n\rangle$. Wir werden alle Ergebnisse in der Eigenbasis von \hat{H}_0 ausdrücken. In dieser lautet der Zeitentwicklungsoperator \hat{U}_0 (Spektraldarstellung 3.34)

$$\hat{U}_0 = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_n} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| , \quad (5.50)$$

und die Matrixelemente 5.49 von $\hat{H}_1^I(t)$ sind

$$\langle \Phi_m | \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_1^S(t) \hat{U}_0 | \Phi_n \rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_m} \langle \Phi_m | \hat{H}_1^S(t) | \Phi_n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\epsilon_n} . \quad (5.51)$$

5.4.2 Störungsentwicklung der Wellenfunktion

Wir entwickeln $|\Psi^I(t)\rangle$ in Potenzen von \hat{H}_1^I :

$$|\Psi^I(t)\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty} |\Psi^{I,\ell}(t)\rangle \quad (5.52)$$

wobei $|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle$ von der Ordnung $(\hat{H}_1^I)^\ell$ sein soll, d.h. die ℓ -malige Anwendung von \hat{H}_1^I auf den Anfangszustand enthalten soll.

5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Einsetzen in (5.48) und Sammeln der Potenzen von \hat{H}_1^I auf beiden Seiten ergibt eine Rekursionsgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^{I,(\ell+1)}(t)\rangle = \hat{H}_1^I(t) |\Psi^{I,\ell}(t)\rangle \quad , \quad \ell \geq 0 . \quad (5.53)$$

Störung ab dem Zeitpunkt t_0

Wir betrachten nun den Fall, dass die Störung $\hat{H}_1(t)$ vor dem Zeitpunkt t_0 gleich Null ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} |\Psi^{I,\ell=0}(t_0)\rangle &= |\Psi(t_0)\rangle , \\ |\Psi^{I,\ell>0}(t_0)\rangle &= 0 . \end{aligned}$$

Der Anteil mit $l = 0$ enthält keinen Störoperator und ist daher per Konstruktion nicht von der Zeit abhängig. Gleichung (5.53) kann nun iterativ gelöst werden:¹

$$\begin{aligned} |\Psi^{I,0}(t)\rangle &= |\Psi(t_0)\rangle , \\ |\Psi^{I,\ell+1}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1^I(\tau) |\Psi^{I,\ell}(\tau)\rangle d\tau \end{aligned} \quad (5.54)$$

Der Term erster Ordnung lautet somit

$$|\Psi^{I,1}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1^I(\tau) d\tau |\Psi(t_0)\rangle , \quad (5.55)$$

und der Term zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} |\Psi^{I(2)}(t)\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_1^I(t_1) |\Psi^{I,1}(t_1)\rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_1^I(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_1^I(t_2) |\Psi(t_0)\rangle . \end{aligned} \quad (5.56)$$

¹Wir nehmen bei dieser Schreibweise an, dass die Operatoren $\hat{H}_1(t)$ miteinander vertauschen.

5.4.3 Entwicklung in der Eigenbasis von \hat{H}_0

Wir drücken jetzt (5.54) in der Eigenbasis von \hat{H}_0 aus. Dazu entwickeln wir $|\Psi^I(t)\rangle$ und $|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle$ nach den **Eigenzuständen** $|\Phi_n\rangle$ von \hat{H}_0 :²

$$|\Psi^I(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Phi_n\rangle. \quad (5.57)$$

$$|\Psi^{I,\ell}(t)\rangle = \sum_n c_n^{(\ell)}(t) |\Phi_n\rangle. \quad (5.58)$$

mit

$$c_n(t) = \sum_{\ell=0}^{\infty} c_n^{(\ell)}(t). \quad (5.59)$$

Einsetzen in (5.54) und Multiplizieren von links mit $\langle\Phi_m|$ liefert mit 5.51:

$$c_m^{(\ell+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t \underbrace{\langle\Phi_m|\hat{H}_1^I(\tau)|\Phi_n\rangle}_{e^{+\frac{i}{\hbar}\epsilon_m\tau} \langle\Phi_m|\hat{H}_1^S(\tau)|\Phi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n\tau}} c_n^{(\ell)}(\tau) d\tau. \quad (5.60)$$

Mit der Abkürzung $\omega_{mn} := \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}$ lautet die rekursive Gleichung (5.60) für die Entwicklungskoeffizienten:

$$c_m^{(\ell+1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t \exp(i\omega_{mn}\tau) H_{1,mn}(\tau) c_n^{(\ell)}(\tau) d\tau \quad (5.61)$$

$$\begin{aligned} H_{1,mn}(\tau) &= \langle\Phi_m|\hat{H}_1^S(\tau)|\Phi_n\rangle \\ \omega_{mn} &= \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{\hbar}. \end{aligned} \quad (5.62)$$

Man beachte, dass hier mit $H_{1,mn}(\tau)$ die Matricelemente des *Störoperators* $\hat{H}_1^S(\tau)$ in der ungestörten Eigenbasis bezeichnet sind. Die $\ell = 0$ Koeffizienten sind die zeitunabhängigen Entwicklungskoeffizienten des Zustandes

²Die Entwicklungskoeffizienten des Zustandsvektors im Schrödingerbild $|\Psi^S(t)\rangle = \sum_n c_n^S(t) |\Phi_n\rangle$ sind dann gemäß (5.46) $c_n^S(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n(t-t_0)} c_n(t)$.

vor Einschalten der Störung

$$c_m^{(\ell=0)}(t_0) = c_m(t_0) = c_m .$$

Aus (5.61) folgen die Koeffizienten erster Ordnung

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n \int_{t_0}^t H_{1,mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau \quad (5.63)$$

Der nächste Iterationsschritt liefert:

$$\begin{aligned} c_m^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau H_{1,mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} c_n^{(1)}(\tau) \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_n \int_{t_0}^t d\tau H_{1,mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} \sum_{n'} c_{n'} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' H_{1,nn'}(\tau') e^{i\omega_{nn'}\tau'} . \end{aligned} \quad (5.64)$$

5.4.4 Übergangswahrscheinlichkeit

Wir untersuchen im Folgenden die experimentell relevante Frage: Wenn das System zur Zeit t_0 im Zustand $|\Phi_i\rangle$ ist, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Zeit $t > t_0$ im Zustand $|\Phi_f\rangle$ ist? Hierbei sollen $|\Phi_i\rangle$ und $|\Phi_f\rangle$ Eigenzustände von \hat{H}_0 sein. Die Indizes i und f stehen für *initial* und *final*.

$$\begin{aligned} P_{i \rightarrow f} &= |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2 = \left| \langle \Phi_f | \sum_n c_n(t) \Phi_n \rangle \right|^2 = \left| \sum_n c_n(t) \underbrace{\langle \Phi_f | \Phi_n \rangle}_{\delta_{fn}} \right|^2 \\ &= |c_f(t)|^2 . \end{aligned} \quad (5.65)$$

Die Anfangsbedingung lautet $c_n(t_0) = \delta_{n,i}$. Daraus folgt in zweiter Ordnung in \hat{H}_1 (siehe (5.64)) das allgemeine Ergebnis

$$\begin{aligned} c_f(t) &= \delta_{f,i} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H_{1,fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{t_0}^t d\tau H_{1,fn}(\tau) e^{i\omega_{fn}\tau} \int_{t_0}^{\tau} d\tau' H_{1,ni}(\tau') e^{i\omega_{ni}\tau'} \\ &\quad + O(\hat{H}_1^3) . \end{aligned} \quad (5.66)$$

5.4.5 Harmonische oder konstante Störung

Eine sehr wichtige Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie sind Probleme, bei denen zur Zeit t_0 eine konstante oder harmonische Störung eingeschaltet wird. Wir setzen im Folgenden $t_0 = 0$.

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t) 2\hat{V} \cos(\Omega t)$$

$\Theta(t)$ schaltet die Störung zur Zeit $t_0 = 0$ ein.

Im Fall von $\Omega = 0$ beschreibt diese Gleichung eine konstante Störung.

Wir behandeln konkret

$$\hat{H}_1(t) = \Theta(t) \left(\hat{V} e^{i\Omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\Omega t} \right) \quad (5.67)$$

$$H_{1,mn}(t) = (V_{mn} e^{i\Omega t} + V_{mn}^* e^{-i\Omega t}) = \sum_{s=\pm 1} V_{mn}^s e^{is\Omega t} \quad (5.68)$$

$$\text{mit} \quad V_{mn}^s = \begin{cases} V_{mn} & \text{für } s = +1 \\ V_{mn}^* & \text{für } s = -1 \end{cases}.$$

Diese Form erlaubt formal auch ein nicht-selbstadjungiertes V , mit dem man etwa eine Phasenverschiebung beschreiben kann. Wir haben zur Herleitung von (5.66) schon angenommen, dass die Störung vor t_0 Null ist, weswegen die Integrale in (5.66) erst bei t_0 beginnen. Daher können wir $\Theta(t)$ aus 5.67 im Folgenden auch weglassen.

Experimentell relevant ist oft der Fall, dass die Störung $\hat{H}_1(t)$ zu einem Zeitpunkt t_1 wieder aufhört. Durch Fourierentwicklung kann man eine solche Störung in harmonische Anteile zerlegen. Wegen des Ein- und Ausschaltens enthält sie immer wesentliche Anteile über ein ganzes Frequenzintervall³. In der ersten Ordnung der Störungstheorie (5.55), in der $\hat{H}_1(t)$ nur *linear* auftaucht, ist $|\psi^I(t)\rangle$ dann einfach die entsprechende Summe der Reaktionen auf die einzelnen harmonischen Anteile.

Wir berechnen nur die Koeffizienten $c_f(t)$ aus Gl. (5.66).

³Das Produkt einer Störung $f(t)$ mit einer Ein- Ausschaltfunktion $g(t)$ ergibt im Frequenzraum die Faltung mit der Fouriertransformation von g :

$$h(t) = f(t) g(t) \Rightarrow \tilde{h}(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \tilde{f}(\omega) \tilde{g}(\omega - \omega').$$

5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Nullte Ordnung

In nullter Ordnung ist nicht viel zu rechnen. Der Beitrag lautet

$$c_f^{(0)} = \delta_{if} , \quad (5.69)$$

und er kommt nur zum Tragen, wenn Anfangs- und Endzustand gleich sind. Diesen Fall werden wir nicht weiter behandeln.

Erste Ordnung

Das erste Integral in (5.66) lautet

$$\begin{aligned} \int_0^t d\tau H_{1,fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} &= \sum_s V_{fi}^s \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}+s\Omega)\tau} \\ &= \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi}+s\Omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + s\Omega)} , \end{aligned} \quad (5.70)$$

d.h. der Term erster Ordnung liefert

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_s V_{fi}^s e^{i\frac{\omega_{fi}+s\Omega}{2}t} \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}+s\Omega}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}+s\Omega}{2}} \quad (5.71)$$

Zweite Ordnung

Den Beitrag zweiter Ordnung werden wir in Abschnitt 5.4.8 mit einer leicht modifizierten Methode berechnen, mit der das Ergebnis leichter hergeleitet werden kann.

5.4.6 Konstante Störung: Fermis goldene Regel

Wir betrachten als Spezialfall zunächst eine konstante Störung ($\Omega = 0$). Damit vereinfachen sich die Ausdrücke der ersten (5.71) und auch der zweiten (5.66) Ordnung

$$c_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \underbrace{\sum_{s=\pm 1} V_{fi}^s}_{H_{fi}} e^{i\frac{\omega_{fi}}{2}t} \frac{\sin\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\frac{\omega_{fi}}{2}} \quad (5.72)$$

$$\begin{aligned}
 c_f^{(2)}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{s,s'=\pm 1} \sum_n \frac{V_{fn}^s V_{ni}^{s'}}{\omega_{ni}} \left[\frac{e^{i\omega_{fi}t}-1}{\omega_{fi}} - \frac{e^{i\omega_{fn}t}-1}{\omega_{fn}} \right] \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\omega_{ni}} \left[\frac{e^{i\omega_{fi}t}-1}{\omega_{fi}} - \frac{e^{i\omega_{fn}t}-1}{\omega_{fn}} \right]
 \end{aligned} \tag{5.73}$$

Wir behandeln im Folgenden nur die erste Ordnung (und $f \neq i$). Die Wahrscheinlichkeit, dass das System in der Zeit t in den Zustand f übergegangen ist, ist dann

$$P_{i \rightarrow f} = |c_f(t)|^2 = \frac{t^2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2}\right)^2} . \tag{5.74}$$

(Hier wurde mit t^2 erweitert.) Dieses Ergebnis verhält sich je nach der Natur des Spektrums von \hat{H}_0 unterschiedlich:

Falls das Spektrum von \hat{H}_0 diskret und ϵ_i nicht entartet ist, gibt es zwischen der Energie ϵ_i und der Energie der Endzustände ϵ_f eine Energieslücke $\Delta\epsilon_f$. Die Übergangswahrscheinlichkeit lautet

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{4 |H_{1,fi}|^2}{(\Delta\epsilon_f)^2} \sin^2\left(\frac{\Delta\epsilon_f t}{2\hbar}\right) .$$

Diese Wahrscheinlichkeit oszilliert mit der Frequenz $\omega = \frac{\Delta\epsilon}{\hbar}$. Das ist ein charakteristisches Phänomen diskreter Systeme.⁴ Die Periode der Oszillationen ist $T = \frac{2\pi\hbar}{\Delta\epsilon}$ und die Amplitude nimmt proportional zu $\frac{|H_{1,fi}|^2}{(\Delta\epsilon_f)^2}$ ab.

Wenn das Spektrum von \hat{H}_0 diskret und in ϵ_i entartet ist, d.h. $\exists f \neq i : \epsilon_f = \epsilon_i$, dann liefert (5.74) für diesen speziellen Endzustand stattdessen

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{t^2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 .$$

Diese Wahrscheinlichkeit wächst proportional zu t^2 an. Ab einer bestimmten Zeit wird die Wahrscheinlichkeit größer Eins. Das ist natürlich unsinnig und zeigt an, dass im Fall von Entartung

$$t \ll \frac{\hbar}{|H_{1,fi}|} \tag{5.75}$$

erfüllt sein muß, damit die Störungstheorie erster Ordnung anwendbar ist.

⁴ Erst im Fall kontinuierlicher Spektren verschwindet die Periodizität, wie wir gleich sehen werden.

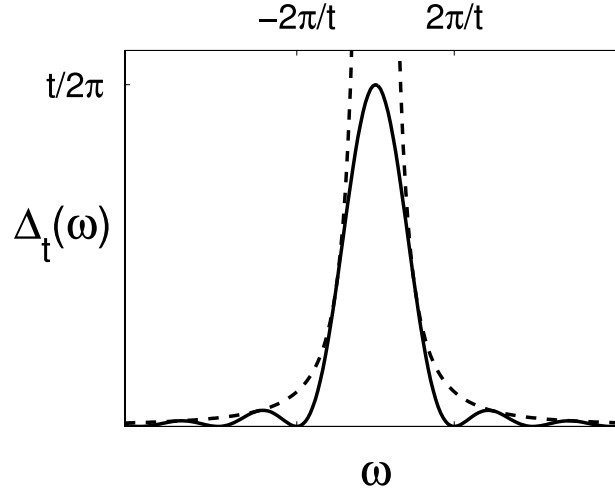


Abbildung 5.2: Plot der Funktion $\Delta_t(\omega)$ Gl. (5.77) (durchgezogen) und der Einhüllenden $\frac{t}{2\pi}$ (gestrichelt).

Kontinuierliches Spektrum

Wir wenden uns nun dem Fall zu, dass das Spektrum bei ϵ_i kontinuierlich ist. Es ist hierbei zweckmäßig, die **Übergangsrate** (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)

$$W := \frac{P}{t} \quad (5.76)$$

einzuführen, für die aus (5.74) folgt

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{t}{2\pi} \left(\frac{\sin(\omega_{fi}t/2)}{\omega_{fi}t/2} \right)^2 .$$

Die Übergangsrate ist proportional zu der Funktion

$$\Delta_t(\omega) := \frac{t}{2\pi} \left(\frac{\sin(\frac{\omega t}{2})}{\frac{\omega t}{2}} \right)^2 . \quad (5.77)$$

Mit ihr lautet die Übergangsrate

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{fi}|^2 \Delta_t\left(\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}\right) . \quad (5.78)$$

Das Verhalten von $\Delta_t(\omega)$ ist in Abbildung (5.2) als Funktion von ω zu festem t wiedergegeben. Man erkennt, daß $\Delta_t(\omega)$ bei $\omega = 0$ konzentriert ist, eine Breite proportional zu $\frac{1}{t}$ und eine Höhe proportional zu t hat. Sie ist auf Eins normiert.

Die endliche Breite von $\Delta_t(\omega)$ bedeutet, dass man bei Zeiten kurz nach dem Einschaltvorgang Endzustände mit $\epsilon_f \neq \epsilon_i$ finden kann.

Im Limes $t \rightarrow \infty$ verhält sich $\Delta_t(\omega)$ wie die Delta-Funktion:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int f(\omega) \Delta_t(\omega) d\omega = f(0) \quad , \quad (5.79)$$

vorausgesetzt, die Testfunktion $f(\omega)$ hat die Eigenschaft $\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{f(\omega)}{\omega} = 0$. Für diese Klasse von Funktionen gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Delta_t(\omega) = \delta(\omega) \quad . \quad (5.80)$$

Hiermit wird die Übergangsrate $i \rightarrow f$ (5.78) für große t formal zu:

<p>FERMIS GOLDENE REGEL FÜR DIE ÜBERGANGSRATE (ERSTE ORDNUNG, BEI $t \rightarrow \infty$, FÜR EINE KONSTANTE STÖRUNG)</p>	
$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{1,fi} ^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad .$	<p>(5.81)</p>

Diese Darstellung mit der δ -Funktion ist nur dann sinnvoll, wenn in der Nachbarschaft von ϵ_i ein Kontinuum von Endzuständen vorhanden ist. Das ist in physikalischen Anwendungen oft der Fall.

Man beachte, dass Fermis goldene Regel in dieser Form eine nützliche Idealisierung ist. Der formale Limes $t \rightarrow \infty$ widerspricht dem Gültigkeitsbereich der Störungstheorie (s.u.). *Das eigentliche Ergebnis in 1. Ordnung der Störungstheorie ist Gl. (5.78) !*

Übergangsrate in ein Energieintervall von Endzuständen

Wir können zu einer besseren Darstellung des Ergebnisses kommen. Bei einem kontinuierlichen Spektrum von Endzuständen sollte man nicht mehr die Übergangswahrscheinlichkeit in individuelle Zustände f angeben.

5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

$P = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$ in (5.65) hat dann vielmehr die Bedeutung einer *Wahrscheinlichkeitsdichte*. Relevant und messbar ist daher die Übergangsrate in ein Intervall $\Delta I_f := [\epsilon_f, \epsilon_f + \Delta E]$ von Endzustandsenergien.

Zur Beschreibung der Endzustände in diesem Intervall führen wir die **Zustandsdichte** $\rho(E)$ ein. Wenn wir zunächst die Zustände noch als abzählbar annehmen, dann zählt $\rho(E)$ die Zustände:

$$\int_{\Delta E} \rho(E) dE = \sum_{\epsilon_n \in \Delta E}^n 1 \quad (5.82)$$

Man kann auch schreiben

$$\rho(E) = \sum_n \delta(\epsilon_n - E) \quad (5.83)$$

Wenn die Breite $1/t$ der Funktion $\Delta_t(\omega)$ viel kleiner als das Intervall ΔE ist, dann können wir die Näherung $\Delta_t(\omega) \approx \delta(\omega)$ von Fermis goldener Regel (5.81) sinnvoll benutzen. Die Übergangsrate in das Intervall von Endzuständen wird mit (5.81) zu

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow \Delta I_f} &= \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f}^n \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,ni}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_i) \\ &= \sum_{\epsilon_n \in \Delta I_f}^n \underbrace{\int dE \delta(E - \epsilon_n)}_{=1 \text{ eingefügt}} \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,ni}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_i) \\ &= \int_{E \in \Delta I_f} \underbrace{\sum_n \delta(E - \epsilon_n) |H_{1,ni}|^2}_{\approx \rho(E) |H_{1,fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E - \epsilon_i) \\ &\approx \int_{E \in \Delta I_f} \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|H_{1,fi}|^2} \delta(E - \epsilon_i) \rho(E) dE \\ &= \Theta(\epsilon_i \in \Delta I_f) \overline{|H_{1,fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i) \end{aligned} \quad (5.84)$$

$\overline{|H_{1,fi}|^2}$ ist hier ein gemitteltes Matricelement, in der Annahme, dass $|H_{1,ni}|$ in ΔI_f nicht wesentlich variiert. In den letzten beiden Zeilen brauchen die Zustände nicht mehr abzählbar zu sein. Wenn ϵ_i tatsächlich in dem betrachteten Intervall liegt, erhalten wir die Übergangsrate

$$\boxed{\Gamma = \overline{|H_{1,fi}|^2} \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i)} \quad (5.85)$$

Dies ist eine alternative Form von Fermis goldener Regel. Der Gültigkeitsbereich ist eingeschränkt. $P_{i \rightarrow \Delta I_f}$ wächst linear mit der Zeit und führt zu unphysikalischen Ergebnissen, wenn nicht $t \ll 1/\Gamma$ gilt. Wir haben für die Herleitung von (5.84) nicht wirklich die δ -Funktion aus (5.81) benötigt, sondern nur eine auf ΔE begrenzte Verteilung $\Delta_t(\omega)$ (wenn $\rho(E)$ in ΔI_f ungefähr konstant ist). Da $\Delta_t(\omega)$ eine Breite $\sim t$ hat, muss insgesamt

$$\frac{\hbar}{\Delta E} \ll t \ll \frac{1}{\Gamma} \quad (5.86)$$

gelten, damit (5.85) erfüllt sein kann.

5.4.7 Harmonische Störung mit $\Omega > 0$

Der Fall einer harmonischen Störung mit Frequenz $\Omega > 0$ lässt sich nun leicht diskutieren. Wir behandeln weiterhin ein kontinuierliches Spektrum und nur die erste Ordnung. Wegen $\Omega \neq 0$ gibt es in (5.71) zwei Beiträge:

$af(\omega_{fi} + \Omega) + bf(\omega_{fi} - \Omega)$, mit $f(\omega) = \sin(\omega t/2)/(\omega t/2)$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit enthält

$$\begin{aligned} |af(\omega_{fi} + \Omega) + bf(\omega_{fi} - \Omega)|^2 &= |a|^2 |f(\omega_{fi} + \Omega)|^2 + |b|^2 |f(\omega_{fi} - \Omega)|^2 \\ &\quad + (a^*b + ab^*)f(\omega_{fi} + \Omega) \cdot f(\omega_{fi} - \Omega) \end{aligned}$$

Die Funktion $f(\omega) \sim \Delta_t(\omega)$ ist bei genügend großen t um $\omega = 0$ konzentriert (Abb. (5.2)). Daher treten als Funktion von Ω zwei Peaks auf, bei $\Omega = \pm\omega_{fi}$. Für endliche Frequenzen Ω kann meist einer der beiden Peaks vernachlässigt werden. Voraussetzung hierfür, und auch für die Vernachlässigung des Interferenzterms ist, dass der Abstand 2Ω der beiden δ -artigen Peaks groß ist gegen die Peakbreite $2\pi/t$. Das heißt,

$$t \gg \frac{\pi}{\Omega} \approx \frac{\hbar}{|\epsilon_f - \epsilon_i|} \quad (5.87)$$

Analog zu Fermis goldener Regel (5.81) und mit analogen Einschränkungen erhalten wir

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\underbrace{|H_{1,fi}|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\Omega)}_{\epsilon_f = \epsilon_i - \hbar\Omega \Rightarrow \text{Emission}} + \underbrace{|H_{1,fi}^*|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\Omega)}_{\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\Omega \Rightarrow \text{Absorption}} \right) \quad (5.88)$$

5.4. Zeitabhängige (Diracsche) Störungstheorie

Diese Formel ist der Ausgangspunkt zur Beschreibung vieler physikalischer Effekte, wie z.B.: (inverse) Photoemission, Augerspektroskopie, Coulomb-Streuung und Compton-Streuung.

5.4.8 Adiabatisches Einschalten der Störung

Abschließend behandeln wir den Fall, dass die Störung schon ab $t \rightarrow -\infty$ sehr langsam eingeschaltet wird. Am Ende werden wir auch die zweite Ordnung der Störungstheorie hinzunehmen. Zur formalen Beschreibung multiplizieren wir den Störterm \hat{H}_1 mit einem adiabatischen Einschaltfaktor e^{O^+t} , wobei O^+ eine infinitesimal kleine positive Größe sein soll. Die Änderung im Vergleich zum abrupten Einschalten bei $t = 0$ ist, dass die Integrale sich alle bis $t \rightarrow -\infty$ erstrecken. Der Einschaltfaktor stellt sicher, dass die Integrale konvergieren. Der einzige Unterschied ist folgender

$$\int_0^t e^{i\omega\tau} d\tau \rightarrow \int_{-\infty}^t e^{i(\omega-iO^+)\tau} d\tau$$

$$\frac{e^{i\omega t} - 1}{i\omega} \rightarrow \frac{e^{i(\omega-iO^+)t}}{i(\omega-iO^+)}.$$

Ganz am Schluss lassen wir dann $O^+ \rightarrow 0$ gehen. Zur Vereinfachung der Schreibarbeit verwenden wir die Abkürzung $\omega^+ := \omega - iO^+$

Für den Term erster Ordnung erhalten wir dann anstelle von (5.70)

$$\int_{-\infty}^t d\tau H_{1,fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} = \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi}^+ + s\Omega)t}}{i(\omega_{fi}^+ + s\Omega)} \quad (5.89)$$

Wir berechnen den Effekt einer konstanten Störung ($\Omega = 0$). Der Term erster Ordnung in (5.66) liefert

$$c_f^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_s V_{fi}^s \frac{e^{i(\omega_{fi}^+)t}}{i\omega_{fi}^+}$$

$$= -\frac{1}{\hbar} H_{1,fi} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\omega_{fi}^+}. \quad (5.90)$$

Damit gilt für die Wahrscheinlichkeit

$$P_{i \rightarrow f} = |c_f|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{e^{2O^+t}}{\omega_{fi}^2 + O^{+2}}$$

Daraus folgt

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{dP_{i \rightarrow f}}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} |H_{1,fi}|^2 \frac{O^+ e^{2O^+ t}}{\omega_{fi}^2 + (O^+)^2}.$$

Nun können wir den Grenzübergang $O^+ \rightarrow 0$ durchführen und erhalten mit

$$\lim_{O^+ \rightarrow 0} \frac{O^+}{\omega^2 + O^+} = \pi \delta(\omega)$$

für die Übergangsrate :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{1,fi}|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Das ist wieder das bekannte Ergebnis (5.81) (Fermis Goldene Regel). Bestätigt durch dieses Ergebnis berechnen wir nun hiermit die Korrektur *zweiter Ordnung* für eine $\Omega = 0$ Störung.

$$\begin{aligned} c_f^{(2)}(t) &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \int_{-\infty}^t d\tau H_{1,fn} e^{i\omega_{fn}^+ \tau} \int_{-\infty}^{\tau} d\tau' H_{1,ni} e^{i\omega_{ni}^+ \tau'} \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n H_{1,fn} H_{1,ni} \left[\int_{-\infty}^t d\tau e^{i\omega_{fn}^+ \tau} \frac{e^{i\omega_{ni}^+ \tau}}{i\omega_{ni}^+} \right] \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\omega_{ni}^+} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\omega_{fi}^+}. \end{aligned}$$

Wir addieren nun die Beiträge erster (5.90) und zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} c_f &= -H_{1,fi} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{\hbar\omega_{1,ni}^+} \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+} \\ &= -\left(H_{1,fi} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{-\hbar\omega_{ni}^+} \right) \frac{e^{i\omega_{fi}^+ t}}{\hbar\omega_{fi}^+}. \end{aligned}$$

Der erste Nenner lässt sich auch schreiben als $-\hbar\omega_{ni}^+ = E_i - E_n + iO^+$. Der Unterschied zum Ausdruck erster Ordnung (5.90) besteht darin, dass $H_{1,fi}$ durch

$$H_{1,fi} \rightarrow M_{1,fi} = H_{1,fi} + \sum_n \frac{H_{1,fn} H_{1,ni}}{E_i - E_n + iO^+} \quad (5.91)$$

zu ersetzen ist. Die Übergangsrate hat auch in zweiter Ordnung weiterhin die Form von Fermis Goldener Regel:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{1,fi}|^2 \delta(E_f - E_i).$$

5.5 Zu numerischen Verfahren

Neben analytischen Methoden gibt es eine Reihe sehr leistungsstarker numerischer Verfahren zum Lösen von Eigenwertproblemen. Um sie anwendbar zu machen, stellt man zunächst das Eigenwertproblem in einer endlichen Basis $|i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots, N$) dar :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (5.92)$$

$$\text{mit } |\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |i\rangle \quad (5.93)$$

$$\text{und } H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle .$$

Entweder ist der betrachtete Vektorraum von vornherein endlich, oder er wird durch eine physikalisch motivierte, endliche Basis approximiert. Je nach der Dimension N der Basis wendet man unterschiedliche Verfahren an:

- $N \leq 10^3$: Standardverfahren der numerischen Mathematik:
liefern vollständiges Spektrum und alle Eigenvektoren
- $10^3 \leq N \leq 10^{10}$: Lanczos-Verfahren: exaktes iteratives Verfahren
für tiefliegende Eigenwerte und -zustände
- $10^{10} \leq N \leq 10^{\approx 10^5}$: Quanten-Monte-Carlo-Verfahren:
zur Bestimmung thermodynamischer Erwartungswerte;
oder zur Bestimmung des Grundzustandes und
tiefliegender Eigenzustände,
sowie dynamischer Eigenschaften.
Einige Verfahren sind statistisch exakt,
d.h. $E^{QMC} = E^{exakt} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N_{MC}}}$.

Kapitel 6

Symmetrietransformationen

Besonders wichtig, nicht nur in der Quantenmechanik, sind zeitliche und räumliche Verschiebungen sowie Drehungen. Man bezeichnet sie auch als „Symmetrietransformationen“, weil das physikalische System darunter oft unverändert bleibt. Zu den Symmetrieeoperationen gehört auch die räumliche Spiegelung (Kap. 4.6.2).

6.1 Zeittranslationen

In Kapitel 3.1 haben wir den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, t_0)$ kennengelernt, der einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ in der Zeit verschiebt:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_\tau d\tau} |\psi(t_0)\rangle . \quad (6.1)$$

Wenn der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt, vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} |\psi(t_0)\rangle . \quad (6.2)$$

Man nennt den Hamiltonoperator deswegen den *Erzeuger* der Zeittranslation. Der Zeittranslationsoperator \hat{U} muss unitär sein, damit die Norm von $|\psi\rangle$ erhalten bleibt, d.h. damit sich die Gesamtwahrscheinlichkeit, ein Teilchen irgendwo zu finden, nicht ändert. Daraus folgt, dass \hat{H} hermitesch sein muss.

6.2. Zu Lie-Gruppen

Per Konstruktion ist die Operation der Zeittranslation linear im Zustandsvektor $|\psi\rangle$, und sie hat die Struktur einer Gruppe:

$$\hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) = \hat{U}(t_2, t_0). \quad (6.3)$$

Wenn der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt, dann ist kein Zeitpunkt gegenüber einem anderen ausgezeichnet. Das physikalische System verhält sich dann zu jedem Zeitpunkt gleichartig; es ist *zeittranslationsinvariant*. Wir haben in Kap. 3.4 gesehen, dass dann die *Energie zeitlich erhalten* ist:

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle &= \langle \psi(t_0) | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} \hat{H} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} | \psi(t_0) \rangle \\ &= \langle \psi(t_0) | \hat{H} | \psi(t_0) \rangle \end{aligned}$$

Dies ist ein Spezialfall des *Noetherschen Theorems*: Zu jeder kontinuierlichen Invarianz eines Systems gehört eine Erhaltungsgröße (s.u.).

6.2 Zu Lie-Gruppen

Wir werden im Folgenden räumliche Translationen und Drehungen behandeln. Wir werden sehen, dass die zugehörigen Operatoren genauso wie bei Zeittranslationen von der Gestalt

$$\hat{G}(c) = e^{-\frac{i}{\hbar} c \hat{A}} \quad (6.4)$$

sind, mit einem hermiteschen **Erzeuger** \hat{A} und einem (oder mehreren) kontinuierlichen reellen Parameter(n) c .¹ Da \hat{A} hermitesch ist, sind diese Operatoren unitär. Operatoren dieser Gestalt sind kontinuierlich mit dem Einheitsoperator verbunden (im Gegensatz zur räumlichen Spiegelung) und sie haben Gruppeneigenschaften. Die zugehörigen Gruppen nennt man **Lie-Gruppen**, und die Erzeuger sind Elemente der zugehörigen **Lie-Algebra**, mit jeweils charakteristischen Vertauschungsrelationen. Die Eigenschaften solcher Gruppen kann man schon an Hand von infinitesimalen Operationen ($|c| \ll 1$)

$$\hat{G}(c) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} c \hat{A} + \frac{1}{2\hbar^2} (c \hat{A})^2 + \dots$$

¹Die Namen \hat{G}, \hat{A}, c sind hier frei gewählt; es gibt dazu keine allgemeine Konvention.

untersuchen, wobei es reicht, lediglich bis zur 2. Ordnung in c zu entwickeln.

Auch die Rotation von Spins wird über einen solchen Operator beschrieben, nämlich $e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \vec{n} \cdot \vec{S}}$ (s.u.), mit der Lie-Gruppe „ $SU(2)$ “, das ist die Gruppe der unimodularen (Determinante=1) unitären Operatoren in 2 Dimensionen. Räumliche Drehungen von normalen Vektoren gehören zu Symmetriegruppe $SO(3)$ (s.u.). Weitere analoge Symmetriegruppen spielen in der Relativitätstheorie und in der Elementarteilchenphysik eine große Rolle, z.B. die Symmetriegruppe $SU(3)$ in der Quantenchromodynamik.

6.3 Noethersches Theorem

Wir nehmen im Folgenden an, dass weder der Hamiltonoperator \hat{H} noch der Erzeuger \hat{A} einer Transformation $\hat{G}(c) = e^{-\frac{i}{\hbar} c \hat{A}}$ explizit von der Zeit abhängen.

Unter der Transformation \hat{G} werden Zustände $|\psi\rangle$ gemäß

$$|\psi\rangle \longrightarrow \hat{G} |\psi\rangle$$

transformiert. Die physikalischen *Matrixelemente* wie $\langle\psi|\hat{G}^\dagger \hat{B} \hat{G}|\psi\rangle$ bleiben dieselben, wenn man stattdessen die Zustände unverändert lässt und alle Operatoren transformiert (s. Gl. (A.54), Gl. (A.51)). Ein beliebiger Operator \hat{B} transformiert sich bei diesem Zugang gemäß

$$\hat{B} \longrightarrow \hat{B}' = \hat{G}^\dagger \hat{B} \hat{G} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\hat{\mathbb{1}} + \frac{i}{\hbar} c \hat{A} + \dots \right) \hat{B} \left(\hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} c \hat{A} + \dots \right) \\ &= \hat{B} + \frac{i}{\hbar} c [\hat{A}, \hat{B}] + O(c^2), \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei in „ $O(c^2)$ “ höhere Kommutatoren enthalten sind (Baker-Hausdorff-Formeln). Das betrachtete physikalische System ist durch seinen Hamiltonoperator charakterisiert. Es ist „invariant unter der Transformation \hat{G} “, wenn sich der Hamiltonoperator bei der Transformation nicht ändert. Wegen Gl. (6.5) und (6.6) ist dies (mit der Wahl $\hat{B} = \hat{H}$) äquivalent zu

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0, \quad (6.7)$$

6.4. Räumliche Translationen

d.h. der Hamiltonoperator vertauscht dann mit dem Erzeuger \hat{A} der Transformation. Mit der Heisenbergschen Bewegungsgleichung Gl. (3.50) folgt

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] = 0,$$

d.h. $\langle \hat{A} \rangle$ ist zeitlich konstant, und man erhält das

NOETHERSCHE THEOREM

Wenn ein System unter Transformationen $\hat{G} = e^{-\frac{i}{\hbar} c \hat{A}}$ invariant ist, d.h. wenn sich der Hamiltonoperator unter dieser Transformation nicht ändert, dann kommutiert \hat{H} mit dem Erzeuger \hat{A} , und \hat{A} ist zeitlich erhalten, d.h. sein Erwartungswert und seine Matrixelemente ändern sich zeitlich nicht.

Dies gilt auch umgekehrt: wenn $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, dann ist das System unter der von \hat{A} erzeugten Transformation invariant.

Die wichtigsten Spezialfälle sind:

Zeittranslations-Invarianz	\Rightarrow	Energieerhaltung
Translations-Invarianz	\Rightarrow	Impulserhaltung
Rotations-Invarianz	\Rightarrow	Drehimpulserhaltung

6.4 Räumliche Translationen

6.4.1 Translationsoperator

Wir definieren den räumlichen Translationsoperator über seine Wirkung auf einen Zustand $|x\rangle$:

TRANSLATIONSOPERATOR

$$\hat{T}_{\vec{a}} |\vec{x}\rangle := |\vec{x} + \vec{a}\rangle. \quad (6.8)$$

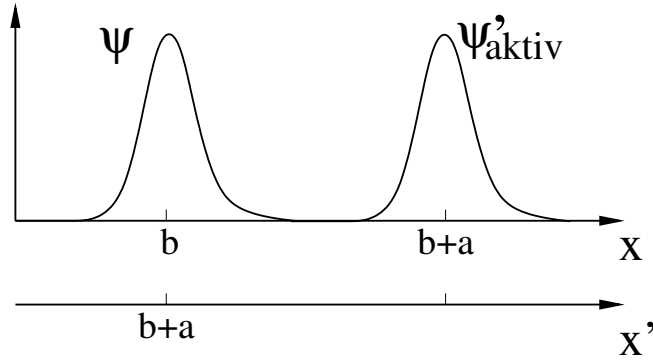


Abbildung 6.1: Aktive Transformation eines Zustands und passive Koordinatentransformation.

Er transformiert den Zustand eines Teilchens mit Position \vec{x} in einen Zustand mit Position $\vec{x} + \vec{a}$, entspricht somit einer *aktiven* Transformation am Teilchen. Die Wellenfunktion ändert sich dabei wie folgt (der Einfachheit halber eindimensional):

$$\begin{aligned}
 \psi'(x) &:= \hat{T}_a \psi(x) := \langle x | \hat{T}_a | \psi \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \langle x | \hat{T}_a | y \rangle \langle y | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dy \underbrace{\langle x | y + a \rangle}_{\delta(y+a-x)} \underbrace{\langle y | \psi \rangle}_{\psi(y)} \\
 &= \psi(x - a) .
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

Wenn die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ ein Maximum an der Stelle $\vec{x} = \vec{b}$ hat, dann hat die transformierte Wellenfunktion $\psi'(\vec{x})$ ein Maximum bei $\vec{x} = \vec{b} + \vec{a}$, entsprechend der aktiven Transformation um die Strecke \vec{a} (siehe Abb.). (Im Gegensatz dazu wird bei einer *passiven* Transformation das *Koordinatensystem* verschoben, statt des Teilchens, d.h. $\vec{x}' = \vec{x} + \vec{a}$, und für die Wellenfunktion ψ' nach der Transformation gilt $\psi'(\vec{x}') = \psi(\vec{x})$.)

Den Operator der räumlichen Translation kann man über die inverse Fou-

6.4. Räumliche Translationen

riertransformation umschreiben (Notation eindimensional):

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_a \psi(x) &= \psi(x-a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-a)} \tilde{\psi}(k) dk \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ika} e^{ikx} \tilde{\psi}(k) dk \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{e^{-a \frac{d}{dx}}}_{\text{Potenzreihe!}} e^{ikx} \tilde{\psi}(k) dk \\
 &= e^{-a \frac{i}{\hbar} \frac{h}{i} \frac{d}{dx}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \tilde{\psi}(k) dk \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P}_x a} \psi(x)
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Funktionen von Operatoren sind über die Potenzreihenentwicklung definiert. Das Ergebnis ist gleich der Taylorreihe für $\psi(x-a)$ (!). In 3 Dim.:

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_{\vec{a}} &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\vec{P}} \vec{a}} \\
 &\equiv e^{-\frac{i}{\hbar} (\hat{P}_x a_x + \hat{P}_y a_y + \hat{P}_z a_z)} \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P}_x a_x} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P}_y a_y} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{P}_z a_z}
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

Die Exponentialfunktion faktorisiert hier, weil $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ alle miteinander vertauschen. Wir sehen: **der Erzeuger der räumlichen Translationen ist der Impulsoperator** ! Er ist unitär, weil $\hat{\vec{P}}$ hermitesch ist. Es gilt daher

$$\hat{T}_{\vec{a}}^\dagger = \hat{T}_{\vec{a}}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \langle \vec{x} | \hat{T}_{\vec{a}} = \langle \vec{x} - \vec{a} | . \tag{6.12}$$

Die letzte Beziehung folgt auch direkt aus $\hat{\psi}(x-a) = T_a \psi(x) \equiv \langle x | \hat{T}_a | \psi \rangle$. Translationen bilden eine Gruppe

$$\hat{T}_{\vec{a}} \hat{T}_{\vec{b}} = \hat{T}_{\vec{a}+\vec{b}} \tag{6.13}$$

und sie kommutieren miteinander.

Die Eigenvektoren des Impulsoperators $|\vec{p}\rangle$ sind im Ortsraum die Fourierkoeffizienten $\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = e^{ikx} / (2\pi\hbar)^{3/2}$ (ebene Wellen). Die Eigenwertgleichung

chung lautet

$$\hat{P} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = \hbar\vec{k} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} . \quad (6.14)$$

Sie sind auch die Eigenfunktionen des Translationsoperators

$$\hat{T}_{\vec{a}} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{P}\vec{a}} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{a}} \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (6.15)$$

mit den Eigenwerten $e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{a}}$ (und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$).

Ein durch einen Hamiltonoperator \hat{H} beschriebenes physikalisches System ist translationsinvariant, wenn der Translationsoperator mit \hat{H} kommutiert, d.h. genau dann, wenn \hat{H} mit \hat{P} kommutiert.

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{a}}] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{H}, \hat{P}] = 0 . \quad (6.16)$$

Dann gibt es ein gemeinsames System von Eigenfunktionen von \hat{H} und \hat{P} . Der Zeitentwicklungsoperator $e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ ändert diese Eigenfunktionen nur um einen Phasenfaktor. *In einem translationsinvarianten System ist daher der räumliche Impuls \vec{p} eine Erhaltungsgröße!*

6.4.2 Blochsches Theorem

Die Translationsinvarianz eines Systems hat auch dann physikalische Konsequenzen, wenn sie nicht für beliebige kontinuierliche Translationen gilt, sondern, wie in einem unendlich großen regelmäßigen Kristall, nur für Vielfache eines Gittervektors \vec{a} .

Wir betrachten der Einfachheit halber nur 1 Dimension. Ein Teilchen der Masse m befinde sich in einem gitterperiodischen Potential

$$V(x) = V(x + a)$$

mit dem Gitterabstand $a > 0$.² *Behauptung:* Der Hamiltonoperator $\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}$ vertauscht dann mit dem Operator der Translation um dem Abstand a (und ganzzahlige Vielfache davon):

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

²Die Verwendung einer Funktion $V(x)$ impliziert, dass der Operator \hat{V} der potentiellen Energie wie auch schon zuvor diagonal im Ortsraum ist, $\langle x|\hat{V}|y\rangle = V(x)\delta(x-y)$, d.h. durch ihn wird das Teilchen nicht im Ort verschoben.

6.4. Räumliche Translationen

Beweis: Es gilt $[\hat{P}^2, \hat{T}_l] = 0$ für beliebige Abstände l , weil \hat{P} der Erzeuger von \hat{T} ist. Zur Berechnung des verbleibenden Kommutators $[\hat{V}, \hat{T}_a]$ wenden wir ihn auf einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ an und werten das Ergebnis im Ortsraum aus (mit Einschieben von $\hat{1}$ hinter \hat{T}_a im ersten Summanden):

$$\begin{aligned} \langle x | [\hat{V}, \hat{T}_a] | \psi \rangle &= \langle x | \hat{V} \hat{T}_a | \psi \rangle - \langle x | \hat{T}_a \hat{V} | \psi \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \underbrace{\langle x | \hat{V} | y + a \rangle}_{=V(x)\delta(y+a-x)} \langle y | \psi \rangle - \langle x - a | \hat{V} | \psi \rangle \\ &= V(x) \psi(x - a) - \underbrace{V(x - a)}_{=V(x)} \psi(x - a) = 0. \end{aligned}$$

Es gibt daher gemeinsame Eigenfunktionen zu \hat{H} und \hat{T}_a . Die Eigenfunktionen von \hat{T}_a sind die sogenannten Bloch-Funktionen

$$\Phi_q(x) = e^{iqx} f(x) \quad (6.17)$$

mit einer beliebigen periodischen Funktion f , die $f(x + a) = f(x)$ erfüllt. Die zugehörigen Eigenwerte von \hat{T}_a sind e^{iqa} . Den Wertebereich von q kann man auf einen Bereich der Länge $\frac{2\pi}{a}$, z.B. $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ einschränken, da sich sonst die Funktion $\Phi_q(x)$ wiederholen würde.

Es gilt daher das **Blochsche Theorem**: In einem gitterperiodischen Potential $V(x) = V(x + a)$ können alle Eigenfunktionen des Hamiltonoperators durch die kontinuierliche *Gitterwellenzahl* $q \in [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ gekennzeichnet werden (äquivalent: durch den Gitterimpuls $p = \hbar k$), und die Wellenfunktion erfüllt

$$\Phi_q(x + na) = e^{iqna} \Phi_q(x), \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (6.18)$$

Die Gitterwellenzahl beschreibt, wie sich die Phase der Wellenfunktion bei Translation um a ändert.

6.4.3 Kronig-Penney-Modell

Eine einfache Anwendung findet das Blochsche Theorem im *Kronig-Penney-Modell*, einem extrem vereinfachten Modell für einen Festkörper. Es wird

ein einzelnes, als unabhängig angenommenes Elektron betrachtet. Das Elektron spürt lediglich ein periodisches Delta-Potential am Ort der Atome:

$$V(x) = D \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x + na) . \quad (6.19)$$

Das Potential kann man als attraktiv oder repulsiv annehmen.

Zwischen den Atomen spürt das Elektron keine Kraft. In jedem Intervall $(na, (n+1)a)$ hat daher die Wellenfunktion die Gestalt

$$\psi(x + na) = A_n e^{ikx} + B_n e^{-ikx}, \quad 0 < x < a ,$$

mit $k^2 = 2mE/\hbar^2$. Ohne das Blochsche Theorem hätte man unendlich viele Konstanten A_n und B_n zu bestimmen. Aufgrund des Blochschen Theorems weiß man aber, dass man die Eigenfunktionen von \hat{H} nach der Gitterwellenzahl q klassifizieren kann, so dass

$$\psi(x + na) = e^{iqna} \psi(x) \quad (6.20)$$

gilt. In diesen Eigenfunktionen unterscheidet sich somit die Wellenfunktion in jedem Intervall nur um einen bekannten Phasenfaktor von der Wellenfunktion im Intervall $0 < x < a$. Deswegen bleiben nur die zwei Konstanten A_0 und B_0 im Intervall $(0, a)$ zu bestimmen. Die Stetigkeitsbedingungen $\psi(0_-) = \psi(0_+)$ und $\psi'(0_-) = \psi'(0_+) - D$ reichen dann aus, um die Konstanten in Abhängigkeit von k und q festzulegen. Dazu benötigt man $\psi(0_-) = e^{-iqa} \psi(a_-)$. Das Gleichungssystem hat aber nur dann eine Lösung, wenn die entsprechende Koeffizienten-Determinante verschwindet,

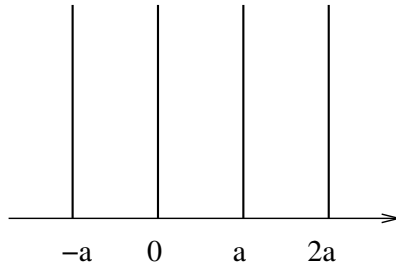


Abbildung 6.2: Kronig-Penney-Modell.

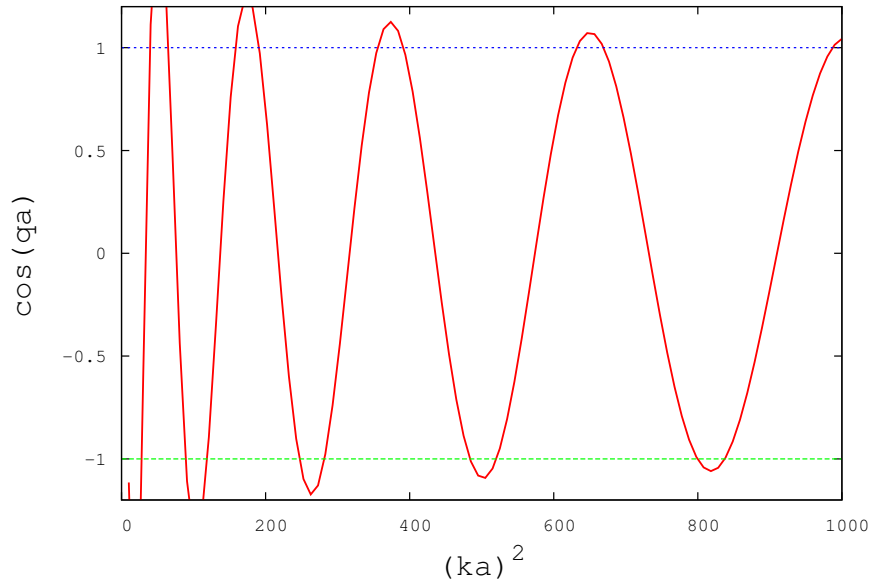


Abbildung 6.3: Kronig-Penney-Modell: $\cos(qa)$ als Funktion von $(ka)^2 \sim$ Energie, bei $Da = 10$. Es sind nur diejenigen Energien möglich, für die $\cos(qa)$ zwischen den Linien -1 und 1 liegt. Als Funktion der Gitterwellenzahl q betrachtet, erhält man so die möglichen Energiebänder.

woraus nach kurzer Rechnung folgt

$$\cos ka + \frac{Da}{2ka} \sin ka = \cos qa \Rightarrow |\cos ka + \frac{Da}{2ka} \sin ka| \leq 1. \quad (6.21)$$

Hier tauchen nur die dimensionslosen Größen qa , ka , und Da auf.

Gl. (6.21) bedeutet eine Einschränkung für die möglichen Werte von ka und damit für die möglichen Energien $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Wenn man k variiert, variiert auch $\cos qa$ in Gl. (6.21). Als Funktion von q ergibt sich so ein Energieband $E = \hbar^2 k(q)^2 / 2m$. Für manche Bereiche von k ergäbe sich aber $|\cos qa| > 1$, so dass diese Wellenzahlenbereiche nicht möglich sind. Es gibt daher „erlaubte“ und „verbotene“ Energiebereiche, so wie in realen Festkörpern. Dies ist in Abb. 6.3 dargestellt. Wenn man k weiter vergrößert, gelangt man wieder in einen erlaubten Bereich, usw. Zu jeder Gitterwellenzahl q gibt es daher unendlich viele diskrete Lösungen für k . Als Funktion von q haben sie die Form von **Energiebändern**.

6.5 Drehungen

Ausgehend von der Dirac-Gleichung (der relativistischen Verallgemeinerung der Schrödingergleichung) kann man zeigen, dass bei einer Drehung um eine Drehachse \vec{n} und um einen Winkel φ der zugehörige Operator allgemein von der Form

$$\hat{R}(\vec{n}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \vec{n} \cdot \hat{\vec{J}}} \quad (6.22)$$

ist.³ Dabei ist der Erzeuger $\hat{\vec{J}}$ der Operator des *Gesamtdrehimpulses*. Man muss dabei zunächst die Drehung von Spins und diejenige von „normalen“ Vektoren unterscheiden. Wir schauen uns zuerst diese beiden Spezialfälle an und behandeln dann den Drehimpuls allgemein.

6.5.1 Drehung von Spins

Den Drehoperator für die Drehung eines Teilchens mit Spin $\frac{1}{2}$ (um den Ort des Teilchens) haben wir schon implizit bei der Spin-Präzession (Kap. 3.5.3) kennengelernt, und explizit in den Übungen.⁴

$$\hat{R}(\vec{n}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \vec{n} \cdot \hat{\vec{S}}} \xrightarrow{\text{(z-Basis)}} e^{-i \varphi \vec{n} \cdot \frac{\vec{\sigma}}{2}} = \hat{\mathbb{1}} \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) - i \vec{n} \cdot \vec{\sigma} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right). \quad (6.23)$$

Der Erzeuger der Drehung ist hier der Spin-Operator $\hat{\vec{S}}$. Bemerkenswert ist, dass bei einer Drehung um 2π der Operator \hat{R} nicht zum Einheitsoperator wird, sondern wegen des Faktors $\frac{1}{2}$ in $\hat{\vec{S}} \rightarrow \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ zu $(-\hat{\mathbb{1}})$. Dieses Minuszeichen ist charakteristisch für *halbzahlige* Spins, die bei fermionischen Teilchen auftreten.

Der Spin ist ein *innerer* Freiheitsgrad eines Teilchens. Der Operator \hat{R} hat bei Objekten mit Spin $\frac{1}{2}$ eine 2×2 Matrixdarstellung R im *Spinorraum*, d.h. im Raum der Spin-Indizes.

³Es gibt keine allgemeine Konvention für den Namen des Drehoperators. Hier wurde \hat{R} wie Rotation willkürlich gewählt.

⁴Er gehört zur Gruppe „SU(2)“ (Determinante=1, Unitär, 2 Dimensionen) und ist in der Tat von der Form (6.22).

6.5.2 Bahndrehimpuls

Bei räumlichen Drehungen transformieren sich, wie aus der klassischen Mechanik gewohnt, normale dreidimensionale Vektoren gemäß

$$\vec{x}' = R \vec{x}. \quad (6.24)$$

Hier ist R eine 3×3 Matrix⁵, z.B. lautet die Drehmatrix für eine Drehung um die z -Achse

$$R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.25)$$

Diese Matrix kann man auch analog zu (6.22) schreiben:

$$R_z(\varphi) = e^{-i\varphi A_z} \quad \text{mit} \quad A_z = i \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

wie man leicht durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktion sieht.

Bei kleinem Winkel φ erhält man in 1. Ordnung

$$x' = x - \varphi y, \quad y' = y + \varphi x, \quad z' = z. \quad (6.26)$$

Wir betrachten nun ein Teilchen ohne Spin. Bei einer aktiven *Translation* eines Teilchens von der Position \vec{x} zur Position $\vec{x} + \vec{a}$ hatten wir in (6.9) schon festgestellt, dass sich die Wellenfunktion dann gemäß $\psi'(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \vec{a})$ (mit dem umgekehrten Vorzeichen von \vec{a}) transformiert. Bei einer Drehung eines Teilchens um einen infinitesimalen Winkel φ wird die Wellenfunktion analog zu

$$\begin{aligned} \psi'(\vec{x}) &= \langle (R^{-1}\vec{x}) | \psi \rangle = \psi(x + \varphi y, y - \varphi x, z) \\ &= \left(1 + \varphi y \frac{\partial}{\partial x} - \varphi x \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi(x, y, z) \\ &=: \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varphi \hat{L}_z \right) \psi(x, y, z), \end{aligned} \quad (6.27)$$

⁵Sie gehört zur Gruppe „SO(3)“ (Determinante=1, Orthogonal, 3 Dimensionen).

entsprechend der infinitesimalen Form von (6.22), wobei $\hat{L}_z \psi(\vec{x}) \equiv \langle \vec{x} | \hat{L}_z | \psi \rangle$. In der letzten Zeile haben wir die z-Komponente \hat{L}_z des *Bahndrehimpulsoperators* $\hat{\vec{L}}$ eingeführt. Die hier auftretenden Ableitungen kann man auch mittels Impulsoperatoren schreiben:

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x . \quad (6.28)$$

Die Komponenten \hat{L}_x und \hat{L}_y erhält man analog. Denselben Operator findet man auch über das *Korrespondenzprinzip* als quantenmechanische Variante des klassischen Drehimpulses (!):

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} .$$

Der erzeugende Operator von räumlichen Drehungen bei Teilchen *ohne* Spin (wobei dann $\hat{R}(\vec{n}, \varphi) = e^{-\frac{i}{\hbar} \varphi \vec{n} \cdot \hat{\vec{L}}}$ gilt) ist somit der

BAHNDREHIMPULSOPERATOR	
$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$	(6.29)
$\hat{L}_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma$	

mit einer implizierten Summe über γ in der zweiten Zeile. Hier kommt es wegen der Antisymmetrie des ε -Tensors nicht auf die Reihenfolge von \hat{r}_β und \hat{p}_γ an, da nur vertauschende Komponenten aufeinandertreffen. Die Komponenten \hat{L}_α des Bahndrehimpulsoperators sind hermitesch.

6.5.3 Gesamtdrehimpuls und Vertauschungsrelationen

Der Operator des Gesamtdrehimpulses ist

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}} \quad (6.30)$$

mit dem Drehoperator Gl. (6.22). Dies folgt im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik, ebenso wie Existenz eines Spins mit Größe $\hbar/2$, direkt aus dem Transformationsverhalten der Dirac-Gleichung ! In der nichtrelativistischen Quantenmechanik müssen dagegen die Existenz des Spins sowie (6.30) zusätzlich zur Schrödingergleichung postuliert werden.

6.5. Drehungen

Bei einem Teilchen ohne Spin hat der Operator $\hat{\vec{S}}$ keine Wirkung; dann ist $\hat{\vec{L}}$ der gesamte Drehimpulsoperator. Er wirkt nur im Ortsraum. Analog hat der Bahndrehimpulsoperator bei Drehung um den Ort eines punktförmigen Teilchens keine Wirkung, und $\hat{\vec{S}}$ ist dort der gesamte Drehimpulsoperator. Er wirkt nur im Spinraum, d.h. auf die Spin-Basisvektoren.

Drehungen um verschiedene Achsen vertauschen nicht miteinander. Aus (6.29) kann man leicht

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{L}_\gamma$$

herleiten. Die gleiche Relation hatten wir früher auch schon für die Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren kennengelernt, in der Form von

$$[\frac{\hbar}{2}\sigma_i, \frac{\hbar}{2}\sigma_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \frac{\hbar}{2}\sigma_k,$$

was direkt aus $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}\hat{1} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$ folgt.

Diese Beziehung gilt allgemein für Drehimpulsoperatoren $(\hat{\vec{J}}, \hat{\vec{L}}, \hat{\vec{S}})$:

VERTAUSCHUNGSRELATIONEN ALLER DREHIMPULSOPERATOREN
$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma \quad (6.31)$

(mit einer implizierten Summe über γ). Man kann diese Gleichung auch in der Form

$$\hat{\vec{J}} \times \hat{\vec{J}} = i\hbar \hat{\vec{J}} \quad (6.32)$$

schreiben. Die Komponenten \hat{J}_α sind, wie auch die Bahndrehimpulsoperatoren und die Spinoperatoren, hermitesch.

Operatoren \hat{A} , die mit dem Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{J}}$ vertauschen, nennt man

„SKALARE“ OPERATOREN
$[\hat{\vec{J}}, \hat{A}] = 0. \quad (6.33)$

Sie sind invariant unter Rotationen, d.h. (6.5) $\hat{R}^\dagger \hat{A} \hat{R} = \hat{A}$. Insbesondere gilt dies für den Hamiltonoperator \hat{H} eines Elektrons in einem Zentralpotential, z.B. dem Wasserstoffatom.

Operatoren $\vec{\hat{A}}$ mit drei Komponenten \hat{A}_β , die mit $\vec{\hat{J}}$ die gleichen Vertauschungsrelationen wie die Komponenten des Vektors $\vec{\hat{J}}$ haben, nennt man

„VEKTOR“-OPERATOREN
$[\hat{J}_\alpha, \hat{A}_\beta] = i\hbar \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma . \quad (6.34)$

Sie transformieren sich wie dreidimensionale Vektoren. Beispiele sind der Ortsoperator $\vec{\hat{Q}}$ und der Impulsoperator $\vec{\hat{P}}$.

6.5.4 Eigenwertproblem von Drehimpulsoperatoren

Wir behandeln in diesem Abschnitt allgemein das Eigenwertproblem von Drehimpulsoperatoren, basierend nur auf den Vertauschungsrelationen (6.31). **Die Rechnungen und Resultate gelten daher auch für $\vec{\hat{L}}$ bzw. $\vec{\hat{S}}$!**

Durch Einsetzen sieht man, dass $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ mit jeder Komponente \hat{J}_α von $\vec{\hat{J}}$ vertauscht, während die \hat{J}_α untereinander nicht vertauschen. Man kann daher \hat{J}^2 gleichzeitig mit *einer* Komponente \hat{J}_α diagonalisieren. Dafür nimmt man üblicherweise \hat{J}_z . Wenn der Hamiltonoperator rotationsinvariant ist, kommutiert er ebenfalls mit \hat{J}^2 und \hat{J}_z . Man kann dann seine Eigenzustände nach den Eigenwerten von \hat{J}^2 und \hat{J}_z klassifizieren, z.B. beim Wasserstoffatom, was auch die Rechnung erheblich vereinfacht.

Die Eigenwertgleichung von \hat{J}^2 und \hat{J}_z kann man allgemein in der Form

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 a_j |j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

schreiben. Dabei sind die Zahlen a_j und m zunächst noch beliebig.

Leiteroperatoren

Für die Eigenwerte können wir nun ähnliche Überlegungen anstellen wie beim harmonischen Oszillator. Wir definieren dazu die

6.5. Drehungen

LEITEROPERATOREN	
$\hat{J}_{\pm} := \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad ,$	(6.35)

wobei offensichtlich $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$. Daraus lassen sich die Drehimpulsoperatoren in kartesischen Koordinaten zurückgewinnen

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)}{2} \\ \hat{J}_y &= \frac{(\hat{J}_+ - \hat{J}_-)}{2i} \end{aligned}$$

Die Vertauschungsrelationen für die neuen Operatoren lauten (Beweis durch Einsetzen)

$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] &= \pm \hbar \hat{J}_{\pm} \\ [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= 2\hbar \hat{J}_z \\ [\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] &= 0 \end{aligned}$	(6.36)
--	--------

Die \hat{J}_{\pm} sind *Leiteroperatoren*, da sie die Quantenzahl m um ± 1 ändern:

$$\hat{J}_z \left(\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle \right) = \hat{J}_{\pm} \underbrace{\hat{J}_z |j, m\rangle}_{m \hbar |j, m\rangle} + \underbrace{[\hat{J}_z, \hat{J}_{\pm}] |j, m\rangle}_{\pm \hbar \hat{J}_{\pm}} \quad (6.37)$$

$$= \hbar(m \pm 1) \left(\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle \right) \quad (6.38)$$

\hat{J}_{\pm} ändert nicht a_j , den Eigenwert von \hat{J}^2 , da $[\hat{J}^2, \hat{J}_{\pm}] = 0$, d.h.

$$\hat{J}^2(\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle) = \hat{J}_{\pm} \hat{J}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 a_j (\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle) \quad (6.39)$$

und somit ist $\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle$ Eigenvektor von \hat{J}^2 zum unveränderten Eigenwert $\hbar^2 a_j$. Daraus folgt

$$\hat{J}_{\pm} |j, m\rangle = C_{m\pm} |j, m \pm 1\rangle \quad (6.40)$$

Die Proportionalitätskonstanten $C_{m\pm}$ werden später über die Normierung bestimmt.

Das einfachste Beispiel für Leiteroperatoren sind die Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren

$$\hat{S}_{\pm} := \hat{S}_x \pm i \hat{S}_y . \quad (6.41)$$

In der z -Darstellung wird daraus $\frac{\hbar}{2} (\sigma_x \pm i \sigma_y)$, d.h. die Matrizen $\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ und $\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$. Daraus sieht man sofort die Leiternatur dieser Operatoren, nämlich dass $\hat{S}_+ | -z \rangle = | +z \rangle$ und $\hat{S}_- | +z \rangle = | -z \rangle$ sowie $\hat{S}_+ | +z \rangle = \hat{S}_- | -z \rangle = 0$ gilt.

Kann \hat{J}_{\pm} beliebig oft angewendet werden wie beim harmonischen Oszillator? Die Antwort ist nein, wie die folgenden Überlegungen zeigen. Zuerst beachte man, dass der Operator

$$\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \geq 0$$

nicht-negativ ist. Daher gilt

$$\langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 | j, m \rangle = \hbar^2 (a_j - m^2) \geq 0 \Rightarrow a_j \geq m^2 \quad (6.42)$$

Wir haben also folgende Bedingungen:

1. $a_j \geq 0$, weil $\langle \psi | \hat{J}^2 | \psi \rangle \geq 0$,
2. $|m| \leq \sqrt{a_j}$

Damit $\hat{J}_+ | j, m \rangle$ nicht zu zu großen, unerlaubten m -Werten führt, muss ein maximales m_{max} (abhängig von j) existieren, für das gilt

$$\hat{J}_+ | j, m_{max} \rangle = 0 \quad . \quad (6.43)$$

Um m_{max} zu bestimmen, formen wir zunächst den Operator $\hat{J}_- \hat{J}_+$ um:

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = (\hat{J}_x - i \hat{J}_y)(\hat{J}_x + i \hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i \underbrace{[\hat{J}_x, \hat{J}_y]}_{i \hbar \hat{J}_z} = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z \quad (6.44)$$

Dann gilt

$$0 = \hat{J}_- \hat{J}_+ | j, m_{max} \rangle = \hbar^2 (a_j - m_{max}^2 - m_{max}) | j, m_{max} \rangle$$

also

$$a_j = m_{max}(m_{max} + 1) \quad (6.45)$$

6.5. Drehungen

Wegen (6.45) bestimmt m_{max} den Eigenwert a_j eindeutig. Wir können deshalb m_{max} mit der Quantenzahl j identifizieren:

$$m_{max} = j \quad (6.46)$$

Analog muss ein m_{min} existieren, mit

$$\hat{J}_- |j, m_{min}\rangle = 0 .$$

Ähnliche Überlegungen wie oben führen zu

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \quad (6.47)$$

und schließlich zu

$$a_j = m_{min}(m_{min} - 1) \quad (6.48)$$

Kombiniert man (6.45) mit (6.48), so erhält man.⁶

$$m_{min} = -j \quad (6.49)$$

Startet man also von $|j, m_{min}\rangle$ und wendet man wiederholt \hat{J}_+ an, so erhält man (siehe (6.40))

$$\overbrace{\hat{J}_+ \cdots \hat{J}_+}^{n \text{ Mal}} |j, m_{min}\rangle \propto |j, m_{min} + n\rangle . \quad (6.50)$$

Das geht solange, bis man $|j, m_{max}\rangle = |j, j\rangle$ erreicht, dann vernichtet das nächste \hat{J}_+ , gemäß (6.43), den Zustand. Damit genau $|j, j\rangle$ erreicht wird, muss $j - m_{min} = j - (-j) = 2j$ ganzzahlig sein. Außerdem gilt $j \geq 0$ wegen $m_{max} = j, m_{min} = -j$. Daher muss gelten:

$$j = \frac{n}{2} \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad (6.51)$$

Die Quantenzahl j ist somit halbzahlig oder ganzzahlig. Insgesamt erhalten wir

EIGENWERTE UND EIGENVEKTOREN DER DREHIMPULSOPERATOREN	
$\hat{J}^2 j, m\rangle$	$= \hbar^2 j(j+1) j, m\rangle$ (6.52a)
$\hat{J}_z j, m\rangle$	$= \hbar m j, m\rangle$ (6.52b)

⁶Eine zweite formale Lösung $m_{min} = j + 1$ wäre größer als m_{max} .

Symbol	Name	Wertebereich
j	Drehimpulsquantenzahl	$j = \frac{n}{2} \quad n \in \mathbb{N}_0$
m	magnetische Quantenzahl	$m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$

Tabelle 6.1: Quantenzahlen des Drehimpulsoperators.

Die Bezeichnung und erlaubten Werten dieser Quantenzahlen sind in der Tabelle zusammengefasst. Dieses Ergebnis ist allgemein und hängt nur von den Vertauschungsrelationen (6.31) ab.

In einem Eigenzustand $|j, m\rangle$ von \hat{J}^2 und J_z ist der Erwartungswert von \hat{J}_x und \hat{J}_y Null, denn aus $\hat{J}_{x,y} = (\hat{J}_+ \pm \hat{J}_-)/2$ folgt

$$\langle j, m | \hat{J}_{x,y} | j, m \rangle = \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m \rangle \pm \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m \rangle = 0, \quad (6.53)$$

da $|j, m\rangle$ und $|j, m \pm 1\rangle$ orthogonal sind.

Die Unschärfen von \hat{J}_x und \hat{J}_y erhält man aus

$$\langle j, m | \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 | j, m \rangle = \langle j, m | \vec{J}^2 - \hat{J}_z^2 | j, m \rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m^2). \quad (6.54)$$

Aus Symmetriegründen müssen beide Unschärfen gleich sein

$$(\Delta J_x)^2 = (\Delta J_y)^2 = \hbar^2 (j(j+1) - m^2) / 2. \quad (6.55)$$

Sie erfüllen die Unschärferelation, denn mit $m \leq j$ gilt

$$\Delta J_x \Delta J_y - \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{J}_z \rangle| = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m^2 - m) = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - m(m+1)) \geq 0. \quad (6.56)$$

Interessant ist auch, dass die rechte Seite von (6.54) immer größer als Null ist (außer bei $j = 0$). Somit kann $\langle \hat{J}_z^2 \rangle$ nie $\langle \vec{J}^2 \rangle$ erreichen, d.h. der Drehimpuls lässt sich nicht vollständig „ausrichten“. Eine Ausnahme stellt der Zustand mit $j = 0$ dar, da dann $\hat{J}_\alpha |0, 0\rangle = 0$ für alle α .

6.5. Drehungen

Normierung

Als nächstes bestimmen wir die Proportionalitätskonstanten $C_{m\pm}$ in (6.40) aus der Normierung (wir benutzen (6.44) und (6.47))

$$\langle j, m | \hat{J}_{\pm}^{\dagger} \hat{J}_{\pm} | j, m \rangle \stackrel{!}{=} |C_{m\pm}|^2 \underbrace{\langle j, m \pm 1 | j, m \pm 1 \rangle}_{=1}$$

$$\begin{aligned} |C_{m\pm}|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_{\mp} \hat{J}_{\pm} | j, m \rangle = \langle j, m | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z) | j, m \rangle \\ &= \hbar^2(j(j+1) - m^2 \mp m) = \hbar^2(j(j+1) - m(m \pm 1)) \end{aligned}$$

Wir finden $C_{m\pm} = 0$ für $m = \pm j$, konsistent mit (6.46) und (6.49).

Die Phase der $C_{m\pm}$ ist beliebig. Per Konvention wird $C_{m\pm}$ reell und positiv gewählt. Wir erhalten somit das wichtige Ergebnis

$$\hat{J}_{\pm} | j, m \rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} | j, m \pm 1 \rangle \quad . \quad (6.57)$$

Mit Hilfe von (6.57) kann man, ausgehend von $|j, -j\rangle$ (oder von einem beliebigen $|j, m_0\rangle$) alle andere $|j, m\rangle$ explizit konstruieren.

Wir haben die möglichen Eigenwerte von \hat{J}^2 aus der Kommutatoralgebra abgeleitet. Das heißt aber noch nicht, dass in der Natur alle Werte von j tatsächlich realisiert sind. Insbesondere entspricht $j = \frac{1}{2}$ *nicht* einem Bahndrehimpuls (s.u.), sondern, wie im Stern-Gerlach Experiment identifiziert, dem Spin eines Elektrons.

Generell gilt, dass Bahndrehimpulse ganzzahlige j -Werte besitzen (s.u.). Halbzahlige Werte kommen durch Addition von Spin mit Spin und (oder) Bahndrehimpuls zustande.

6.5.5 Der Bahndrehimpulsoperator im Ortsraum

Wir behandeln nun den Bahndrehimpulsoperator \hat{L} (6.29) alleine, ohne Spin, und lösen sein Eigenwertproblem im Ortsraum. \hat{L} erfüllt dieselben Vertauschungsrelationen (6.31) wie der Gesamtdrehimpulsoperator \hat{J} . In den zuvor hergeleiteten Gleichungen für \hat{J} können wir daher auch überall J durch L ersetzen.

Eigenwertgleichung in Kugelkoordinaten

Der Rotationsoperator $e^{-i\hat{L}_\alpha/\hbar}$ bewirkt eine *Drehung* von Achsen, aber keine radiale Änderung. Daher kann \hat{L} nur auf Winkelkoordinaten θ und φ wirken (wie wir auch noch explizit sehen werden) und es ist nützlich, Kugelkoordinaten $(r, \Omega) \equiv (r, \theta, \varphi)$ zu verwenden, mit

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \cdot \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cdot \cos \theta \end{aligned} \tag{6.58}$$

Der Bahndrehimpuls \hat{L} ist ein Spezialfall des Gesamtdrehimpulses \hat{J} . Man kann deshalb \hat{L}^2 und \hat{L}_z gleichzeitig diagonalisieren, mit Eigenzuständen, die jetzt $|l, m\rangle$ statt $|j, m\rangle$ benannt werden. Die Eigenfunktionen im Ortsraum sind die *Darstellung* der Eigenvektoren $|l, m\rangle$ in Winkelkoordinaten θ, φ :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) := \langle \theta, \varphi | l, m \rangle .$$

Sie heißen *Kugelflächenfunktionen* („spherical harmonics“). Sie bilden eine *vollständige Basis* im Raum aller winkelabhängigen Funktionen. Aus den Eigenwertgleichungen (6.52a) und (6.52b) wird⁷

⁷Wir verwenden jetzt ausnahmsweise auch für die Differentialoperatoren im Ortsraum Operatorzeichen.

6.5. Drehungen

EIGENWERTGLEICHUNGEN DER KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \equiv \langle \theta, \varphi | l, m \rangle, \quad (6.59)$$

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.60)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (6.61)$$

Von den Vertauschungsrelationen alleine wissen wir bereits, dass die Eigenwerte $m\hbar$ von \hat{L}_z ganzzahlige oder halbzahlige Vielfache von \hbar sind. Wir werden noch zeigen, dass beim Bahndrehimpuls nur ganzzahlige Werte von m und l möglich sind.

Ortsraumeigenfunktionen des Bahndrehimpulses

Die Berechnung der Eigenfunktionen $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ist relativ langwierig. Wir besprechen deswegen nur die Struktur der Rechnung, sowie als explizite Beispiele $l = 0$ und $l = 1$.

Die Schritte sind die folgenden:

- Aus dem Bahndrehimpulsoperator wird im Ortsraum

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \rightarrow -i\hbar \hat{\vec{r}} \times \nabla. \quad (6.62)$$

Diesen Differentialoperator kann man mit Hilfe von (6.58) in Kugelkoordinaten umschreiben.

- Der Operator \hat{L}_z produziert Rotationen um die z -Achse und wirkt deswegen nur auf den Winkel φ . Man findet die einfache Form

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.63)$$

Die Eigenwertgleichung von \hat{L}_z wird daher in Kugelkoordinaten zu

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = im Y_l^m(\theta, \varphi)$$

mit der einfachen Lösung

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} f(\theta), \quad (6.64)$$

mit einer beliebigen Funktion $f(\theta)$. Bei einer Drehung um 2π gehen die Koordinaten x, y, z eines Punktes \vec{x} in sich selber über, und daher tut dies auch der zugehörige Basisvektor $|\vec{x}\rangle$.⁸ Die Wellenfunktion $\psi(\vec{x}) \equiv \langle \vec{x} | \psi \rangle$ muss daher ebenfalls denselben Wert ergeben, woraus folgt, dass *beim Bahndrehimpuls m ganzzahlig sein muss*. Wegen $m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}$ muss dann auch **l ganzzahlig sein**.

- Wir können jetzt ausnutzen, dass beim höchstmöglichen Wert $m = l$ gilt $\hat{L}_+ |l, m = l\rangle = 0$. Hieraus wird die Differentialgleichung (letztlich nur in θ)

$$\hat{L}_+ Y_l^l(\theta, \varphi) = 0,$$

wobei in Kugelkoordinaten

$$\hat{L}_\pm \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.65)$$

gilt. Nach Normierung bekommen wir $Y_l^l(\theta, \varphi)$.

- Die restlichen Eigenfunktionen $Y_l^{l-1}, Y_l^{l-2}, \dots$ erhält man dann durch wiederholtes Anwenden von \hat{L}_- und nachfolgendes Normieren. Das Resultat ist:⁹

KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN ($m \geq 0$)
$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \cdot e^{im\varphi} \cdot \underbrace{\frac{\sin^m \theta}{2^l l!} \cdot \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l}}_{P_l^m(\cos \theta)}$

Die Funktionen mit $m < 0$ erhält man über $Y_l^{-m} = (-1)^m (Y_l^m)^*$

Bei Spiegelungen $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ gilt $Y_l^m(-\vec{r}) = (-1)^l Y_l^m(\vec{r})$.

Die Funktionen $P_l^m(\cos \theta)$ heißen „zugeordnete Legendrepolynome“.

⁸Im Unterschied dazu erhält ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Basisvektor wie $|+z\rangle$ bei einer Drehung um 2π ein Minuszeichen.

⁹Bezüglich des Faktors $(-1)^m$ gibt es auch andere Konventionen.

6.5. Drehungen

Die Orthonormalität $\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$ der Eigenvektoren wird zu

$$\int \int d\varphi d\cos\theta Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} . \quad (6.66)$$

Das Integrationsmaß hat hier die bei Kugelkoordinaten erwartete Form $d\Omega \equiv d\cos\theta d\varphi \equiv \sin\theta d\theta d\varphi$.

Die Eigenzustände sind auch *vollständig*, entsprechend $\sum_{lm} |l, m\rangle \langle l, m| = \hat{1}$:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta', \varphi') = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (6.67)$$

Daher kann man jede Funktion $f(\theta, \varphi)$ in Funktionen Y_l^m entwickeln:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (6.68)$$

Die Koeffizienten erhält man wie immer durch skalare Multiplikation von links mit $\langle l', m' |$. Im Raum der Winkelfunktionen wird daraus

$$c_{l'}^{m'} = \int \int d\varphi d\cos\theta Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi)^* f(\theta, \varphi) . \quad (6.69)$$

Beispiele: Rechnungen für $l = 0$ und $l = 1$

Der Einfachheit halber rechnen wir ohne Normierung.

Fall $l = 0$: Bei $l = 0$ gibt es nur $m = 0$, daher ist $\hat{L}_z Y_0^0 = 0$ und

$$\hat{L}_{\pm} Y_0^0 = 0 \Rightarrow \hat{L}_x Y_0^0 = \hat{L}_y Y_0^0 = 0 .$$

Somit ergeben alle Generatoren \hat{L}_{α} von Rotationen bei Anwendung auf Y_0^0 Null. Deswegen muss $Y_0^0(\theta, \varphi)$ rotationsinvariant sein, d.h. eine *Konstante*.

Fall $l = 1$: Aus (6.64) wissen wir, dass

$$Y_1^1 = e^{i\varphi} f(\theta)$$

Die Gleichung

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{\hat{L}_+}{\hbar} Y_1^{m=1} = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) Y_1^{m=1} = e^{2i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} f(\theta) - 1 \cdot \frac{\cos\theta}{\sin\theta} f(\theta) \right)$$

hat die Lösung $f(\theta) \propto \sin \theta$, und somit $Y_1^1 \propto e^{i\varphi} \sin \theta$.

Anwenden des Leiteroperators \hat{L}_- ergibt

$$Y_1^0 \propto \hat{L}_- Y_1^1 = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) e^{i\varphi} \sin \theta \propto \cos \theta$$

und ein zweites Mal

$$Y_1^{-1} \propto \hat{L}_- Y_1^0 = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cos \theta \propto e^{-i\varphi} \sin \theta.$$

Die niedrigsten Kugelflächenfunktionen, für $l = 0, 1, 2$, sind in Tab. 6.5.5 angegeben und in Abb. 6.4 graphisch dargestellt.

l	m	Kugelflächenfunktion
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
	± 1	$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

Tabelle 6.2: Die ersten Kugelflächenfunktionen.

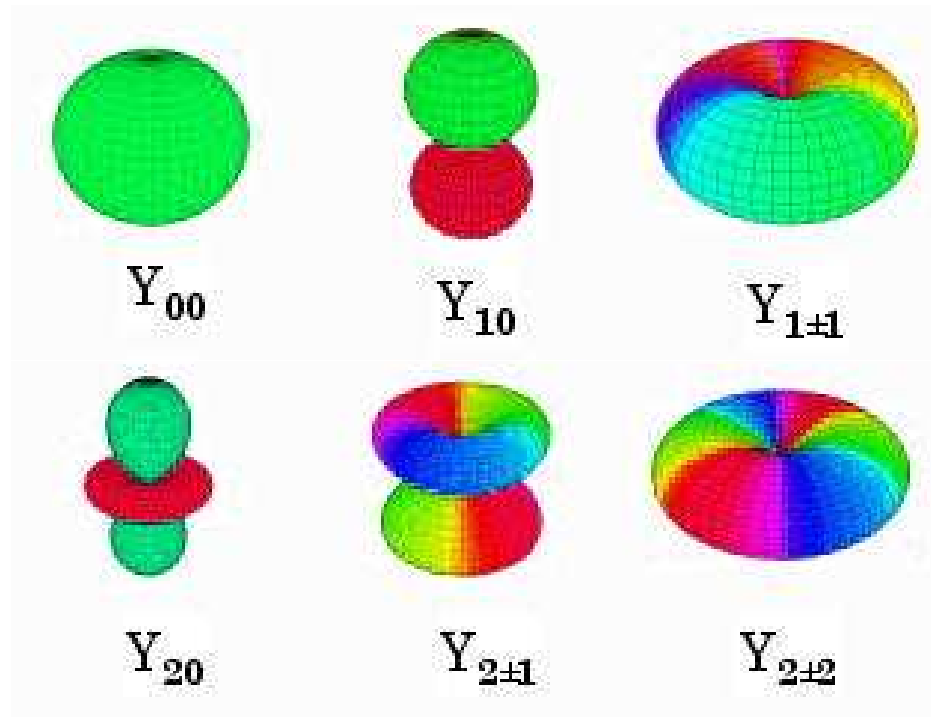


Abbildung 6.4: Darstellung der ersten Kugelflächenfunktionen Y_{lm} . Der Radius ist proportional zu $|Y_{lm}|^2$ dargestellt, und die Farbe repräsentiert die Phase $\arg(Y_{lm})$, mit (z.B.) grün= 0 und rot= π .

Kapitel 7

Die Schrödingergleichung im Zentralfeld

7.1 Radial- und Drehimpulsanteil

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein quantenmechanisches Teilchen in einem kugelsymmetrischen Potential (Zentralfeld) lautet

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad . \quad (7.1)$$

Hierbei ist $r = ||\vec{r}||$ die Norm des Ortsvektors und m_e die Masse des Teilchens.

In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls \vec{L} eine Erhaltungsgröße. Er ist durch die Anfangsbedingungen gegeben, und die Bewegungsgleichung des Teilchens reduziert sich in der klassischen Mechanik auf die Radialgleichung $\frac{dE}{dt} = 0$ mit $E = \frac{(m_e \dot{r})^2}{2m_e} + V_{eff}(r)$ in einem effektiven Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2m_e r^2} \quad , \quad (7.2)$$

das sich aus dem ursprünglichen Potential und einem Zentrifugal-Beitrag zusammensetzt. Wir werden versuchen, auch die Schrödingergleichung auf ein Radialproblem zu reduzieren. Dazu brauchen wir den Zusammen-

7.1. Radial- und Drehimpulsanteil

hang zwischen den Operatoren \hat{p}^2 und $\vec{\hat{L}}^2$. Wir erhalten ihn durch Umformen von $\vec{\hat{L}}^2$:

$$\begin{aligned}
 \vec{\hat{L}}^2 &= \left(\vec{\hat{r}} \times \vec{\hat{p}} \right)_\alpha \cdot \left(\vec{\hat{r}} \times \vec{\hat{p}} \right)_\alpha \\
 &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta'\gamma'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\
 &= (\delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} - \delta_{\beta\gamma'} \delta_{\gamma\beta'}) \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\
 &= \hat{r}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\beta}_{\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma - i\hbar \delta_{\beta\gamma}} \hat{p}_\gamma - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \underbrace{\hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'}}_{\hat{p}_{\beta'} \hat{r}_\gamma + i\hbar \delta_{\beta\gamma}} \\
 &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 - i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{p}_\beta \hat{r}_\gamma - i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} \\
 &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 - 2i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\gamma}_{\hat{r}_\gamma \hat{p}_\gamma - 3i\hbar} \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \vec{\hat{L}}^2 &= \vec{\hat{r}}^2 \vec{\hat{p}}^2 + i\hbar \vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}} - (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 \\
 \Rightarrow \\
 \vec{\hat{p}}^2 &= \frac{\vec{\hat{L}}^2 + (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 - i\hbar (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})}{\hat{r}^2} \quad (7.4)
 \end{aligned}$$

$$(7.5)$$

(Bei $\hbar \rightarrow 0$ würde dies zur Beziehung aus der klassischen Mechanik.) Der Hamiltonoperator nimmt hiermit die folgende Gestalt an

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{(\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})^2 - i\hbar (\vec{\hat{r}} \vec{\hat{p}})}{2m_e \hat{r}^2}}_{\tilde{T}} + V(r) + \frac{\vec{\hat{L}}^2}{2m_e \hat{r}^2} \quad (7.6)$$

Man erkennt bereits, dass \tilde{T} nur die Komponente von \vec{p} entlang \vec{r} enthält. Der Übergang in die Ortsdarstellung, mit der Zuordnung $\vec{\hat{r}} \rightarrow \vec{x}$ und $\vec{\hat{p}} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$, liefert

$$-\frac{2m_e}{\hbar^2} \tilde{T} \rightarrow \frac{\left((\vec{r} \cdot \vec{\nabla})^2 + (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \right)}{r^2}$$

In Kugelkoordinaten ist $\vec{r} = r \vec{e}_r$ und daher benötigen wir von $\vec{\nabla}$ nur die Komponente entlang \vec{e}_r :

$$\vec{r} \cdot \vec{\nabla} = r \frac{\partial}{\partial r},$$

also

$$\begin{aligned}\tilde{T} &\rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right)\end{aligned}$$

und somit für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r}_{\hat{A}(r)} + V(r) + \frac{1}{2m_e} \frac{\vec{L}^2}{r^2} \quad . \quad (7.7)$$

Man kann hier den letzten Term als Zentrifugalbeitrag erkennen (s. (7.2)).

7.2 Produktansatz für die Schrödingergleichung

In der Schrödingergleichung

$$\left(\hat{A}(r) + \frac{1}{2m_e} \frac{\vec{L}^2}{r^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

wirkt der erste Term nur auf r und der zweite nur auf θ und φ . Man kann daher beide gemeinsam diagonalisieren, d.h. ein Produkt

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (7.8)$$

ansetzen.

Nach Multiplikation mit r^2 wird die Schrödingergleichung dann zu

$$R(r) \frac{\vec{L}^2}{2m_e} Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi) r^2 (E - \hat{A}(r)) R(r) .$$

Weitere Multiplikation mit $(R(r) \cdot Y(\theta, \varphi))^{-1}$ von links ergibt

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{\vec{L}^2}{2m_e} Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{R(r)} \left(r^2 (E - \hat{A}(r)) R(r) \right) =: \kappa \quad .$$

7.2. Produktansatz für die Schrödingergleichung

Da die linke Seite nur θ und φ , die rechte Seite hingegen nur r enthält, muss κ eine Konstante sein und wir erhalten wie erwartet zwei in Winkel- und Radialanteil getrennte Differentialgleichungen

$$\frac{\vec{L}^2}{2m_e} Y_l^m(\theta, \varphi) = \kappa Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.9)$$

$$\left(\hat{A}(r) + \frac{\kappa}{r^2}\right) R(r) = E R(r) \quad (7.10)$$

Gl. (7.9) ist die bereits gelöste Eigenwertgleichung des Drehimpulsoperators, deren Eigenwerte den Parameter $\kappa = \frac{\hbar^2}{2m_e} l(l+1)$ mit der Drehimpulsquantenzahl in Verbindung bringen. Einsetzen in die Radialgleichung Gl. (7.10) ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right) R(r) = E R(r)$$

Multiplikation von links mit r liefert mit $\chi(r) := r R(r)$ schließlich die

<p>SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN RADIALTEIL DER WELLENFUNKTION</p> <hr/> $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \underbrace{\left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right)}_{V_{eff}(r)} \chi(r) = E \chi(r) \quad . \quad (7.11)$

Aus dem \vec{L}^2 der klassischen Mechanik Gl. (7.2) ist quantenmechanisch $\hbar^2 l(l+1)$ geworden. Die Lösung dieser Differentialgleichung hängt vom jeweiligen Potential ab. Die gesamte Wellenfunktion ψ ist

$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad , \quad (7.12)$

wobei nur die Quantenzahlen des Drehimpulses explizit angegeben wurden. Quantenzahlen, die sich aus dem Radialanteil ergeben, werden später eingeführt. Allgemein können wir bereits erkennen, dass die Energien, wegen der Rotationsinvarianz in m , $(2l+1)$ -fach entartet sind .

7.3 Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Das Wasserstoffatom H und seine Isotopen ${}^2\text{H} = \text{D}$ und ${}^3\text{H} = \text{T}$, sowie die Ionen He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} sind die einfachsten atomaren Systeme. Ihre Kernladung ist ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung und die *Elektronenhülle besteht ausschließlich aus einem Elektron*.

Ohne äußere Kräfte wirkt nur die Coulombwechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Dies ist zunächst ein Zweikörperproblem, und kein einzelnes Teilchen in einem Zentralpotential. Wie in der klassischen Mechanik kann man aber Schwerpunktskoordinaten $\vec{R} \equiv m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2$, $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ und Relativkoordinaten $\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\vec{p} = m_{red}(\frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2})$ einführen, wobei 1, 2 die Teilchen (Kern und Elektron) nummerieren, und $\frac{1}{m_{red}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ die reduzierte Masse gibt. Dies ist eine *kanonische Transformation* und man kann leicht zeigen, dass die korrekten Vertauschungsrelationen zwischen den zugehörigen Orts- und Impulsoperatoren erhalten bleiben. Der Vorteil ist, dass der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m_{red}} + V(\hat{r})$$

jetzt separiert und man getrennt die Bewegung des Schwerpunktes (freies Teilchen) und die der Relativbewegung lösen kann. Letztere beschreibt nun ein *einzelnes* Teilchen mit Masse m_{red} im Potential $V(r)$. Da die Kerne in Wasserstoff-ähnlichen Atomen viel schwerer sind als das einzelne gebundene Elektron, ist m_{red} im wesentlichen die Elektronmasse und wir werden im folgenden der Einfachheit halber die Elektronmasse m_e statt m_{red} benutzen.

Wir verwenden die Abkürzungen

$$\begin{aligned} m_e &= \text{Masse des Elektrons} \\ +Ze &= \text{Ladung des Kerns} \\ -e &= \text{Ladung des Elektrons} \end{aligned}$$

Die potentielle Energie (Coulombenergie) des Systems ist in Gaußschen

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Einheiten¹ gegeben durch

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Die stationäre Schrödingergleichung wird dann zu

$$\hat{H}\psi(\vec{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(x)\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

Aus Gl. (7.12) wissen wir bereits, dass

$$\psi(\vec{x}) = \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\chi(r)}{r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad ,$$

wobei $\chi(r)$ der Radialanteil der Schrödingergleichung ist, dessen Quantenzahlen noch nicht spezifiziert sind. Aus der radialen Schrödingergleichung (7.11) wird

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \left(-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \chi(r) &= E \chi(r) \\ \Rightarrow \chi''(r) + \underbrace{\left(\frac{Ze^2 2m_e}{\hbar^2} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)}_{=: \frac{2Z}{a_0}} \chi(r) &= 0 \quad . \quad (7.13) \end{aligned}$$

In dieser Gleichung tritt eine charakteristische Länge atomarer Systeme auf, der sogenannte Bohrsche Radius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad . \quad (7.14)$$

Für $r \rightarrow \infty$ vereinfacht sich Gl. (7.13) zu

$$\chi''(r) = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \chi(r) \quad .$$

Wir untersuchen hier gebundene Zustände, das sind solche mit negativer Energie, $E < 0$. Wenn die Energie negativ ist, ist auch $E - V(r)$ für $r \rightarrow \infty$

¹Für mikroskopische Phänomene sind Gaußsche Einheiten bequemer als die SI-Einheiten, da viele Vorfaktoren einfacher werden.

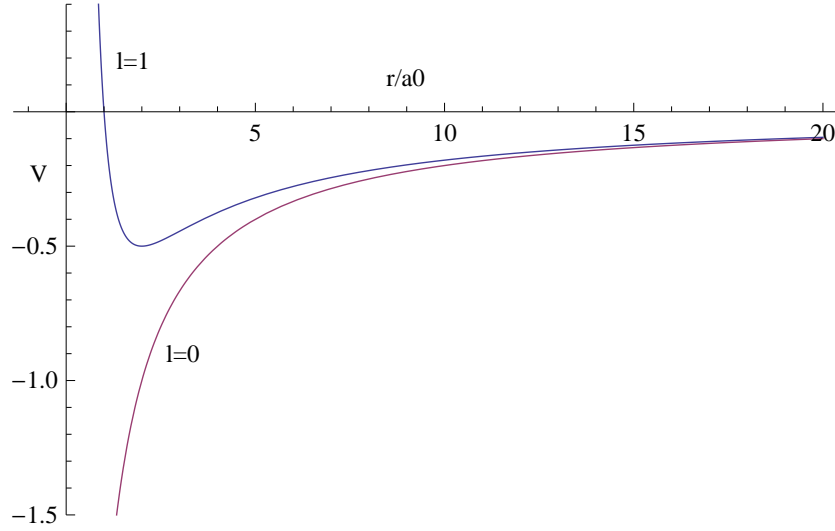


Abbildung 7.1: *Effective Coulomb-Potential* $V_{eff}(r)$ (7.11) in atomaren Einheiten für $l = 0$ und $l = 1$.

negativ und die Schrödingergleichung führt zu einem exponentiellen Abfall der Wellenfunktion. (Neben den gebundenen Zuständen gibt es noch Streuzustände mit positiver Energie.) Für $r \rightarrow \infty$ lautet Gl. (7.13) nun

$$\chi''(r) = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \chi(r) =: \gamma^2 \chi(r) \quad .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist bekanntlich

$$\chi(r) = ae^{-\gamma r} + be^{+\gamma r} \quad .$$

Der zweite Summand ist nicht normierbar. Er beschreibt also keinen gebundenen Zustand und wir setzen deshalb aus physikalischen Gründen $b = 0$.

Für beliebige r machen wir den Ansatz

$$\boxed{\chi(r) = F(r) e^{-\gamma r}} \quad (7.15)$$

und setzen ihn in Gl. (7.13) ein. Zusammen mit

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi(r) = e^{-\gamma r} \left(F''(r) - 2\gamma F'(r) + \gamma^2 F(r) \right)$$

erhalten wir

$$e^{-\gamma r} \left(F''(r) - 2\gamma F'(r) + \gamma^2 F(r) + \left(\frac{2Z}{a_0} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \gamma^2 \right) F(r) \right) = 0$$

$$\Rightarrow F''(r) - 2\gamma F'(r) + \left(\frac{2Z}{a_0} r - l(l+1) \right) \frac{1}{r^2} F(r) = 0 \quad (7.16)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lässt sich als eine verallgemeinerte Potenzreihe ansetzen

$$F(r) = r^\sigma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^\mu \quad (7.17)$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma},$$

wobei die führende Potenz σ herausgezogen wurde, so dass $c_0 \neq 0$ gilt. Einsetzen in (7.16) ergibt

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma)(\mu + \sigma - 1) r^{\mu+\sigma-2} - 2\gamma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma) r^{\mu+\sigma-1}$$

$$+ \frac{2Z}{a_0} \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-1} - l(l+1) \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-2} = 0.$$

Wir fassen Terme gleicher Potenz in r zusammen

$$c_0(\sigma(\sigma-1) - l(l+1))r^{\sigma-2}$$

$$+ \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ c_{\mu+1}(\mu+1+\sigma)(\mu+\sigma) - 2\gamma c_\mu(\mu+\sigma) \right. \quad (7.18)$$

$$\left. + \frac{2Z}{a_0} c_\mu - l(l+1)c_{\mu+1} \right\} r^{\mu+\sigma-1} = 0$$

Die Potenzen r^l müssen individuell verschwinden, da die Gleichung für beliebige Werte von r gelten muss und die $\{r^l\}$ ein vollständiges, linear unabhängiges Basissystem bilden. Zunächst folgt aus der Bedingung $c_0 \neq 0$ für σ die Bedingung

$$\sigma(\sigma-1) = l(l+1).$$

Hierfür gibt es zwei Lösungen $\sigma = l + 1$ und $\sigma = -l$. Man kann mit einiger Rechnung zeigen, dass die Wellenfunktion für die zweite Lösung bei $r = 0$ zu stark divergiert, so dass sie nicht normierbar ist (bzw. dass bei $l = 0$ die kinetische Energie divergiert). Wir können daher $\sigma = l + 1$ verwenden. Einsetzen in Gl. (7.18) liefert die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten c_μ . Für alle $\mu \geq 0$ gilt

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} = \frac{2\gamma(\mu + l + 1) - 2\frac{Z}{a_0}}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1) - l(l + 1)} \quad . \quad (7.19)$$

Das Verhalten für $\mu \gg 1$ ist

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} \xrightarrow{\mu \gg 1} \frac{2\gamma}{\mu + 1} \quad .$$

Das ist dasselbe Verhalten, das die Koeffizienten der Exponentialfunktion $e^{2\gamma r}$ haben

$$e^{2\gamma x} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(2\gamma)^\mu}{\mu!} x^\mu \quad .$$

Da die hohen Potenzen $\mu \gg 1$ das Verhalten der Funktion für große r bestimmen, verhält sich χ für große r wie

$$\chi(r) = F(r) e^{-\gamma r} \simeq r^{l+1} e^{2\gamma r} \cdot e^{-\gamma r} = r^{l+1} e^{\gamma r} ,$$

wenn die Potenzreihe nicht *abbricht*. Dann divergiert $\chi(r)$ für $r \rightarrow \infty$ und beschreibt wieder keinen normierbaren, gebundenen Zustand. Wir müssen also erreichen, dass die Reihe abbricht. Es kann in der Tat erreicht werden, dass ein Koeffizient c_{μ^*+1} in Gl. (7.19) , und somit alle nachfolgenden, verschwinden. Das ist genau dann der Fall, wenn

$$\gamma = \frac{\frac{2Z}{a_0}}{2(\mu^* + l + 1)} = \frac{Z}{a_0 \cdot (\mu^* + l + 1)} \quad ; \quad \mu^* \in \mathbb{N}_0 \quad .$$

Für die Energie bedeutet das

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \gamma^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\frac{Z^2}{a_0^2}}{(\mu^* + l + 1)^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} \right) \frac{Z^2}{(\mu^* + l + 1)^2} \quad .$$

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Die Energie ist also quantisiert. Es ist üblich, eine modifizierte Quantenzahl

$$n = \mu^* + l + 1 \quad (7.20)$$

anstelle von μ^* einzuführen. Aus $\mu^* \geq 0$ und $l \geq 0$ folgt $n \geq 1$ und die erlaubten Energien der gebundenen Zustände sind

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ &= -\text{Ry} \frac{Z^2}{n^2} . \end{aligned}$$

Die natürliche Einheit der Energie ist das

RYDBERG <hr style="border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 5px 0;"/> $1\text{Ry} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \simeq 13.6\text{eV} . \quad (7.21)$

Wegen $\mu + l + 1 = n$ sind bei gegebener *Hauptquantenzahl* n nur Drehimpulsquantenzahlen $l < n$ erlaubt.

Symbol	Name	erlaubte Werte
n	Hauptquantenzahl	$n = 1, 2, 3, \dots$
l	Drehimpulsquantenzahl	$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$
m	magnetische Quantenzahl	$m = \{-l, -l + 1, \dots, +l - 1, l\}$ $2l + 1$ mögliche Werte

Tabelle 7.1: Quantenzahlen des H-Atoms mit Wertebereichen.

7.3.1 Entartung

Die Energie E_n hängt hier nur von der Hauptquantenzahl n ab (\rightarrow S. 232). Zu festem n kann die Drehimpulsquantenzahl l die Werte $l = 0, 1, \dots, n-1$ annehmen. Zu jedem l wiederum sind $2l + 1$ Werte für die magnetische Quantenzahl möglich. Die Anzahl der entarteten Zustände ist somit

$$\begin{aligned} \text{Entartung} &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \\ &= n + 2 \sum_{l=0}^{n-1} l \\ &= n + 2 \frac{n(n-1)}{2} = n^2 \end{aligned}$$

(Der Elektronspin konnte bei der gesamten Rechnung ignoriert werden, denn er kommt in \hat{H} nicht vor. Für jedes der n^2 Orbitale gibt es 2 Spinzustände mit derselben Energie.)

- Aus der Rotationsinvarianz folgt allgemein, dass der Hamiltonoperator die Form (7.7) $\hat{A}(r) + \frac{1}{2m_e} \frac{\vec{L}^2}{r^2}$ hat. Die Energie kann deswegen von radialen Quantenzahlen und von der Bahndrehimpulsquantenzahl l abhängen, bei Rotationsinvarianz ganz allgemein aber nicht von der magnetischen Quantenzahl m . Die Rotationsinvarianz erklärt daher die entsprechende $(2l + 1)$ -fache Energieentartung.
- Die höhere Entartung beim Wasserstoff bedeutet, dass es hier eine weitere Erhaltungsgröße, nämlich den *Runge-Lenz Vektor* gibt. Er ist klassisch definiert als

$$\vec{N} = \vec{p} \times \vec{L} - e^2 Z m_e \vec{e}_r$$

Quantenmechanisch

$$\vec{N} = \frac{1}{2} (\vec{p} \times \vec{L} + \vec{L} \times \vec{p}) - e^2 Z m_e \vec{e}_r$$

Dieser Vektor ist nur im $\frac{1}{r}$ -Potential und auch nur bei der nichtrelativistischen Schrödingergleichung eine Erhaltungsgröße. Man spricht daher auch von *zufälliger Entartung*.

7.3.2 Energieschema des H-Atoms (Z=1)

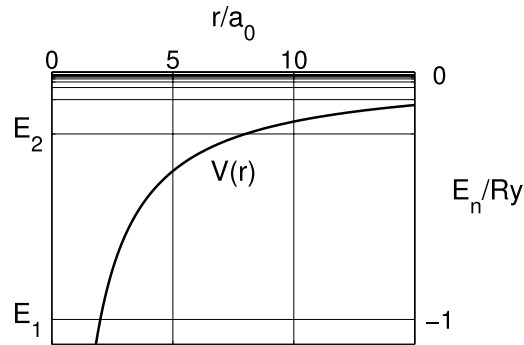


Abbildung 7.2: Coulombpotential (durchgezogene Kurve) und Energieniveaus des H-Atoms in Ry.

Das H-Atom definiert charakteristische Werte für Energie und Länge

$$1 \text{ Ry} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad .$$

Das einfache Energieschema $E_n = -Ry/n^2$ des Wasserstoffatoms ist in Abb. 7.2 skizziert.

Die übliche Konvention zur Benennung von Atomorbitalen ist $^n l_j$, z.B. $^2 p_{3/2}$, mit der Hauptquantenzahl n und der Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses. Der Bahndrehimpuls wird mit den Buchstaben s, p, d, f, \dots für $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ geschrieben.

7.3.3 Lichtemission

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik strahlt beschleunigte Ladung Energie ab. Das hieße, daß ein Elektron, das klassisch auf einer Ellipsenbahn um den Kern kreisen würde, permanent Energie abstrahlen würde. Es müßte dadurch spiralförmig in den Kern stürzen. Das steht natürlich im Widerspruch zur Beobachtung stabiler Atome. Klassisch würde man zudem ein kontinuierliches Emissionsspektrum erwarten.

Man findet experimentell aber isolierte Spektrallinien, die den Ergebnissen der Quantenmechanik sehr gut entsprechen. Quantenmechanisch sind im Atom nur die Energien E_n erlaubt. Wenn ein Elektron einen Übergang $E_{n_i} \rightarrow E_{n_f}$ (initial \rightarrow final) macht, wird die freiwerdende Energie $E_{n_i} - E_{n_f}$ in Form eines Photons mit der Energie

$$E_{n_i} - E_{n_f} = \hbar \omega = -\text{Ry} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \left(\frac{n_i^2 - n_f^2}{n_i^2 n_f^2} \right) \text{Ry}$$

emittiert. Experimentell wurden anfänglich drei Typen von Übergängen beobachtet, die *Lyman*, *Balmer* und *Paschen Serien*

Zur Erinnerung

$$\begin{aligned} E &= h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{h \cdot c}{E} \\ h \cdot c &= 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

Lyman Serie ($n_f = 1$) :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2}{n^2 - 1} \right) \quad n = 2, 3, \dots \\ &= 90 \dots 120 \text{ nm} \quad (\text{UV}) \end{aligned}$$

Balmer Serie ($n_f = 2$) :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2 \cdot 4}{n^2 - 4} \right) \quad n = 3, 4, \dots \\ &= 360 \dots 660 \text{ nm} \quad (\text{sichtbar}) \end{aligned}$$

Paschen Serie ($n_f = 3$) :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2 \cdot 9}{n^2 - 9} \right) \quad n = 4, 5, \dots \\ &= 800 \dots 1900 \text{ nm} \quad (\text{infrarot}) \end{aligned}$$

Isotopeneffekt

Deuterium hat eine etwa doppelt so schweren Kern ($M \approx 2M_p$) wie normaler Wasserstoff ($M = M_p$). Da das Massenverhältnis

$$\frac{m_e}{M_p} \simeq \frac{1}{1836}$$

sehr klein ist, kann man die effektive Masse m_{red} schreiben als

$$m_{red} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{M}\right).$$

Dies führt zu einer nur geringen Modifikation der Energien

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{m_e \cdot e^2}{2\hbar \cdot n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ &= \frac{\text{Ry}}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ \Rightarrow \\ \Delta E_n &= E_n^D - E_n^H = \frac{\text{Ry}}{n^2} \left(\frac{m_e}{M_p} - \frac{m_e}{2M_p}\right) \\ &= \frac{\text{Ry}}{n^2} \cdot \underbrace{\frac{m_e}{2M_p}}_{2,7 \cdot 10^{-4}} \\ \Rightarrow \left| \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right| &\stackrel{n=1}{=} 2,7 \cdot 10^{-4} \Rightarrow |\Delta \lambda| = O(1 \text{ \AA}) \quad . \end{aligned}$$

7.3.4 Wasserstoff-Wellenfunktion

Aufgrund von (7.20) hat der letzte nicht verschwindende Term in der Reihe ((7.17)) den Index $\mu^* = n - l - 1$. Die Reihe lautet daher

$$F(r) = r^{l+1} \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_{\mu} r^{\mu} \quad . \quad (7.22)$$

Die Funktion $F(r)$ ist somit ein Polynom n -ten Grades.

Die gesamte Wasserstoff-Wellenfunktion ist

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{\chi_{nl}}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad .$$

Für den Radialteil der Wellenfunktion haben wir bisher gefunden

$$R_{nl}(r) = \frac{\chi_{nl}(r)}{r} = e^{-\gamma r} F_{nl}(r) \frac{1}{r} = e^{-\gamma r} r^l \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_{\mu} r^{\mu}$$

$$\gamma = \frac{Z}{na_0} \quad .$$

Die weitere Berechnung der Koeffizienten c_{μ} erfolgt über die Rekursionsgleichung (7.19). Dabei kommt man zu der sogenannten entarteten Hypergeometrischen Funktion

$${}_1F_1(-\nu, \alpha, 2\gamma r) := \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{-\nu(-\nu+1) \dots (-\nu+\mu-1)}{\alpha(\alpha+1) \dots (\alpha+\mu-1)} \frac{(2\gamma r)^{\mu}}{\mu!} \quad ,$$

einem Polynom vom Grad ν . Sie hängt mit dem orthogonalen Laguerre-Polynom² $L_{\nu}^{\alpha-1}$ vom Grad ν zusammen

$$L_{\nu}^{\alpha-1}(x) = \binom{\nu + \alpha - 1}{\nu} {}_1F_1(-\nu, \alpha, 2\gamma r) \quad .$$

Man erhält schließlich den

² Es gibt in der Literatur zwei unterschiedliche Definitionen der Laguerre-Polynome. Zwischen der hier verwendeten Definition L_n^{α} und der anderen Definition \tilde{L} besteht die Beziehung $L_n^{\alpha} = \frac{(-1)^{\alpha}}{(n+\alpha)!} \tilde{L}_{n+\alpha}^{\alpha}$

ORTSANTEIL DER WASSERSTOFF-WELLENFUNKTIONEN

$$\begin{aligned}
 R(r) \equiv \frac{\chi_{nl}(r)}{r} &= (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\gamma r) \\
 &= (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right)^{1/2} \frac{1}{(2l+1)!} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r} \\
 &\quad \times {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, 2\gamma r) \quad .
 \end{aligned}$$

Normierung

Die Normierung der Wellenfunktion ist so gewählt, dass

$$\int_0^\infty \left(\frac{\chi_{nl}(r)}{r} \right)^2 r^2 dr = 1 \quad . \quad (7.23)$$

Der Faktor r^2 stammt vom Volumenelement $d^3r = r^2 dr d\Omega$ und stellt sicher, dass die Wellenfunktionen zusammen mit dem Winkelanteil orthonormal sind.

Bohr-Sommerfeld

Interessant ist der Vergleich mit dem Bohr-Sommerfeld-Modell fester quantisierter Elektronbahnen, im Fall mit maximalem Drehimpuls $l = n - 1$. In diesem Fall ist ${}_1F_1(0, 2n; r) = 1$ und der Radialanteil der Wellenfunktion vereinfacht sich zu

$$\frac{\chi_{n,n-1}(r)}{r} = (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{1}{2n(2n-1)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^{n-1} e^{-\gamma r} \quad .$$

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$p(r) = |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \propto (2\gamma r)^{2n} e^{-2\gamma r} = e^{-2\gamma r + (2n) \ln(2\gamma r)} \quad .$$

Sie hat ein Maximum bei $r = \frac{n}{\gamma} = n^2 a_0$. Diese Werte stimmen mit dem Radius der Bohr-Sommerfeld-Theorie überein. Diese Übereinstimmung sollte aber nicht überbewertet werden, da die Elektronen nicht auf klassischen stationären Bahnen umlaufen.

Erwartungswerte

Mit der Wellenfunktion Ψ_{nlm} können z.B. folgende oft benötigte Erwartungswerte berechnet werden

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} \left(3n^2 - l(l+1) \right) \quad (7.24a)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \left(5n^2 + 1 - 3l(l+1) \right) \quad (7.24b)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0} \quad . \quad (7.24c)$$

Wellenfunktionen

Für spätere Rechnungen benötigen wir die

GRUNDZUSTANDSWELLENFUNKTION DES H-ÄHNLICHEN ATOMS

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^3}{a_0^3 \pi} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \quad . \quad (7.25)$$

Das Maximum des Radialanteils der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|r^2 \psi(r)|^2$ liegt bemerkenswerterweise beim Radius a_0 , der auch aus dem Bohrschen Atommodell folgt.

Weitere Radialwellenfunktionen R_{nl} (normiert nach (7.23)) sind

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/(2a_0)} \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(2a_0)}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

7.3.5 Korrekturen zum Wasserstoffspektrum

Die Schrödingergleichung enthält nicht die gesamte Physik des Wasserstoffatoms. Korrekturen ergeben sich aus:

- Relativistischer Einteilchenphysik (Dirac-Gleichung). Sie ist für das Wasserstoffatom exakt lösbar. Der Spin des Elektrons ist automatisch enthalten. Räumliche Rotationen werden vom *Gesamt*-Drehimpulsoperator $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ erzeugt, wodurch die sogenannte *Spin-Bahn-Kopplung* entsteht. (Bei der Schrödingergleichung kann man sie von Hand hinzufügen). Die Energien des Wasserstoffatoms hängen nicht nur von n , sondern auch von j ab. Letztere Abhängigkeit ist die *Feinstruktur* des Spektrums.
- Relativistischer Vielteilchenphysik (Quantenelektrodynamik, QED), mit Elektronen, Positronen, und Photonen. Sie ergibt (störungstheoretisch berechnet) die sogenannte *Lamb-Shift*, z.B. eine Aufspaltung der Niveaus $^2s_{1/2}$ und $^2p_{1/2}$.
- Wechselwirkung des Elektrons-Spins mit dem Kernspin. Hieraus resultiert die (ebenfalls störungstheoretisch berechnete) *Hyperfineinstruktur*, mit weiteren Aufspaltungen gemäß der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses von Elektron und Kern. Die Aufspaltungen sind um einen Faktor $O(1000)$ kleiner als diejenigen der Feinstruktur.

Zusammen reproduzieren diese sehr genau berechenbaren quantenmechanischen Effekte das Spektrum von Wasserstoff-ähnlichen Atomen mit extrem hoher Genauigkeit.

Kapitel 8

Anwendungen: Zwei-Zustands-Systeme

Bei Systemen mit nur zwei relevanten Zuständen sind quantenmechanische Effekte am stärksten. Solche Systeme werden auch für besonders wichtige Anwendungen der Quantenmechanik benutzt, wie z.B. Magnetresonanz, Laser, oder Quantencomputer.

8.1 Nicht-zeitabhängige Wechselwirkung

Zunächst betrachten wir ein System, in dem ein Teilchen zwischen zwei Zuständen tunneln kann. Als Beispiel dient uns das Ammoniak-Molekül.

8.1.1 Doppelter Potentialtopf: Beispiel NH_3

Im Ammoniak-Molekül NH_3 bilden die Wasserstoffatome ein (vertikal gedachtes) Dreieck, die Basis einer Pyramide. Das Stickstoffatom kann sich in gleichwertigen Positionen *links* oder *rechts* der Ebene des Dreiecks befinden, zwischen denen es eine Potentialbarriere gibt, durch die das Stickstoffatom (relativ zur Ebene der Wasserstoffatome) *tunneln* kann.

Die potentielle Energie für das Stickstoffatom ist *symmetrisch* für Koordinaten x links bzw. rechts der Ebene. Deshalb sind alle Eigenzustände von NH_3 auch Eigenzustände des Paritätsoperators, d.h. symmetrische bzw.

8.1. Nicht-zeitabhängige Wechselwirkung

antisymmetrische Zustände $|\psi_{S,A}\rangle$ mit

$$\psi_{S,A}(x) = \pm \psi_{S,A}(-x), \quad (8.1)$$

wobei x die Koordinate senkrecht zur Basisebene ist. Aus dem Knotensatz wissen wir, dass der Grundzustand symmetrisch ist, und der erste angeregte Zustand antisymmetrisch.¹

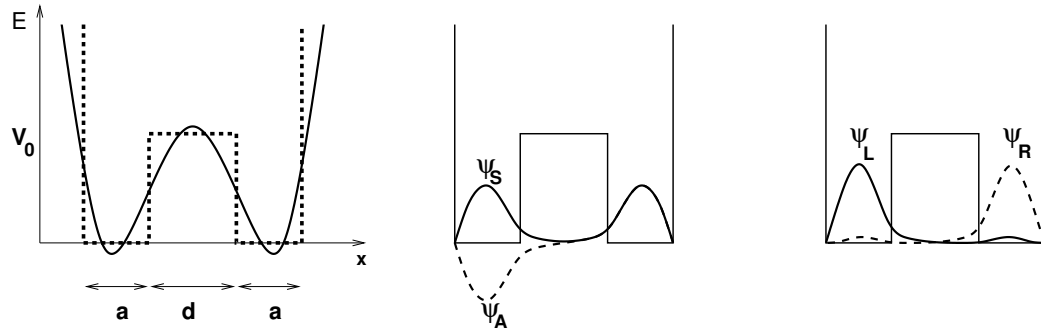


Abbildung 8.1: Links: Näherungsweise realistisches Doppelmuldenpotential und idealisiertes Kastenpotential für das Stickstoffatom in NH_3 . Mitte: Skizze der tiefstliegenden Eigenfunktionen. Rechts: Die Linearkombinationen $|\psi_{L,R}\rangle = (|\psi_S\rangle \pm |\psi_A\rangle) / \sqrt{2}$.

Um die folgenden Überlegungen zu vereinfachen, behandeln wir das Potential für das Stickstoffatom näherungsweise als einen unendlich tiefen doppelten Potentialtopf (s. Abb. 8.1) mit einer Barriere der Höhe V_0 . Wir werden nur die beiden tiefstliegenden Eigenzustände $|\psi_S\rangle$ und $|\psi_A\rangle$ berechnen. Die Rechnung verläuft analog zum endlich tiefen Potentialtopf (Kap. 4.3.2). Die Wellenfunktion muss bei $x = \pm(\frac{d}{2} + a)$ verschwinden. Bei Ammoniak ist V_0 (viel) größer als die tiefstliegenden Eigenenergien. Der Ansatz lautet dann

$$\psi_{S,A}(x) = \begin{cases} \pm c \sin k(\frac{d}{2} + a + x) & \text{(linker Bereich)} \\ c' \cosh \kappa x & \text{(Mitte, symmetrisch)} \\ c' \sinh \kappa x & \text{(Mitte, antisymmetrisch)} \\ c \sin k(\frac{d}{2} + a - x) & \text{(rechter Bereich)} \end{cases} \quad (8.2)$$

¹Es gibt natürlich weitere angeregte Zustände, auch bezüglich Rotations- und internen Vibrationsmoden. Diese können hier unberücksichtigt bleiben.

mit $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Aus den Stetigkeitsbedingungen folgt

$$\tan ka = -\frac{k}{\kappa} \coth \frac{\kappa d}{2} \quad (8.3)$$

für die symmetrische, und dasselbe mit \tanh für die antisymmetrische Lösung. Diese Gleichungen kann man numerisch oder graphisch lösen. Qualitativ können wir die Form der Wellenfunktionen für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand schon ohne weitere Rechnung skizzieren, aufgrund der früheren Ergebnisse beim endlich tiefen Potentialtopf, dem Knotensatz, und der Stetigkeit von $\psi(x)$. Eine solche Skizze ist in Abb. 8.1 wiedergegeben.

Wir betrachten zunächst den Grenzfall, dass die Potentialbarriere unendlich hoch ist. Dann muss die Wellenfunktion innerhalb der Barriere verschwinden ($c' = 0$) und wir haben zwei unendlich tiefe Potentialtöpfe, mit den Eigenenergien $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$, d.h. der Grundzustandsenergie

$$E_\infty = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (8.4)$$

in beiden Töpfen. Die Zustände links und rechts sind hier orthogonal und man kann beliebige Linearkombinationen der Zustände gleicher Energie bilden, insbesondere auch solche, die gleichzeitig Eigenfunktionen $\psi_{S,A}(x)$ des Paritätsoperators sind. Dies sind hier die Summe bzw. Differenz der Grundzustandsfunktionen in den beiden Töpfen, beide mit derselben Energie E_∞ .

Bei NH_3 ist die Potentialschwelle zwischen den beiden Töpfen nicht unendlich groß, aber gegenüber den betrachteten Eigenenergien sehr hoch und breit, d.h. $E \ll V_0$ und $\kappa a \gg 1$. Die sinusförmige Wellenfunktion in den beiden Töpfen ist jetzt breiter, da sie in die Barriere hineinragt. Deshalb ist zu erwarten, dass die Energien niedriger liegen. In der Tat erhält man aus (8.3) die Energien der tiefstliegenden symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustände nach einiger Rechnung näherungsweise zu

$$E_{S,A} \simeq E_M \mp A \quad (8.5)$$

mit

$$E_M := E_\infty \left(1 - \frac{2}{Ka}\right) \quad \text{und} \quad A \simeq E_\infty \frac{4e^{-Kd}}{Ka} \quad (8.6)$$

8.1. Nicht-zeitabhängige Wechselwirkung

und $K = \sqrt{2m(V_0 - E_\infty)}$. Die Energien sind in Abb. 8.2 veranschaulicht. Die Energie E_M liegt niedriger als E_∞ . Die Energien von $|\psi_S\rangle$ und $|\psi_A\rangle$ unterscheiden sich um die Aufspaltung $2A$, mit der sogenannten *Tunnelamplitude* A (s.u.).

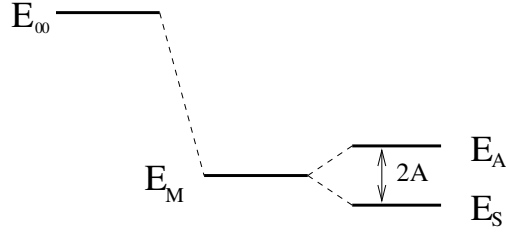


Abbildung 8.2: Tiefstliegende Energien des doppelten Potentialtopfs

Für die Aufspaltungsenergie $2A$ sieht man in (8.6) die charakteristische exponentielle Abhängigkeit von der Größe der Potentialbarriere, die wir schon beim Tunneleffekt gefunden haben.

Tunnelfrequenz

Klassisch befindet sich das Stickstoffatom entweder links oder rechts der Ebene, kann aber die Potentialschwelle nicht durchdringen. Aus den Eigenzuständen $|\psi_{A,S}\rangle$ von \hat{H} kann man entsprechende Zustände konstruieren² (s. Abb. 8.1).

$$|\psi_{L,R}\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_S\rangle \mp |\psi_A\rangle) . \quad (8.7)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im jeweils gegenüberliegenden Topf ist dabei sehr klein.³ Umgekehrt gilt auch

$$|\psi_{A,S}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_L\rangle \mp |\psi_R\rangle) . \quad (8.8)$$

Die Zustände $|\psi_L\rangle$ und $|\psi_R\rangle$ sind aber *keine Eigenzustände des Hamiltonoperators*.

²Die Namen „Links“ und „Rechts“ sind hier nicht eindeutig. Man kann die Vorzeichen auch anders wählen.

³Sie ist nicht Null, weil $E_S \neq E_A$ und daher der Parameter k in der Wellenfunktion von $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_S\rangle$ leicht verschieden ist.

Wenn das Stickstoffatom zur Zeit $t = 0$ in einem dieser Zustände präpariert wird, etwa $|\psi(0)\rangle = |\psi_R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_S\rangle + |\psi_A\rangle)$, dann lautet die Zeitentwicklung

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} |\psi(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}E_S t} |\psi_S\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}E_A t} |\psi_A\rangle \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}E_S t} \left(|\psi_S\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(E_S - E_A)t} |\psi_A\rangle \right). \end{aligned} \quad (8.9)$$

Das Teilchen *schwingt* daher mit einer Frequenz ω_0 ,

$$\hbar \omega_0 = E_A - E_S = 2A. \quad (8.10)$$

zwischen den beiden Zuständen $|\psi_R\rangle$ und $|\psi_L\rangle$ hin und her ! Dieser Übergang ist nur aufgrund des Tunneleffekts möglich.

Bei Ammoniak ist die Energiedifferenz $2A \approx 10^{-4}$ eV. Das Ammoniak-Molekül schwingt deshalb (nach entsprechender Anregung) mit der Frequenz $\omega = 2A/\hbar \simeq 24$ GHz.

In der gleichartigen Arsen-Verbindung AsH_3 ist die Tunnelamplitude A sehr viel kleiner als bei NH_3 , weil Arsen etwa fünf mal größer als Stickstoff ist. Wenn AsH_3 in den Zustand $|\psi_R\rangle$ gebracht wird, schwingt es deswegen mit der extrem kleinen Frequenz von $\simeq 10^{-8}$ Hz, d.h. es tunnelt fast gar nicht durch die Barriere und verhält sich in diesem Sinne fast klassisch. Die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelamplitude hat hier drastische Auswirkungen.

Spontane und stimulierte Emission

Wenn ein isoliertes Ammoniak-Molekül in den angeregten Zustand $|\psi_A\rangle$ gelangt, z.B. durch Absorption eines Photons, fällt es nach einiger Zeit in den Grundzustand zurück, unter Aussendung eines Photons der Frequenz $\omega = 2A/\hbar \simeq 24$ GHz, d.h. einer Wellenlänge von 1.25 cm. Dies nennt man „spontane Emission“. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist bei spontaner Emission sehr lang (ca. 1 Monat).

Dies ist anders, wenn gleichzeitig schon sehr viele Photonen der Frequenz ω vorhanden sind. Diese sind Bosonen, die alle im gleichen Quantenzustand vorliegen können. Dann *erhöht* sich bei N solcher Photonen die Rate

8.1. Nicht-zeitabhängige Wechselwirkung

für die Emission eines weiteren Photons um den Faktor $N + 1$ wie Einstein schon 1917 erkannte. Dies nennt man „stimulierte Emission“.

Dieses Phänomen kann man auch semiklassisch beschreiben: in einem elektrischen Feld der Frequenz ω wächst die Zerfallsrate proportional zur Energie des Feldes, d.h. zum Quadrat der Feldstärken. Die Lebensdauer wird dadurch sehr viel kleiner, z.B. bei NH_3 ca. 10^{-9} Sekunden bei einem elektrischen Feld von $10^3 V/m$.

Die Emission von Licht durch NH_3 erfolgt mit einer sehr scharf definierten spektralen Linie, mit der es z.B. in interstellaren Wolken trotz deren extremer Verdünnung detektiert werden kann (s.u.).

Tunnelamplitude

Der Hamiltonoperator lautet in Matrixform in der Eigenbasis $|\psi_S\rangle, |\psi_A\rangle$

$$H = \begin{pmatrix} E_S & 0 \\ 0 & E_A \end{pmatrix}. \quad (8.11)$$

Die beiden tiefstliegenden Zustände $|\psi_{S,A}\rangle$ sind Linearkombinationen von $|\psi_{L,R}\rangle$. Man kann im Raum der beiden tiefstliegenden Zustände daher auch $|\psi_{L,R}\rangle$ als Basis wählen. Die Matricelemente von \hat{H} in diesen Zuständen sind

$$\begin{aligned} \langle\psi_L|\hat{H}|\psi_L\rangle &= \frac{1}{2}(\langle\psi_S| - \langle\psi_A|)|\hat{H}|(|\psi_S\rangle - |\psi_A\rangle) = \frac{E_S + E_A}{2} = E_M, \\ \langle\psi_L|\hat{H}|\psi_R\rangle &= \frac{E_S - E_A}{2} = A, \text{ etc..} \end{aligned} \quad (8.12)$$

Der Hamiltonoperator hat in der Basis $|\psi_R\rangle, |\psi_L\rangle$ daher die Gestalt

$$H = \begin{pmatrix} E_M & A \\ A & E_M \end{pmatrix}. \quad (8.13)$$

Durch die endliche Potentialbarriere erscheint also zwischen den im linken bzw. rechten Topf lokalisierten Zuständen $|\psi_{L,R}\rangle$ ein „Übergangsmatrixelement“ (oder „Tunnelamplitude“) $H_{LR} = A$. Dies taucht analog etwa auch bei der Beschreibung von Elektronen in einem Festkörper auf, in Gestalt eines „Hüpfoperators“ zwischen Eigenzuständen benachbarter Atome.

8.1.2 Hamiltonoperator mit Nichtdiagonalelementen

Wir betrachten nun noch einmal allgemein ein System mit zwei Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$. In der Basis dieser Zustände sei der Hamiltonoperator \hat{H}_0 diagonal, mit Eigenwerten E_1 und E_2 . Er hat somit die Matrixdarstellung $H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$. Zusätzlich sei eine Wechselwirkung \hat{V} gegeben, die Übergänge zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ erlaubt. Der Gesamt-Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ hat dann die Matrixdarstellung

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & \gamma^* \\ \gamma & E_2 \end{pmatrix}. \quad (8.14)$$

Dies ist schon der *allgemeinste zweidimensionale hermitesche Hamiltonoperator*. Die *Eigenenergien* von \hat{H} erhält man durch Nullsetzen der entsprechenden Determinante zu

$$E_{\pm} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |\gamma|^2}. \quad (8.15)$$

Wir sehen, dass sich der Abstand zwischen den Energien durch die zusätzliche Kopplung γ immer *vergrößert*.

Wenn das System zu irgendeinem Zeitpunkt nicht in einem der Eigenzustände $|\psi_{\pm}\rangle$ ist, dann oszilliert es danach mit $\hbar\omega_0 = E_+ - E_-$ zwischen entsprechenden Linearkombinationen der Eigenzustände.

8.2 Spin im konstanten + rotierenden Feld: Resonanz

Wir betrachten ein ruhendes Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen in einem magnetischen Feld. Der Hamilton-Operator ist

$$\hat{H} = -\mu \vec{B} \cdot \hat{\vec{S}}. \quad (8.16)$$

mit $\mu = g \frac{q}{2m}$. Zunächst wirke nur ein

konstantes Feld $(0, 0, B_0)$ in z -Richtung.

Dann sind die Eigenzustände $|\uparrow\rangle \equiv | +z \rangle$ und $|\downarrow\rangle \equiv | -z \rangle$, und die Energien sind $E_{\uparrow, \downarrow} = \mp \mu B_0 \frac{\hbar}{2}$. Wenn das System anfangs nicht in einem Eigenzustand ist, dann rotiert der Vektor des Spinoperators (im Heisenbergbild) mit der

$$\text{Larmor-Frequenz} \quad \omega_0 = (E_{\uparrow} - E_{\downarrow})/\hbar = -\mu B_0 \quad (8.17)$$

um die z -Achse (s.a. Kap. 3.5.3). Dabei ist $\hbar \omega_0$ gerade der Energieunterschied zwischen den Zuständen $| +z \rangle$ und $| -z \rangle$. Zusätzlich schalten wir nun ein

$$\text{in der } xy\text{-Ebene mit der Frequenz } \omega \text{ rotierendes Magnetfeld ein,} \quad (8.18)$$

$$\vec{B} = (B_1 \cos \omega t, B_1 \sin \omega t, B_0).$$

Der Hamiltonoperator ist jetzt *explizit zeitabhängig*. Wir müssen die zeitabhängige Schrödingergleichung $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$ lösen. In der z -Darstellung

$$|\psi\rangle = c_{\uparrow} |\uparrow\rangle + c_{\downarrow} |\downarrow\rangle \quad (8.19)$$

wird aus \hat{H} die Matrix $-\mu \frac{\hbar}{2} (B_x \sigma_x + B_y \sigma_y + B_z \sigma_z)$ und die Schrödingergleichung lautet

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_{\uparrow} \\ c_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 e^{-i\omega t} \\ \omega_1 e^{+i\omega t} & -\omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\uparrow} \\ c_{\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (8.20)$$

wobei ω_1 proportional zur Stärke des mit ω rotierenden Feldes ist:

$$\omega_1 := -\mu B_1 \quad (8.21)$$

Die Bewegungsgleichung kann man durch eine *Basistransformation auf eine mit ω rotierende Basis* lösen. Dies entspricht der Substitution (Ansatz) $c_{\uparrow,\downarrow}(t) = \exp(\mp i\omega t/2) b_{\uparrow,\downarrow}(t)$ und man erhält

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} b_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 - \omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \omega - \omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (8.22)$$

In der neuen Basis ist der Hamiltonoperator nicht mehr zeitabhängig und sofort lösbar. Die *Eigenenergien* sind gemäß Gl. (8.15) gleich $\pm \hbar \Omega$ mit

$$\Omega = \frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}, \quad (8.23)$$

d.h. der Hamiltonoperator hat in der Eigenbasis die Matrixform $\begin{pmatrix} \hbar\Omega & 0 \\ 0 & -\hbar\Omega \end{pmatrix}$.

Wir betrachten nun den Fall, dass der Spin anfangs im Zustand $|\uparrow\rangle$ ist, d.h. $c_{\uparrow}(0) = b_{\uparrow}(0) = 1$. Dann erhält man nach einiger Rechnung⁴

$$b_{\downarrow}(t) = -\frac{i\omega_1}{2\Omega} \sin \Omega t. \quad (8.24)$$

Die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t den Zustand $|\downarrow\rangle$ zu finden, ist $|c_{\downarrow}(t)|^2 = |b_{\downarrow}(t)|^2$ und somit exakt durch die

RABI-FORMEL	
$ c_{\downarrow}(t) ^2 = \left(\frac{\omega_1}{2\Omega}\right)^2 \sin^2 \Omega t$	(8.25)
$\equiv \frac{(\mu B_1)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\mu B_1)^2} \sin^2 \frac{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + (\mu B_1)^2} t}{2}$	(8.26)

gegeben, mit $\omega_0 = -\mu B_0$ und $\omega_1 = -\mu B_1$. Diese Wahrscheinlichkeit *oszilliert* mit der Frequenz Ω . Sie ist in Abb. 8.3 dargestellt.

Die Stärke dieser Energie-Oszillation hängt von der Amplitude

$$\left(\frac{\omega_1}{2\Omega}\right)^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_1}\right)^2} \quad (8.27)$$

der Rabi-Oszillation ab. Sie ist in Abb. 8.4 dargestellt und zeigt eine **Resonanz** (mit der sogenannten „Lorentz-Form“ $\frac{1}{1+x^2}$) mit einem Maximum bei $\omega = \omega_0$, d.h.

⁴Siehe z.B. Cohen-Tannoudji, S.413 ff.

8.2. Spin im konstanten + rotierenden Feld: Resonanz

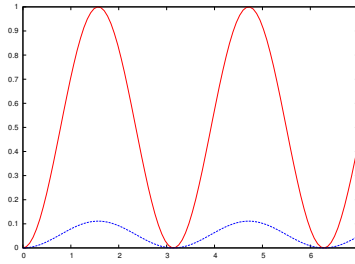


Abbildung 8.3: Rabi-Oszillationen. Wahrscheinlichkeit $|c_{\downarrow}(t)|^2$, den Zustand $|\downarrow\rangle$ anzutreffen, als Funktion von Ωt ; dargestellt bei der Resonanz, $\omega = \omega_0$ (rot), und knapp daneben, $|\omega - \omega_0| = 3|\omega_1| \equiv 3|\mu B_1|$ (blau).

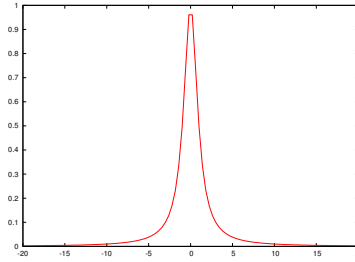


Abbildung 8.4: Amplitude der Rabi-Oszillationen als Funktion von $\frac{\omega - \omega_0}{\omega_1}$.

wenn die Frequenz des rotierenden Feldes gleich der Larmor-Frequenz im Feld B_0 ist. Die *Breite* der Resonanzkurve beim halben Maximalwert ist $|2\omega_1| = |2\mu B_1|$, und somit zur Stärke des rotierenden Feldes proportional. Die Resonanz wird daher bei kleinem rotierendem Feld B_1 sehr scharf. (Wenn man B_1 aber zu klein wählt, wird $|c_{\downarrow}|^2$ zu klein für Messungen.) Eine offensichtliche Anwendung ist die Messung der Larmor-Frequenz und damit des magnetischen Moments μ . I. Rabi (Nobelpreis 1944) konnte 1938 auf diese Weise mit Molekülstrahlen das magnetische Moment des Protons 1000 Mal genauer messen als mit dem Stern-Gerlach-Apparat.

Wir schauen uns auch den Erwartungswert von \hat{H} während der Oszillation an. Der Einfachheit halber nehmen wir dafür $\omega = \omega_0$ und $\omega_0 > 0$ an. Wenn $c_{\downarrow}(0) = 0$, dann ist $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$ und gemäß Gl. (8.20) $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{2}\omega_0$. Nach einem Viertel der Periode $T = 2\pi/\Omega$ ist $c_{\downarrow}(t) = 1$, d.h. der Spin ist um 180 Grad gedreht, $|\psi\rangle = |\downarrow\rangle$ und $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = -\frac{\hbar}{2}\omega_0$. Deswegen *verringert sich der Erwartungswert der Energie des Teilchens im ersten Viertel der Periode und vergrößert sich im zweiten Viertel wieder*. Da insgesamt keine Energie er-

zeugt werden kann, gibt das Teilchen im ersten Periodenviertel offenbar *Energie an das Magnetfeld ab*, und nimmt sie im zweiten Viertel wieder auf.⁵

Bei der Resonanzfrequenz $\omega = \omega_0$ ist $2\Omega = \omega_1$. Bemerkenswerterweise ist die Wahrscheinlichkeit $|c_{\downarrow}(t)|^2 = \sin^2(\Omega t)$ bei kurzen Zeiten proportional zu $\Omega^2 \sim \omega_1^2 = \mu B_1^2$, d.h. proportional zur Energie des Feldes: je stärker das schwingende Magnetfeld der Stärke ω_1 ist, desto wahrscheinlicher findet ein Zerfall statt, unter Aussendung eines weiteren Photons der Frequenz ω_0 (stimulierte Emission).

Die Rabi-Formel bleibt in guter Näherung gültig, wenn das zeitabhängige Magnetfeld linear schwingt, statt gemäß Gl. (8.18) zu rotieren. Man kann das linear schwingende Feld als Summe eines rechts- und eines linksrotierenden Felds schreiben:

$$(2B_1 \cos \omega t, 0, 0) = \left(\frac{B_1}{2} \cos \omega t, B_1 \sin(\omega t), 0\right) + \left(\frac{B_1}{2} \cos \omega t, B_1 \sin(-\omega t), 0\right).$$

Wenn das rechtsrotierende Feld in der Nähe der Resonanz ist, $\omega \simeq \omega_0$, und ω viel größer als die Resonanzbreite $2\omega_1$ ist, dann ist das linksrotierende Feld mit Frequenz $-\omega$ eine Störung, die von der Resonanz weit weg liegt und deshalb fast keinen Beitrag zu $|c_{\downarrow}|^2$ liefert und vernachlässigt werden kann (sogenannte „rotating wave approximation“).

8.2.1 NMR

Mit der Weiterentwicklung der Mikrowellentechnik wurden vielfältige Anwendungen möglich. Bloch und Purcell (Nobelpreis 1952) entwickelten unabhängig voneinander 1945 die Kernspinresonanz (NMR) in Festkörpern. Aus den unterschiedlichen Energien der Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ im Feld B_0 folgt, dass sie im thermischen Gleichgewicht unterschiedlich besetzt sind. Bei Raumtemperatur und $B_0 = 1\text{T}$ beträgt der relative Besetzungsunterschied für den Spin von Wasserstoffkernen (Protonen) aber nur etwa 10^{-6} . Wegen der makroskopischen Zahl von Teilchen in einem Festkörper reicht dies aber aus, um die Zeitentwicklung der Besetzungszahlen messen zu können. Typischerweise verwendet man hierbei ein linear schwingendes Magnetfeld.

⁵Wir behandeln das elektromagnetische Feld hier klassisch. Eine quantenmechanische Berücksichtigung der Photonen benötigt die Quantenelektrodynamik.

8.2. Spin im konstanten + rotierenden Feld: Resonanz

Die Resonanz kann man z.B. über die Absorptionsrate des zeitabhängigen Feldes messen. Oft geht man aber anders vor und legt das oszillierende Feld in Pulsen der Dauer einer viertel Rabi-Periode an, so dass $|c_{\downarrow}|^2$ nach einem Puls maximal ist. Danach relaxieren die Spins in einer charakteristischen Zeitskala namens T_1 („longitudinale Relaxationszeit“, typisch 1 Sekunde(!)) zurück zum Gleichgewichtszustand und senden dabei Photonen der Energie $\hbar\omega_0$ aus. Diese kann man als Magnetfeld der Frequenz ω_0 mit der gleichen Spule messen, mit welcher der Puls erzeugt wurde. Bei einem Puls von einer achte Rabi-Periode ist der Erwartungswert der Spins danach in der xy -Ebene ausgerichtet; die Spins relaxieren mit einer kürzeren Zeit T_2 („transversale Relaxationszeit“, typisch 0.1 Sekunden) zurück zum Gleichgewichtszustand. Die angesprochenen Protonen sind nicht frei, sondern wechselwirken auch mit ihrer Umgebung im Festkörper. Die Werte der Relaxationszeiten hängen deshalb von ihrer Umgebung ab. Anhand der Resonanzfrequenz ω_0 und der Zeiten T_1 , T_2 kann man sehr genau verschiedene Atome unterscheiden. Die Fouriertransformation der zeitlichen Information ergibt dabei charakteristische Spektren. Auch die chemische Umgebung hat Einfluss, da die umgebenden Elektronen die Resonanzfrequenz verändern. Wechselwirkung mit benachbarten Spins kann zu Linienaufspaltung führen und so Auskunft über chemische Bindungen geben. R. Ernst (Nobelpreis 1991) führte kompliziertere Pulsformen ein, mit deren Hilfe man gleichzeitig viele Frequenzen analysieren kann. Ortsauflösungen bis hinunter zu etwa 0.02 mm sind möglich.

Anwendungen der NMR sind zahlreich, u.a. in der Physik, Chemie, Biologie (Strukturanalyse von Polymeren, Nobelpreis 2002), und sogar bei der Ölsuche (Analyse der Oberflächen in einem Bohrloch).

8.2.2 MRT

Besonders wichtig sind inzwischen die Anwendungen in der Medizin, bekannt unter den Namen Magnetresonanztomographie (MRT oder MR), oder Magnetic Resonance Imaging (MRI).⁶

Es wird fast ausschließlich die Resonanz von Wasserstoffkernen benutzt, mit supraleitenden Magneten bei Magnetfeldern von 1-3 Tesla. Unterschied-

⁶Der Name „Kernspintomographie“ wird in der Medizin kaum noch benutzt, weil er falsche Assoziationen wecken könnte...

liche Gewebe werden anhand des Einflusses der chemischen Umgebung auf ω_0 und vor allem auf T_1 und T_2 detektiert. Der wichtigste Aspekt der Medizinischen Anwendungen ist die Bildgebung. Sie wird durch zusätzliches Anlegen von zeitlich veränderlichen Magnetfeld-Gradienten in allen drei Raumrichtungen ermöglicht, welche lokal die Resonanzfrequenz und Phase verändern (Lauterbur und Mansfield ab 1973, Nobelpreis 2003) und dadurch dreidimensional aufgelöste Bilder ermöglichen mit einer Auflösung von etwa 1 mm. Die Rekonstruktion der Bilder erfolgt über Fouriertransformationen.

Inzwischen sind NMR-Aufnahmen in ca. 0.1 Sekunden möglich geworden, und dadurch z.B. die Echtzeit-Untersuchung von Gehirn-Aktivitäten.

8.3 Maser und Laser

Zu den spektakulärsten Anwendungen der in Kap. 8.2 untersuchten Physik gehören Maser („Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation“) und das etwas später entwickelte optische Pendant, der Laser. Wir besprechen zuerst die ursprüngliche Entwicklung, den Ammoniak-Maser (Townes, Basov, Prokhorov 1954, Nobelpreis 1964).

Bei einem Maser wird zunächst ein Strahl von Ammoniak-Molekülen durch ein elektrisches Feld \mathcal{E} geleitet. Ammoniak (NH_3) hat ein elektrisches Dipolmoment, das zur Position (links/rechts) von N korrespondiert und an das Feld koppelt. In einem schwachen Feld sind die neuen Eigenzustände $|\psi_{\pm}\rangle$ von NH_3 dann kleine Modifikationen des ursprünglichen Grundzustands $|\psi_S\rangle$ und des angeregten Zustands $|\psi_A\rangle$:

$$|\psi_{-}\rangle = |\psi_S\rangle + c\mathcal{E}|\psi_A\rangle \quad \text{und} \quad |\psi_{+}\rangle = |\psi_A\rangle - c\mathcal{E}|\psi_S\rangle, \quad (8.28)$$

(mit einer Konstanten c). Parallel bzw. antiparallel zum Feld ausgerichtete Moleküle entsprechen deswegen unterschiedlichen Eigenzuständen.

Man wählt nun das Feld inhomogen (z.B. in y und z Richtung anwachsend). Auf die Moleküle wirkt dann eine Kraft, die es analog zum Stern-Gerlach Experiment erlaubt, parallel und antiparallel zum Feld ausgerichtete Moleküle zu trennen. Man präpariert so einen Strahl im Zustand $|\psi_{+}\rangle \simeq |\psi_A\rangle$. In diesem überwiegt der Anteil des angeregten Zustands $|\psi_A\rangle$ von NH_3 gegenüber dem des Grundzustands $|\psi_S\rangle$ (Besetzungsinversion).

8.3. Maser und Laser

Der Strahl wird nun in einen Resonator geleitet, in dem ein Mikrowellenfeld der Frequenz $\omega \approx \omega_0$ existiert (24 GHz). In einem solchen schwingenden elektrischen Feld hat der Hamiltonoperator dieselbe Form wie Gl. (8.20). Daher wird wieder im ersten Viertel der Rabi-Oszillation *Energie von den NH_3 -Molekülen an das elektromagnetische Feld abgegeben*. Die Flugzeit der Moleküle wird auf höchstens diese Zeit eingestellt. Somit wird das Feld mittels der hindurchfliegenden NH_3 -Moleküle *verstärkt*.

Der Maser kann als sehr empfindlicher und rauscharmer Verstärker verwendet werden, speziell auch zur Messung der NH_3 -Linie in der Astrophysik. Analog funktioniert der Wasserstoff-Maser zur Verstärkung der 21 cm Linie. Mit ähnlichen Verfahren arbeiten auch Atomuhren (Ramsey 1949, Nobelpreis 1964), wie z.B. die Cäsium-Standard-Uhr mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-15} , die man etwa in der Astrophysik oder auch beim GPS nutzt. Inzwischen sind sogar Ein-Atom-Maser möglich, die als Quelle *einzelner* Photonen dienen.

Übertragen auf optische Frequenzen erhält man den *LASER*, der oft auf Festkörperlaserbasis realisiert wird. Die Besetzungsinversion erzeugt man hier häufig mit Hilfe von weiteren Energieniveaus. Gleich wie beim Maser ist das Prinzip, dass eine elektromagnetische Welle (Lichtstrahl) der passenden Frequenz durch das Zurückfallen der Elektronen von den erzeugten angeregten Zuständen erheblich verstärkt wird.

Ganz wesentlich bei Maser und Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) ist der Effekt der jeweils schon vorhandenen Photonen, welche, wie schon erwähnt die Emissionsrate drastisch erhöhen (stimulierte Emission), proportional zur Anzahl schon vorhandener Photonen, d.h. zur Energiedichte des elektromagnetischen Feldes, die deswegen mittels Resonatoren erhöht wird. Die vollständige Beschreibung benötigt die *Vielteilchen-Theorie*, die kurz in der *Fortgeschrittenen Quantenmechanik* und ausführlicher in der Vorlesung *Quanten und Felder* eingeführt werden wird.

Kapitel 9

Gemischte Zustände: die Dichtematrix

Wir haben bisher immer ein einzelnes Teilchen behandelt, mit Orts- und Spin- (bzw. Polarisations-) Eigenschaften. Wir haben aber oft nur eine dieser Eigenschaften diskutiert und die andere ignoriert. Dies ist u.a. dann so trennbar, wenn das Teilchen in einem sogenannten **Produktzustand** ist,

$$|\text{Gesamtzustand}\rangle = |\text{Zustand im Ortsraum}\rangle \otimes |\text{Zustand im Spinraum}\rangle.$$

(Siehe auch Kap. 9.5.2). Oft haben wir auch nur die x-Richtung betrachtet und dabei implizit vorausgesetzt, dass

$$|\psi\rangle = |\psi_x\rangle |\psi_y\rangle |\psi_z\rangle |\psi_{Spin}\rangle \Leftrightarrow \psi(\vec{x}, \sigma) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z) \psi_{Spin}(\sigma),$$

dass also der Zustand im Ortsraum selber ein Produktzustand ist, der in Anteile bezüglich der Koordinatenrichtungen x, y, z zerfällt. Ein quantenmechanischer Zustand enthält aber in der Regel eine nicht faktorisierbare Linearkombination von Produktzuständen und man kann dann z.B. Ort und Spin (bzw. Polarisation) nicht mehr ohne Weiteres getrennt behandeln. Ein solcher „**verschränkter**“ Zustand (s.a. Kap. 10) taucht etwa beim Stern-Gerlach Experiment auf: der Gesamtzustand besteht vor dem Schirm aus dem oberen Strahl mit „Spin-up“ und dem unteren Strahl mit „Spin-down“, etwa

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{oben}, \uparrow\rangle + |\text{unten}, \downarrow\rangle).$$

Inwieweit kann man dann noch Ort und Spin getrennt behandeln ?

Allgemeiner muss man fragen, inwieweit man überhaupt *ein Untersystem* (z.B. ein Teilchen) *getrennt vom Rest der Welt beschreiben* kann, obwohl es mit diesem quantenmechanisch wechselwirkt.

Als eng verwandt stellt sich die einfache Frage heraus, wie man einen unpolarisierten Strahl (etwa von Photonen) beschreiben könnte. Dies wäre ein Ensemble von Teilchen, dessen Polarisation nicht festgelegt (präpariert, „gemessen“) worden ist. Bei einer Messung der Polarisation an diesem Ensemble sollte man mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Polarisation $|e_x\rangle$ wie $|e_y\rangle$ finden, bezüglich jeder beliebigen Basis $|e_x\rangle, |e_y\rangle$ der Polarisationsrichtungen. Es liegt zunächst nahe, die Beschreibung mit einem Zustand wie z.B.

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_x\rangle + |e_y\rangle)$$

zu versuchen. Diese Linearkombination beschreibt aber *keinen* unpolarisierten Strahl, sondern einen polarisierten Strahl mit einer anderen Richtung, hier etwa um 45 Grad gegenüber $|e_x\rangle$ gedreht. Ein reiner Zustand (dargestellt durch einen Vektor allein im Raum der Polarisierungen) ist in der Tat ungeeignet, einen unpolarisierten Strahl zu beschreiben.

Die Lösung dieser Fragen liegt in einer Erweiterung (Umschreibung) des Formalismus der Quantenmechanik auf sogenannte **gemischte Zustände**. Gemischte Zustände ergeben sich insbesondere, wenn man man von einem Gesamtsystem¹ in einem reinen Zustand $|\psi\rangle$ nur einen Teil der Freiheitsgrade (ein „Teilsystem“) untersucht und *zur Beschreibung nur die Freiheitsgrade des Teilsystems* verwenden möchte. Dies betrifft eine beliebige Untermenge an Freiheitsgraden, z.B. die getrennte Betrachtung von Spins und/oder eine Untermenge an Teilchen.

Gemischte Zustände sind die allgemeinsten quantenmechanischen Zustände. Sie umfassen als Spezialfall auch die bisher behandelten sogenannten „reinen Zustände“.

Gemischte Zustände enthalten typischerweise Teile, die nicht miteinander interferieren können, so dass sich die zugehörigen *Wahrscheinlichkeiten* (statt der Wahrscheinlichkeitsamplituden) addieren, z.B. die Wahrscheinlichkeiten, eine Polarisation $|e_x\rangle$ bzw. $|e_y\rangle$ zu finden. Gemischte Zustände kann man auch verwenden, um ein quantenmechanisches System formal zu beschreiben, über das man nur unvollständiges Wissen besitzt.

¹z.B. das gesamte Universum (?)

Gemischte Zustände werden statt über einen Vektor $|\psi\rangle$ über den sogenannten Dichteoperator $\hat{\rho}$ bzw. über seine Darstellung in einer Basis, die „Dichtematrix“ beschrieben.

9.1 Erwartungswerte in einem Teilsystem eines reinen Zustands

Wir betrachten zwei Beispiele: zunächst ein Doppelspalt-Experiment mit Teilchen, die alle den Spin $|\uparrow\rangle$ besitzen und schreiben für den Zustand der einzeln auftreffenden Teilchen am Ort des Schirms

$$|\psi_{\uparrow}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\text{Spalt 1}, \uparrow\rangle + |\text{Spalt 2}, \uparrow\rangle \right) \quad (9.1)$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\text{Spalt 1}\rangle + |\text{Spalt 2}\rangle \right) \otimes |\uparrow\rangle, \quad (9.2)$$

wobei „Spalt 1“ für den Anteil steht, der durch den oberen Spalt gegangen ist und wir $|\text{Spalt 1}, \uparrow\rangle \equiv |\text{Spalt 1}\rangle \otimes |\uparrow\rangle$ benutzt haben. Dies ist ein **Produktzustand** aus Orts- und Spin-Freiheitsgraden. Wir berechnen die Wahrscheinlichkeit $|\langle\psi_{\uparrow}|x\rangle|^2 = \langle\psi_{\uparrow}|x\rangle\langle x|\psi_{\uparrow}\rangle$, das Teilchen an einem Ort x auf dem Schirm zu finden. Sie ist gleich dem Erwartungswert des Operators $\hat{O}_x := |x\rangle\langle x|$:

$$\begin{aligned} \langle\psi_{\uparrow}|\hat{O}_x|\psi_{\uparrow}\rangle &= \frac{1}{2} \langle\uparrow| \left(\langle\text{Spalt 1}| + \langle\text{Spalt 2}| \right) \hat{O}_x \left(|\text{Spalt 1}\rangle + |\text{Spalt 2}\rangle \right) |\uparrow\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle\text{Spalt 1}| + \langle\text{Spalt 2}| \right) \hat{O}_x \left(|\text{Spalt 1}\rangle + |\text{Spalt 2}\rangle \right) \end{aligned}$$

wegen $\langle\uparrow|\uparrow\rangle = 1$. Im Ergebnis kommt der Spin nicht mehr vor. Wir erhalten für den Produktzustand $|\psi_{\uparrow}\rangle$ dasselbe Ergebnis wie ohne Berücksichtigung des Spins, nämlich typischerweise quantenmechanische *Interferenz* zwischen den beiden Strahlen aufgrund der Terme $\langle\text{Spalt 1}| \hat{O}_x |\text{Spalt 2}\rangle$ und $\langle\text{Spalt 2}| \hat{O}_x |\text{Spalt 1}\rangle$.

Als zweites Beispiel betrachten wir ein Gedankenexperiment, bei dem auf den Doppelspalt die beiden Strahlen eines Stern-Gerlach-Experiments auftreffen. Der Zustand am Schirm sei jetzt

$$|\psi_{\uparrow\downarrow}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\text{Spalt 1}, \uparrow\rangle + |\text{Spalt 2}, \downarrow\rangle \right). \quad (9.3)$$

9.2. Dichteoperator, Gemischter Zustand

Dies ist ein zwischen dem zu messenden Teilfreiheitsgrad „Ort“ und dem bei der Messung ignorierten Spin **verschränkter Zustand**, den man nicht als Produktzustand $|\psi_{\text{Ort}}\rangle \otimes |\psi_{\text{Spin}}\rangle$ schreiben kann. Die Auftreffwahrscheinlichkeit wird jetzt zu

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\uparrow\downarrow} | \hat{O}_x | \psi_{\uparrow\downarrow} \rangle &= \frac{1}{2} \left(\langle \text{Spalt 1, } \uparrow | + \langle \text{Spalt 2, } \downarrow | \right) \hat{O}_x \left(| \text{Spalt 1, } \uparrow \rangle + | \text{Spalt 2, } \downarrow \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle \text{Spalt 1} | \hat{O}_x | \text{Spalt 1} \rangle + \langle \text{Spalt 2} | \hat{O}_x | \text{Spalt 2} \rangle \right)\end{aligned}$$

wegen $\langle \uparrow | \uparrow \rangle = 1$ und wegen $\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0$. Die gemischten Terme und damit die Interferenz sind bei diesem verschränkten Zustand verschwunden ! Wir erhalten die beiden *klassischen Einzelwahrscheinlichkeiten* für Teilchen, die entweder durch den ersten oder durch den zweiten Spalt gehen. Dies liegt daran, dass die Teilchen an Spalt 1 (mit Spin $|\uparrow\rangle$) mit denen an Spalt 2 (mit Spin $|\downarrow\rangle$) wegen $\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0$ nicht interferieren können.

Wir brauchen somit zur Beschreibung von Teilsystemen einen Formalismus, der sowohl das Auftreten von Interferenz als auch von klassischen Wahrscheinlichkeiten zulässt. Die obige Beispielrechnung werden wir in Kap. 9.5.4 noch einmal aufnehmen.

9.2 Dichteoperator, Gemischter Zustand

Um den geeigneten Formalismus zu finden, schreiben wir die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten für ein System in einem (reinen) Zustand $|\psi\rangle$ zunächst um. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung eines hermiteschen Operators $\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|$ im Zustand $|\psi\rangle$ einen Endzustand $|a_i\rangle$ zu erhalten, und damit einen Messwert a_i , ist laut Postulat (2.15)

$$W(a_i) = |\langle a_i | \psi \rangle|^2 = \underbrace{\langle a_i | \psi \rangle \langle \psi | a_i \rangle}_{\hat{\rho}_\psi}. \quad (9.4)$$

Man kann diese Wahrscheinlichkeit daher mit Hilfe eines Operators $\hat{\rho}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$ ausdrücken. Zwischen verschiedenen Anteilen von $|\psi\rangle$ kann dabei Interferenz auftreten.

In einem gemischten Zustand addieren sich solche *Wahrscheinlichkeiten* für mehrere beitragenden reine Zustände, statt der Wahrscheinlichkeits-

amplituden. Das geeignete Objekt zur Beschreibung solcher gemischter Zustände ist eine Linearkombination von Operatoren wie $\hat{\rho}_\psi$, nämlich

DER STATISTISCHE OPERATOR (SPEKTRALDARSTELLUNG)	
$\hat{\rho} = \sum_{\nu} p_{\nu} \varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu} \quad \text{mit} \quad \sum_{\nu} p_{\nu} = 1 .$	(9.5)

Hierbei sind $|\varphi_{\nu}\rangle$ orthonormale Vektoren, nämlich die Eigenvektoren² des hermiteschen Operators $\hat{\rho}$, und die Eigenwerte $p_{\nu} \in [0, 1]$ sind Gewichte für die beitragenden reinen Zustände $|\varphi_{\nu}\rangle$. Dieser Operator wird auch **Zustandsoperator** oder **Dichteoperator** oder **Gemischter Zustand** genannt.

Bei einem Basiswechsel zu einer anderen Basis $\{\tilde{\varphi}_{\nu}\}$ erhält $\hat{\rho}$ die Form

$$\hat{\rho} = \sum_{\nu\nu'} \rho_{\nu\nu'} |\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu'}| \quad (9.6)$$

mit einer hermiteschen Matrix $\rho_{\nu\nu'}$. Der statistische Operator $\hat{\rho}$ enthält die gesamte Wahrscheinlichkeitsinformation eines Quantensystems. Seine Darstellung in einer beliebigen Basis ist die entsprechende **Dichtematrix** $\rho_{\nu\nu'}$ bzw. die Diagonalmatrix mit den Einträgen p_{ν} .

Für ein System, das im Zustand $\hat{\rho}$ präpariert wurde, lautet nun bei einer Messung des Operators \hat{A} die

WAHRSCHEINLICHKEIT FÜR DEN MESSWERT a_j IM ZUSTAND $\hat{\rho}$	
$W(a_j) = \langle a_j \hat{\rho} a_j \rangle \equiv \sum_{\nu} p_{\nu} \langle a_j \varphi_{\nu} \rangle ^2 .$	(9.7)

Rechnung zum 2. Teil:

$$\langle a_j | \hat{\rho} | a_j \rangle = \langle a_j | \sum_{\nu} p_{\nu} |\varphi_{\nu}\rangle\langle\varphi_{\nu}| | a_j \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle a_j | \varphi_{\nu} \rangle \langle \varphi_{\nu} | a_j \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} |\langle a_j | \varphi_{\nu} \rangle|^2 .$$

Dies ist in der Tat die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die beitragenden reinen Zustände $|\varphi_{\nu}\rangle$, mit Gewichten p_{ν} . Die p_{ν} kann man somit als **Wahrscheinlichkeiten** interpretieren, den Zustand $|\varphi_{\nu}\rangle$ bei Untersuchung des gemischten Zustands $\hat{\rho}$ zu finden, und $\hat{\rho}$ als ein *statistisches Gemisch*.

²Man beachte, dass die Eigenvektoren einer Spektraldarstellung innerhalb von Unterräumen mit konstantem Eigenwert nicht eindeutig sind, sondern beliebig unitär transformiert werden können.

9.2. Dichteoperator, Gemischter Zustand

Mit Hilfe von Gl. (A.25):

$$\underline{\text{tr } \hat{O} |\varphi\rangle\langle\psi|} = \sum_n \langle n | \hat{O} | \varphi \rangle \langle \psi | n \rangle = \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \hat{O} | \varphi \rangle = \underline{\langle \psi | \hat{O} | \varphi \rangle}$$

ergibt sich aus Gl. (9.7) der Erwartungswert des Operators \hat{A} im Zustand $\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &\equiv \sum_j a_j W(a_j) \stackrel{9.7}{=} \sum_j a_j \langle a_j | \hat{\rho} | a_j \rangle \stackrel{A.25}{=} \sum_j a_j \underline{\text{tr } \hat{\rho} | a_j \rangle \langle a_j |} \\ &= \text{tr} \left(\hat{\rho} \underbrace{\sum_j a_j | a_j \rangle \langle a_j |}_{=\hat{A}} \right) = \text{tr} \left(\hat{\rho} \hat{A} \right). \end{aligned}$$

und andererseits gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &\equiv \sum_j a_j W(a_j) \stackrel{9.7}{=} \sum_j a_j \sum_{\nu} p_{\nu} |\langle a_j | \varphi_{\nu} \rangle|^2 \\ &= \sum_{\nu} p_{\nu} \langle \varphi_{\nu} | \sum_j a_j | a_j \rangle \langle a_j | \varphi_{\nu} \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle \varphi_{\nu} | \hat{A} | \varphi_{\nu} \rangle. \end{aligned}$$

Somit:

ERWARTUNGSWERT EINES OPERATORS \hat{A} IM ZUSTAND $\hat{\rho}$	
$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr} \left(\hat{\rho} \hat{A} \right) = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle \varphi_{\nu} \hat{A} \varphi_{\nu} \rangle.$	(9.8)

Diese Beziehung ist aufgrund der Invarianz der Spur unabhängig von der gewählten Basis. Der Fall $\hat{A} = \hat{\mathbb{1}}$ ergibt mit $\langle \hat{\mathbb{1}} \rangle = 1$:

$\text{tr } \hat{\rho} = 1.$

(9.9)

9.2.1 Dichteoperator für einen reinen Zustand

Der statistische Operator für einen reinen Zustand $|\psi\rangle$ hat die Form von $\hat{\rho}_{\psi}$ in Gl. (9.4),

$\hat{\rho} = \psi\rangle\langle\psi $

(9.10)

ohne Linearkombination. Der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} geht dann wieder in die bekannte Form über,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (9.11)$$

Der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ zu einem reinen Zustand ist nur bis auf eine Phase bestimmt. Diese Phase hebt sich in Gl. (9.10) heraus, so dass der statistische Operator $\hat{\rho}$ zu einem reinen Zustand eindeutig bestimmt ist.

Um zu entscheiden, ob ein gegebener Dichteoperator $\hat{\rho}$ ein reiner Zustand ist, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine eindeutige Charakterisierung ist die Form (9.10), d.h. dass ein Eigenwert von ρ Eins ist (und alle anderen Null). Dagegen kann ein nicht-reiner Zustand nur als Linearkombination von *mehreren* Termen der Form (9.10) geschrieben werden.

Eine weitere notwendige und hinreichende Charakterisierung eines reinen Zustandes ist die Bedingung

$$\boxed{\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}} \quad . \quad (9.12)$$

Sie ist notwendig, da Gl. (9.10) das unmittelbar verlangt. Dass sie hinreichend ist, folgt über die Spektraldarstellung von $\hat{\rho}$. Ebenfalls notwendig und hinreichend ist die auf den ersten Blick schwächere Bedingung

$$\text{tr } \hat{\rho}^2 = 1 . \quad (9.13)$$

Die *Matrixdarstellung* von $\hat{\rho}$ (=Dichtematrix) in einer Basis, in der $|\psi\rangle$ der erste Basisvektor ist, lautet einfach

$$\rho \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} . \quad (9.14)$$

In einer anderen Basis ist $|\psi\rangle$ eine Linearkombination, z.B.

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle . \quad (9.15)$$

Der Dichteoperator dieses reinen Zustands ist

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 = |\psi\rangle \langle\psi| &= (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle)(c_1^* \langle 1| + c_2^* \langle 2|) \\ &\equiv \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* \\ c_1^* c_2 & |c_2|^2 \end{pmatrix} , \end{aligned} \quad (9.16)$$

mit der Matrixdarstellung in der Basis $|1\rangle, |2\rangle$. Interferenz kann über gemischte Matricelemente wie $\langle 1|\hat{A}|2\rangle = \text{tr} \left(\hat{A} |2\rangle \langle 1| \right)$ einer Observablen \hat{A} auftauchen, d.h. über die Nichtdiagonalelemente $c_1 c_2^*$ und $c_1^* c_2$. (Nichtdiagonalelemente treten aber außer in der Eigenbasis von $\hat{\rho}$ in jeder anderen Basis auf. Ihr Vorhandensein bedeutet nicht automatisch auch Interferenz.)

9.2.2 Schrödingergleichung für einen gemischten Zustand

Aus der Zeitentwicklung des Zustandsvektors erhalten wir auch die Zeitentwicklung für einen gemischten Zustand. Wir beginnen mit dem statistischen Operator zu einem reinen Zustand $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ und benutzen $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$.

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} &= i\hbar \frac{d}{dt} (|\psi\rangle\langle\psi|) = \left(i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \langle\psi| + |\psi\rangle \left(i\hbar \frac{d}{dt} \langle\psi| \right) \\
 &= \left(i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \right) \langle\psi| - |\psi\rangle \left(i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle \right)^\dagger \\
 &= \hat{H} \left(|\psi\rangle \langle\psi| \right) - |\psi\rangle \left(\hat{H} |\psi\rangle \right)^\dagger \\
 &= \hat{H} \left(|\psi\rangle \langle\psi| \right) - \left(|\psi\rangle \langle\psi| \right) \hat{H} \\
 &= \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}^\dagger = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad .
 \end{aligned}$$

Der statistische Operator zu einem beliebigen gemischten Zustand ist eine Linearkombination der statistischen Operatoren von reinen Zuständen. Deswegen lautet auch die Schrödingergleichung für einen allgemeinen statistischen Operator (gemischten Zustand) ebenfalls

ZEITENTWICKLUNG EINES STATISTISCHEN OPERATORS $\hat{\rho}$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad . \quad (9.17)$$

9.3 Unpolarisierter Strahl

Wie kann man nun einen unpolarisierten Strahl tatsächlich beschreiben ? Die geeignete Beschreibung dieser Situation ist der *gemischte Zustand*

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} |e_x\rangle\langle e_x| + \frac{1}{2} |e_y\rangle\langle e_y| . \quad (9.18)$$

Die Wahrscheinlichkeiten (9.7) $W(x) = \langle e_x | \hat{\rho} | e_x \rangle = \frac{1}{2}$ und $W(y) = \langle e_y | \hat{\rho} | e_y \rangle = \frac{1}{2}$ sind dann in der Tat gleich.

In Gl. (9.18) erkennt man, dass der Dichteoperator $\hat{\rho}$ für das unpolarisierte Ensemble einfach der (passend normierte) *Einheitsoperator* ist ! Daher kann man ihn auch in jeder anderen Basis schreiben:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \hat{\mathbb{I}} = \frac{1}{2} |e_{x'}\rangle\langle e_{x'}| + \frac{1}{2} |e_{y'}\rangle\langle e_{y'}|. \quad (9.19)$$

Die Polarisation in diesem gemischten Zustand ist deshalb auch bezüglich jeder anderen Basis Null.

9.4 Unvollständige Präparation

Von den vielen Freiheitsgraden eines quantenmechanischen Systems werden durch eine typische Präparation nur einige festgelegt (z.B. der Ort beim Durchgang durch einen Doppelspalt), andere aber nicht (z.B. die Polarisation des Strahls durch den Doppelspalt).

Um die Notation zu vereinfachen, konzentrieren wir uns in diesem Abschnitt auf den Doppelspalt und behandeln als Freiheitsgrade nur den Spalt (Basisvektoren $|s_1\rangle, |s_2\rangle$) und die Polarisation (Basisvektoren $|e_x\rangle, |e_y\rangle$). Wie kann man einen Strahl beschreiben, der durch Spalt 1 gegangen und nicht polarisiert ist ? Wenn sowohl der Spalt 1 gemessen wäre als auch die Polarisation $|e_x\rangle$, dann wäre der Zustand des Systems der reine Zustand $|e_x, s_1\rangle$, oder äquivalent der Dichteoperator $|e_x, s_1\rangle\langle e_x, s_1|$.

Um die unpolarisierte Situation zu beschreiben, müssen wir wie in Abschnitt 9.3 über die Polarisationsrichtungen summieren. Der unpolarisierte Strahl durch Spalt 1 ist daher ein gemischter Zustand mit der Dichtematrix

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \sum_i |e_i, s_1\rangle\langle e_i, s_1| = \frac{1}{2} \left(\sum_i |e_i\rangle\langle e_i| \right) \otimes |s_1\rangle\langle s_1| \quad (9.20)$$

Er *zerfällt* in einen Anteil im Raum der Polarisierungen (gemischt) und einen Anteil im Ortsraum (Spalte, rein). Wenn man nur den Ortsraum betrachtet und die Polarisierungen nicht misst, kann man diesen Zustand als reinen Zustand $|\psi_s\rangle = |s_1\rangle$ beschreiben, wie wir in Kap. 9.5.2 sehen werden. Gleiches gilt für eine Linearkombination $|\psi_s\rangle = c_1|s_1\rangle + c_2|s_2\rangle$, solange Ort und Polarisation nicht verschränkt sind. Deswegen konnten wir bei der ursprüngliche Behandlung des Doppelspalts die Polarisierungen ignorieren.

9.5 Reduzierte Dichtematrix

Wir betrachten nun den allgemeinen Fall mit vielen Freiheitsgraden. Das Gesamtsystem soll aus einer „Umgebung“ mit den Freiheitsgraden (Quantenzahlen) $u^{(1)}, u^{(2)}, \dots$ und dem eigentlich interessierenden „System“ mit den Freiheitsgraden $s^{(1)}, s^{(2)}, \dots$ bestehen. Um die Gleichungen besser lesbar zu machen, schreiben wir kurz u für $u^{(1)}, u^{(2)}, \dots$ und s für $s^{(1)}, s^{(2)}, \dots$. Der allgemeinste Zustand entspricht einem Dichteoperator

$$\hat{\rho}_{us} = \sum_{u,u'} \sum_{s,s'} \rho_{uu'ss'} |u, s\rangle \langle u', s'|. \quad (9.21)$$

mit $|u, s\rangle \equiv |u\rangle|s\rangle$ und $\langle u, s|u', s'\rangle = \delta_{uu'} \delta_{ss'}$. Wir betrachten nun einen **Operator \hat{A} , der nur auf das „System“ wirkt**, d.h. $\hat{A}|u\rangle|s\rangle = |u\rangle (\hat{A}|s\rangle)$ und $\hat{A} = \hat{\mathbb{1}}_u \otimes (\sum_{ss'} A_{ss'} |s\rangle \langle s'|)$. Wir schreiben tr_u für die Spur im Raum der Freiheitsgrade u , und entsprechend tr_s bzw. tr_{us} . Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{tr}_{us} \hat{\rho}_{us} \hat{A} = \text{tr}_s \left(\text{tr}_u \hat{\rho}_{us} \hat{A} \right) = \text{tr}_s \left(\underbrace{\text{tr}_u \hat{\rho}_{us}}_{\tilde{\hat{\rho}}_s} \right) \hat{A}. \\ \boxed{\langle \hat{A} \rangle} &= \text{tr}_s \tilde{\hat{\rho}}_s \hat{A}. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Wir sehen: $\langle \hat{A} \rangle$ kann *wie ein Erwartungswert in einem isolierten „System“* geschrieben werden (!), mit einer Spur nur über die Freiheitsgrade des Systems, aber mit der sogenannten

REDUZIERTEN DICHEMATRIX

$$\tilde{\hat{\rho}}_s = \text{tr}_u \hat{\rho}_{us}, \quad \text{mit Matricelementen } \tilde{\rho}_{ss'} = \sum_u \rho_{uus's'}, \quad (9.23)$$

in deren Matricelemente $\tilde{\rho}_{ss'}$ der Einfluss der „Umgebung“ eingeht.³

Oft wechselwirkt das System (fast) nicht mit der Umgebung, d.h. $\hat{H} = \hat{H}_u \otimes \hat{\mathbb{1}}_s + \hat{\mathbb{1}}_u \otimes \hat{H}_s$. Dann gilt für die reduzierte Dichtematrix analog zu Gl. (9.17)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{\hat{\rho}}_s(t) = [\hat{H}_s, \tilde{\hat{\rho}}_s(t)] \quad (9.24)$$

³Wenn ρ_{us} in der Basis $|u, s\rangle$ diagonal ist, d.h. $\rho_{uu'ss'} = p_{us} \delta_{uu'} \delta_{ss'}$, dann gilt $\tilde{\rho}_{ss'} = \sum_u p_{us} \delta_{ss'}$.

und man kann für Observable im System die Zeitentwicklung ganz auf das System beschränken. Im Folgenden besprechen wir einige Beispiele zur reduzierten Dichtematrix.

9.5.1 Wärmebad

Ein System sei in Kontakt mit einem äußeren „Wärmebad“ bei einer festen Temperatur T . Oft kann man die Details der Wechselwirkungen mit dem Bad vernachlässigen, bis auf den Effekt der Temperatur, die dafür sorgt, dass die Zustände des Systems abhängig von ihrer Energie E_i mit dem Boltzmannngewicht

$$\tilde{p}_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (9.25)$$

gewichtet werden. Dies kann man wieder als statistisches Gemisch interpretieren.

9.5.2 Unabhängiges System

Die besondere Situation, dass das “System” und die “Umgebung” voneinander völlig unabhängig sind, wird durch Gewichte $\rho_{uu'ss'}$ beschrieben, die in Anteile des Systems und der Umgebung faktorisieren:

$$\rho_{uu'ss'} = \rho_{uu'} \rho_{ss'} . \quad (9.26)$$

Man kann sie getrennt normieren, $\text{tr}_u \rho_{uu'} = \text{tr}_s \rho_{ss'} = 1$. Dann gilt

$$\hat{\rho}_{us} = \tilde{\hat{\rho}}_u \tilde{\hat{\rho}}_s , \quad (9.27)$$

mit $\tilde{\rho}_{uu'} = \rho_{uu'}$ und $\tilde{\rho}_{ss'} = \rho_{ss'}$. Die Umgebung hat dann keinen Einfluss mehr auf die reduzierte Dichtematrix und damit auf Erwartungswerte im System (und umgekehrt) und kann völlig fortgelassen werden. Umgebung und System können jeweils einzeln gemischte oder reine Zustände sein. Ein Beispiel dazu haben wir in Kap. 9.4 besprochen.

Eine solche Unabhängigkeit haben wir in den früheren Kapiteln implizit angenommen.

9.5.3 Produktzustand

Ein Spezialfall von unabhängigen Systemen ist die Situation, dass sich das Gesamtsystem in einem Produktzustand aus Umgebung und System befindet:

$$|\psi\rangle = |\psi_u\rangle |\psi_s\rangle . \quad (9.28)$$

Dies ist ein reiner Zustand. Dann ist der reduzierte Dichteoperator einfach

$$\tilde{\rho}_s = \text{tr}_u \left(|\psi_u\rangle |\psi_s\rangle \langle \psi_s| \langle \psi_u| \right) = \langle \psi_u | \psi_u \rangle |\psi_s\rangle \langle \psi_s| = |\psi_s\rangle \langle \psi_s| , \quad (9.29)$$

d.h. das „System“ ist wieder unabhängig, und sogar in einem reinen Zustand.

9.5.4 Verschränkter Zustand

Wir behandeln noch einmal ein Beispiel wie in Kap. 9.1, diesmal mit dem Formalismus der reduzierten Dichtematrix.

Das Gesamtsystem sei in einem reinen, aber zwischen Umgebung und System verschränkten Zustand, etwa

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1_u, 0_s\rangle + |0_u, 1_s\rangle \right) . \quad (9.30)$$

Dann lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho}_{us} = |\psi\rangle \langle \psi| = \frac{1}{2} \left(|1_u, 0_s\rangle + |0_u, 1_s\rangle \right) \left(\langle 1_u, 0_s| + \langle 0_u, 1_s| \right)$$

und der reduzierte Dichteoperator für das System ist wegen $\langle u | u' \rangle = \delta_{uu'}$

$$\tilde{\rho}_s = \text{tr}_u \hat{\rho}_{us} = \sum_{u=0_u, 1_u} \langle u | \hat{\rho} | u \rangle = \frac{1}{2} \left(|0_s\rangle \langle 0_s| + |1_s\rangle \langle 1_s| \right) , \quad (9.31)$$

oder in Matrixform

$$\tilde{\rho}_s = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Obwohl das Gesamtsystem in einem reinen Zustand ist, finden wir somit einen *gemischten* Zustand (wegen $\tilde{\rho}^2 = \frac{1}{2}\tilde{\rho} \neq \tilde{\rho}$) mit einem statistischen Gemisch ohne Interferenzterme, wenn wir uns auf das Teilsystem beschränken !

Kapitel 10

Verschränkte Zustände

Die Möglichkeit der Verschränkung mehrerer Freiheitsgrade spielt in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle und unterscheidet sie essentiell von der klassischen Physik. Wir werden in diesem Kapitel einige wichtige Aspekte und Anwendungen besprechen. Einen reinen Quantenzustand mit zwei Sätzen \mathcal{A} und \mathcal{B} von Freiheitsgraden nennt man einen *Produktzustand* (s. Kap. 9), wenn er von der Form

$$|\psi_{\text{gesamt}}\rangle = |\varphi\rangle_{\mathcal{A}} \otimes |\chi\rangle_{\mathcal{B}} \quad (10.1)$$

ist. *Verschränkt* ist ein reiner Zustand, wenn er von der Form

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle_{\mathcal{A}} \otimes |\chi_n\rangle_{\mathcal{B}} \quad (10.2)$$

mit *mehr als einem Summanden* ist und nicht durch Faktorisierung in die Form eines einzelnen Produktzustands gebracht werden kann.

Im vorigen Kapitel haben wir festgestellt, dass im Falle von Verschränkung quantenmechanische Interferenzeffekte verschwinden können, wenn man nur ein Teilsystem untersucht. In Kap. 10.1 und 10.2 werden wir Auswirkungen auf den quantenmechanischen Messprozess selber und auf die makroskopisch auftretende Dekohärenz behandeln. In Kap. 10.16 werden wir sehen, dass experimentelle quantenmechanische Korrelationen von verschränkten Zuständen nicht klassisch erklärt werden können, selbst nicht durch unendlich viele sogenannte verborgene Parameter. In Kap. 10.4 werden wir auf Anwendungen von Verschränkung eingehen, mit der sogenannten Quanteninformation und als abschließendes Beispiel der Quantenteleportation.

10.1 Der Messprozess

Wir schauen uns genauer an, was bei einer Messung geschieht. Das betrachtete quantenmechanische System S liege in einem reinen Zustand $|\psi\rangle$ vor. Wir messen eine Observable A mit zugehörigem Operator (Analyзатор) \hat{A} . Das Spektrum von \hat{A} sei diskret, mit Eigenvektoren $|n\rangle$:

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle. \quad (10.3)$$

Den Zustand kann man nach den Eigenvektoren von \hat{A} entwickeln:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle. \quad (10.4)$$

Als einfaches Beispiel betrachten wir den Fall, dass zu $|\psi\rangle$ nur zwei Eigenvektoren von \hat{A} beitragen:

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle. \quad (10.5)$$

Der Dichteoperator dieses reinen Zustands ist

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0 &= |\psi\rangle\langle\psi| = (c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle)(c_1^* \langle 1| + c_2^* \langle 2|) \\ &\cong \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* \\ c_1^* c_2 & |c_2|^2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Während der Messung tritt das System S mit einem Messapparat M in Wechselwirkung und anschließend wird das Messergebnis von einem Beobachter abgelesen. Die quantenmechanischen Postulate sagen aus, dass bei einer Messung von A nur die Eigenwerte a_n von \hat{A} vorkommen, und zwar jeweils mit der Wahrscheinlichkeit $|\langle n|\psi\rangle|^2 = |c_n|^2$. Diese Aussage kann man auch so auffassen, dass sich das System unmittelbar nach der Messung in dem gemischten Zustand

$$\hat{\rho}_I = \sum_n |c_n|^2 |n\rangle\langle n| \quad (10.7)$$

befindet. Im betrachteten Beispiel wird dies in der Matrixdarstellung zu

$$\rho_I = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & 0 \\ 0 & |c_2|^2 \end{pmatrix}. \quad (10.8)$$

Die Wahrscheinlichkeiten kann man vielleicht als die noch vorliegende Unkenntnis des Messergebnisses interpretieren. Beim Ablesen nimmt der Beobachter dann wie in der klassischen Statistik Kenntnis vom Messergebnis und weiß dann, dass das System in einem einzelnen Eigenzustand $|n\rangle$ ist, d.h. $\hat{\rho}$ wird weiter reduziert zu

$$\hat{\rho}_{II} = |n\rangle\langle n|. \quad (10.9)$$

Im quantenmechanischen Zustand $|\psi\rangle$ können die beitragenden Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bei geeignetem experimentellen Aufbau miteinander interferieren (s. Kap. 9.1), über Nichtdiagonalelemente $\langle 1|\hat{B}|2\rangle = \text{tr}(\hat{B}|2\rangle\langle 1|)$ einer zugehörigen Observablen \hat{B} . Dazu müssen im Dichteoperator (10.6) Nichtdiagonalterme wie $|2\rangle\langle 1| \hat{=} c_1^* c_2$ vorhanden sein. Dagegen enthält (10.8) nur noch klassische Wahrscheinlichkeiten; dort fehlen die Nichtdiagonalterme.

Die beschriebenen Übergänge von $\hat{\rho}_0$ nach $\hat{\rho}_I$ und dann nach $\hat{\rho}_{II}$ (oder auch direkt $\hat{\rho}_0$ nach $\hat{\rho}_{II}$) bereiten allerdings große Schwierigkeiten bei der Interpretation. Die sogenannte Kopenhagensche Interpretation der Quantenmechanik spricht hier vom „Kollaps der Wellenfunktion“ ($\hat{\rho}_0$ nach $\hat{\rho}_{II}$, oder äquivalent $|\psi\rangle$ nach $|n\rangle$), im Unterschied zur sonst vorliegenden unitären Zeitentwicklung gemäß der Schrödingergleichung. (Fußnote S.263)

Ein eklatantes Beispiel ist Schrödingers berühmte Katze (1935): Sie ist in einem Kasten eingesperrt, in den man nicht hineinschauen kann. Innerhalb des Versuchszeitraums soll in dem Kasten mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ Gift ausströmen (ausgelöst zum Beispiel durch den Zerfall eines Atoms), wodurch die Katze stirbt. Ob die Katze lebt oder nicht, erfährt man aber erst beim Öffnen des Kastens. Unmittelbar vorher sieht man sich anscheinend gezwungen, ihren Zustand mit

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\text{lebendig}\rangle + |\text{tot}\rangle)$$

anzugeben. Dies ist sehr merkwürdig. Hat man es mit einer makroskopischen Überlagerung von lebendiger und toter Katze zu tun ? Ist das sinnvoll ? Entscheidet sich erst bei der Beobachtung, ob die Katze lebt ? Sollte man auch den Beobachter mit in das quantenmechanische System miteinbeziehen ? Muss man die Wechselwirkung mit der sonstigen Umgebung berücksichtigen ? Wie kommt man von mikroskopischer Quantenmechanik zu makroskopischem Determinismus ? Wie geht man mit

10.1. Der Messprozess

der Wahrscheinlichkeitsinterpretation um ? Diese und verwandte Fragestellungen sind unter dem Namen „Messproblem“ bekannt. Dazu gibt es trotz jahrzehntelanger Versuche immer noch keine allgemein akzeptierte Interpretation.

Man kommt weiter, wenn man auch die Zeitentwicklung des Messapparates quantenmechanisch mit berücksichtigt. Der Messapparat befinde sich vor der Messung im Zustand $|M_0\rangle$. Der Gesamtzustand von System und Messapparat sei vor der Messung

$$|\psi\rangle \otimes |M_0\rangle \equiv |\psi, M_0\rangle. \quad (10.10)$$

Er faktorisiert in die Anteile $|\psi\rangle$ des Systems und $|M_0\rangle$ des Messapparats. M soll ein Messapparat in folgendem Sinne sein: Wenn S vor der Messung im Zustand $|k\rangle$ ist, soll es nach der Messung weiter im Zustand $|k\rangle$ sein, und der Messapparat soll in den Zustand $|M_k\rangle$ übergehen (z.B. mit der Zeigerstellung k). Wir betrachten nun die quantenmechanische Zeitentwicklung des Gesamtsystems bei der Messung, die ganz normal über den Zeitentwicklungsoperator abläuft:

$$|\psi, M_0\rangle = \sum_n c_n |n, M_0\rangle \longrightarrow |\psi_{\text{gesamt}}\rangle = \sum_n c_n |n, M_n\rangle. \quad (10.11)$$

Der Endzustand ist jetzt *zwischen System und Messapparat verschränkt*; er faktorisiert nicht mehr. Er ist aber nach wie vor ein reiner Zustand.

Der Beobachter registriert (misst) am Ende die Zeigerstellung des Messapparates. Zum eigentlichen System S hat er bei der betrachteten Situation keinen weiteren Zugang. Seine Wechselwirkung findet nur mit dem Messapparat statt. Seine Situation wird daher durch eine reduzierte Dichtematrix beschrieben, in der nur die Zustände des *Messapparates* auftauchen:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\text{Messapparat}} &= \text{tr}_{\text{System}} |\psi_{\text{gesamt}}\rangle \langle \psi_{\text{gesamt}}| \\ &= \text{tr}_{\text{System}} \sum_{n,m} c_n c_m^* |n, M_n\rangle \langle m, M_m| \\ &= \sum_n |c_n|^2 |M_n\rangle \langle M_n|. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Dies entspricht einer Matrix ohne Interferenzterme, in der die erwarteten Wahrscheinlichkeiten $|c_n|^2$ für die einzelnen Messergebnisse auftauchen.

Der Übergang von der quantenmechanischen Situation mit Interferenz hin zu klassischen Wahrscheinlichkeiten ($\hat{\rho}_0$ zu $\hat{\rho}_I$) geschieht somit durch die reduzierte Beobachtung nur des Messapparates statt des Gesamtsystems. (Bei Schrödingers Gedankenexperiment könnte man die Katze auch als makroskopischen Messapparat interpretieren, der detektiert, ob das auslösende Ereignis, z.B. der mikroskopische Zerfall eines Atoms, stattgefunden hat.)

Dies klärt aber nicht die Frage, wie man das Vorhandensein von Wahrscheinlichkeiten statt klassischem Determinismus interpretieren sollte. In Kapitel 10.3 werden wir sehen, dass eine zunächst naheliegende Interpretation als statistisches Gemisch von einzelnen Realisierungen mit jeweils vorbestimmtem Ergebnis („verborgene Variablen“) im Widerspruch zum Experiment steht.¹

10.2 Dekohärenz

Es gibt einen weiteren wichtigen Mechanismus, durch den quantenmechanische Interferenzeffekte in der makroskopischen Welt drastisch reduziert werden, die sogenannte Dekohärenz aufgrund von Wechselwirkungen mit den vielen Freiheitsgraden der äußeren Welt.

Wir betrachten der Einfachheit halber wieder ein Teilchen (System) im reinen Zustand

$$|\psi\rangle_S = c_1 |1\rangle_S + c_2 |2\rangle_S ,$$

mit der Dichtematrix (10.6).

Die Wechselwirkung mit der Umgebung erfolgt zum Beispiel durch Streuung von (in der Regel zahlreich vorhandenen) Photonen an dem Teilchen. Bei einer einzelnen Streuung sei das Photon zunächst im Zustand $|i\rangle_P$. Der Zustand des Photons nach der Streuung wird vom Zustand des Teilchens

¹Zum Kollaps, S.261: Überraschenderweise bekommt man bei aufeinanderfolgenden Messungen dieselben Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Kombinationen von Messergebnissen, wenn man bei der mathematischen Beschreibung einer Messung *nicht* die Reduktion (Kollaps) von $\hat{\rho}$ auf nur noch einen Term $|M_n\rangle\langle M_n|$ (oder von $|\psi\rangle$ auf $|n\rangle$) vornimmt, sondern die Zeitevolution durchgehend unitär beschreibt (s. Basdevant/Dalibard S. 110ff). Dann wäre die Zeitevolution reversibel ! Mit Kollaps laut Postulaten der QM ist sie bei Messungen irreversibel. Der Unterschied wäre im Prinzip experimentell klärbar !

10.2. Dekohärenz

(z.B. dem Ort) abhängen. Wir können schematisch schreiben

$$|n\rangle_S \otimes |i\rangle_P \rightarrow |\tilde{n}\rangle_S \otimes |n\rangle_P .$$

Dabei haben wir den Zustand des Teilchens nach der Streuung $|\tilde{n}\rangle_S$ genannt. Wir nehmen an, dass das Teilchen vor der Streuung in einem Produktzustand mit dem Photon ist. Bei der Streuung wird daraus (völlig analog zur obigen Rechnung bei der Messung)

$$|\psi\rangle_S \otimes |i\rangle_P = \left(\sum_n c_n |n\rangle_S \right) \otimes |i\rangle_P \longrightarrow |\psi_{gesamt}\rangle = \sum_n c_n (|\tilde{n}\rangle_S \otimes |n\rangle_P) . \quad (10.13)$$

ein weiterhin reiner, aber nun mit dem Photon *verschränkter* Zustand.

Wenn wir annehmen, dass die beitragenden Endzustände des Photons orthogonal sind, ${}_P\langle 1|2\rangle_P = 0$, dann ist die reduzierte Dichtematrix des Systems

$$\tilde{\rho}_S = \text{tr}_P |\psi_{gesamt}\rangle \langle \psi_{gesamt}| = \dots \hat{=} \begin{pmatrix} |c_1|^2 & 0 \\ 0 & |c_2|^2 \end{pmatrix} . \quad (10.14)$$

Hier fehlen die Interferenzterme !

Man kann, realistischer, auch zulassen, dass die Endzustände $|n\rangle_P$ des Photons zueinander nicht orthogonal sind. Dann taucht in den Nichtdiagonalelementen ihr Überlapp ${}_P\langle 1|2\rangle_P$ auf, der in der Regel klein sein wird, insbesondere wenn die Zustände $|1\rangle_S$ und $|2\rangle_S$ des Systems sich makroskopisch unterscheiden (z.B. weit auseinanderliegende Orte). Wenn ein weiteres Photon an $|\psi_{gesamt}\rangle$ streut, mit Endzuständen $|n_P^{(2)}\rangle$, dann taucht in der reduzierten Dichtematrix bei den Nichtdiagonalelementen das Produkt ${}_P\langle 1^{(1)}|2^{(1)}\rangle_P \cdot {}_P\langle 1^{(2)}|2^{(2)}\rangle_P \ll 1$ auf. Mit jeder weiteren Streuung verringert sich die Größe der Nichtdiagonalelemente. Das Gesamtsystem mit Teilchen und allen Photonen befindet sich in einem reinen Zustand, der viele Summanden hat. Die *reduzierte* Dichtematrix dagegen wird bei zunehmender Zahl von Streuungen immer ähnlicher zu klassischer Situation (10.8): das System verliert seine Kohärenz.

In einem realen System sind makroskopisch viele Photonen und andere Teilchen enthalten, die auf sehr kurzen Zeitskalen miteinander wechselwirken. Dadurch bekommt man automatisch den Übergang von mikroskopischer zu makroskopischer Physik: die mikroskopischen quantenmechanischen Interferenzeffekte gehen bei makroskopischen Objekten (z.B.

auch bei Schrödingers Katze !) meist sehr schnell verloren und es ist in der Regel sehr schwierig, quantenmechanische Kohärenz experimentell stabil zu halten. Es gibt aber spektakuläre Ausnahmen, bei denen makroskopisch viele Teilchen im selben Quantenzustand sind, der deswegen stabil ist, insbesondere die Suprafluidität und die Supraleitung.

10.3 EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen

Einstein war zeitlebens unzufrieden damit, dass die Quantenmechanik nur statistische Aussagen macht, was in seinem berühmten Zitat zum Ausdruck kommt

Dass [der Herrgott] würfelt und sich telepathischer Mittel bedient (wie es ihm von der gegenwärtigen Quantentheorie zugemutet wird), kann ich keinen Augenblick glauben.

Könnte vielleicht der Ausgang von Messungen durch verborgene Parameter fest bestimmt sein ? Dann wäre die Quantenmechanik in Wirklichkeit deterministisch, so wie die klassische Mechanik. Einstein, Podolsky und Rosen (EPR) schlugen dazu 1935 ein Gedankenexperiment vor. Jahrzehnte später konnte damit, nach einer Analyse von John Bell 1964 und mit Experimenten seit den 1970er Jahren diese Frage geklärt werden.

Wir betrachten eine modifizierte Variante des Experiments, die auf D. Bohm zurückgeht. Im Laborsystem liege ein Teilchen mit Spin Null vor, das in zwei Teilchen A und B mit Spin $1/2$ zerfällt, die voneinander wegfliegen.² Quantenmechanisch sind diese Teilchen miteinander verschränkt.

Wir warten, bis die Teilchen weit voneinander entfernt sind und führen dann Messungen der Spins durch. Die Messungen sollen so kurz hintereinander erfolgen, dass sich die Messergebnisse bei Berücksichtigung der Lichtgeschwindigkeit nicht beeinflussen können.³

Wenn man nur bei Teilchen A misst, findet man bezüglich jeder beliebigen Messrichtung \vec{n} mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Messergebnisse $+\frac{\hbar}{2}$ und $-\frac{\hbar}{2}$, im Mittel über viele Versuchsläufe also Null. Das Gleiche findet man, wenn man nur bei Teilchen B misst.

²Analoge Experimente können auch mit Photonen durchgeführt werden.

³Seit den 1980er Jahren ist dies tatsächlich experimentell möglich geworden.

10.3. EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen

Aufgrund der Drehimpulserhaltung muss aber das Gesamtsystem weiterhin den Spin Null haben. Man messe zum Beispiel den Spin von A in der z-Richtung, etwa mit dem Ergebnis $+\frac{\hbar}{2}$. Dann muss eine Messung des Spins von B in *derselben* Richtung den Wert $-\frac{\hbar}{2}$ ergeben. Das Ergebnis der zweiten Messung kann man also vorhersagen.

Diese Korrelation der Messergebnisse bei derselben Messrichtung ist aber noch nicht der ganze quantenmechanische Effekt. Sie ähnelt der klassischen Situation, dass man eine rote und eine schwarze Kugel auf zwei Behälter verteilt. Wenn dann im ersten Behälter die rote Kugel gefunden wird, muss der zweite Behälter mit Sicherheit die schwarze Kugel enthalten.

Messbare Unterschiede zwischen klassischer Physik und Quantenmechanik bezüglich sehr allgemeiner angenommener verborgener Variablen erhält man, wenn man den Spin der beiden Teilchen in *unterschiedlichen Richtungen* misst, wie wir gleich zeigen werden. Wir führen dazu zwei getrennte Analysen durch, einmal mit angenommenen verborgenen Variablen und einmal gemäß der üblichen Quantenmechanik.

10.3.1 Lokale realistische Theorien (hypothetisch)

Eine sogenannte „realistische“ Theorie definieren EPR als eine Theorie, bei der gilt

Kann man den Wert einer physikalischen Größe mit Sicherheit vorhersagen, ohne ein System zu stören, dann gibt es ein Element der physikalischen Realität, das dieser Größe entspricht.

Diese Formulierung ist bewusst operational gewählt. Die „Elemente der physikalischen Realität“ sind die erwähnten verborgenen Variablen. Wir machen jetzt die Annahme, dass die korrekte Theorie der Welt in diesem Sinne „realistisch“ ist.

Zusätzlich machen wir die Annahme der „Lokalität“, d.h. dass es keine Wechselwirkung gibt, die sich mit Überlichtgeschwindigkeit (oder sogar instantan) ausbreitet.

Wir analysieren den oben beschriebenen Fall, dass die Messung von S_z am Teilchen A den Wert $\frac{\hbar}{2}$ ergab. Dann können wir das Messergebnis bei B mit

Sicherheit vorhersagen, ohne B zu stören. Nach dem zitierten Realitätskriterium folgt, dass das Teilchen B im Beispiel tatsächlich eine Eigenschaft „ $S_z = -\frac{\hbar}{2}$ “ besitzt.

Wir könnten bei A auch S_x messen und dann S_x bei B korrekt vorhersagen. Wegen der angenommenen Lokalität kann die Wahl der Messrichtung⁴ bei A die Messergebnisse bei B nicht beeinflussen.⁵ Daher muss B *auch* eine Eigenschaft „ S_x “ besitzen.

Der Widerspruch dieser Aussage zur Quantenmechanik, in der wegen $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] \neq 0$ nicht beide Spinrichtungen scharfe Werte haben können, ist das „Paradoxon“ von EPR.

Die obige Überlegung gilt für jede Richtung \vec{n} und auch bei Vertauschung der Rollen von A und B. In einer „lokalen realistischen Theorie“ müssen deswegen die Messergebnisse für jedes Teilchen A und B und jeder Messrichtung schon vor der Messung festliegen.

.

Bellsche Ungleichung

John Bell gelang es 1964, experimentell überprüfbare Vorhersagen aus der Annahme einer lokalen realistischen Theorie herzuleiten.

Dazu muss man bei Teilchen A und B den Spin in unterschiedlichen Richtungen messen. Jede Einzelmessung liefert ein Ergebnis $\pm \frac{\hbar}{2}$. Wir definieren die Korrelationsfunktion

$$C(\vec{a}, \vec{b}) := P_{++} + P_{--} - P_{+-} - P_{-+}, \quad (10.15)$$

wobei z.B. P_{+-} die Wahrscheinlichkeit sein soll, bei der Messung von A *in Richtung* \vec{a} den Wert $+\frac{\hbar}{2}$ zu finden und beim selben Zerfall bei B *in Richtung* \vec{b} den Wert $-\frac{\hbar}{2}$.

⁴Sie wurde im Experiment tatsächlich sehr schnell lokal und zufällig variiert.

⁵Die einfachste Version einer verborgenen Variablen, nämlich dass jedes der beiden Teilchen nach dem Zerfall eine feste Spin-Richtung besäße, ist schon mit diesem experimentellen Ergebnis nicht kompatibel. Wenn die Spin-Richtung etwa $\pm \vec{e}_z$ wäre, dann wären die Messergebnisse von A und B bezüglich \vec{e}_x nicht korreliert. Im Mittel hätten die Messergebnisse bezüglich derselben Messachse bei A und B dann nicht die experimentell gefundene perfekte Korrelation.

10.3. EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen

Behauptung: Bei Annahme einer lokalen realistischen Theorie gilt die

BELLSCHE UNGLEICHUNG	
$C(\vec{a}, \vec{b}) - C(\vec{a}, \vec{c}) \leq 1 + C(\vec{b}, \vec{c}) .$	(10.16)

Beweis: In jeder der drei Richtungen $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ können bei A die Messergebnisse $\pm \frac{\hbar}{2}$ vorkommen. Die relativen Anteile dieser 8 Fälle bezeichnen wir mit $n(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A)$, wobei $\alpha_A, \beta_A, \gamma_A = \pm 1$. Nach Annahme einer realistischen Theorie liegen diese Anteile gleichzeitig fest und es ist

$$\sum_{\alpha_A, \beta_A, \gamma_A} n(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) = 1 .$$

Die Korrelationsfunktion kann man dann auffassen als $C(\vec{a}, \vec{b}) = \langle \alpha_A \beta_B \rangle$. Wegen des Gesamtspins von Null ist der Messwert β_B bei B bezüglich der Richtung \vec{b} gleich dem Negativen des Messwerts β_A bei A bezüglich derselben Richtung, d.h. $\beta_B = -\beta_A$. Aus $\langle \alpha_A \beta_B \rangle$ wird dann

$$C(\vec{a}, \vec{b}) = \sum_{\alpha_A, \beta_A, \gamma_A} n(\alpha_A, \beta_A, \gamma_A) \alpha_A \cdot (-\beta_A) ,$$

und daher (wir lassen den Index $_A$ jetzt fort):

$$\begin{aligned} C(\vec{a}, \vec{b}) - C(\vec{a}, \vec{c}) &= - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha(\beta - \gamma) \\ &= - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha\beta(1 - \beta\gamma) \end{aligned}$$

wegen $\beta^2 = 1$. Wegen $\alpha\beta = \pm 1$ folgt

$$\left| C(\vec{a}, \vec{b}) - C(\vec{a}, \vec{c}) \right| \leq \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) (1 - \beta\gamma) = 1 + C(\vec{b}, \vec{c}) ,$$

was zu zeigen war.

10.3.2 Quantenmechanische Analyse

Singulett

Die beiden Teilchen A und B entstehen beim Zerfall eines Teilchens ohne Spin. Ihr gemeinsamer quantenmechanischer Zustand muss deshalb den Gesamtspin Null haben, d.h. er darf sich unter Rotationen nicht verändern. Der Gesamtdrehimpulsoperator ist hier

$$\vec{J} = \vec{S}_A + \vec{S}_B, \quad (10.17)$$

wobei \vec{S}_A nur auf den Spin von A wirkt und \vec{S}_B nur auf den Spin von B. Eine Basis für den gemeinsamen Zustand von A und B bekommt man aus dem Produkt der einzelnen Basisvektoren als

$$|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle,$$

wobei die erste Position für Teilchen A und die zweite für Teilchen B stehen soll, und $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ hier für $|+z\rangle$ und $|-z\rangle$. Die gewünschte Linearkombination, die sich unter Drehungen mit

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varphi\vec{n}\cdot\vec{J}}$$

nicht ändert, und daher den Zustand von A und B beschreibt, ist das Singulett

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle \right). \quad (10.18)$$

Es hat wegen der Rotationsinvarianz dieselbe Darstellung auch bezüglich jeder anderen Basisrichtung \vec{n} . Dies kann man am einfachsten verifizieren, indem man $(\vec{J})^2$ anwendet und dabei benutzt, dass A und B jeweils Teilchen mit Spin $j = \frac{1}{2}$ sind. Für das einzelne Teilchen A gilt

$$\left(\vec{S}_A\right)^2 |\pm z\rangle_A = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right) |\pm z\rangle_A = \hbar^2 \frac{3}{4} |\pm z\rangle_A.$$

und für den Gesamtzustand

$$\begin{aligned} (\vec{J})^2 |\psi_S\rangle &= \left(\vec{S}_A + \vec{S}_B\right)^2 |\psi_S\rangle \\ &= \left(\left(\vec{S}_A\right)^2 + \left(\vec{S}_B\right)^2 + 2\vec{S}_A\vec{S}_B\right) |\psi_S\rangle. \end{aligned} \quad (10.19)$$

10.3. EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen

Durch Benutzen der Paulimatrizen sieht man, dass

$$\hat{S}_A^x \hat{S}_B^x |\psi_S\rangle = \hat{S}_A^y \hat{S}_B^y |\psi_S\rangle = \hat{S}_A^z \hat{S}_B^z |\psi_S\rangle = -\frac{\hbar^2}{4} |\psi_S\rangle,$$

und die Beiträge in Gl. (10.19) heben sich insgesamt zu Null auf. Das Singulett ist also tatsächlich ein Eigenzustand von $(\vec{J})^2$, mit Eigenwert $\hbar^2 j(j+1) = 0$, d.h. mit $j = 0$.

Die drei anderen Zustände $|\uparrow, \uparrow\rangle$, $|\downarrow, \downarrow\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle)$ bilden zusammen das Spin-Triplett ($j=1$) mit Gesamtspin $1 \cdot \hbar$ und mit $m = 1, m = 0, m = -1$.

Wichtig ist, dass das Singulett ein *verschränkter* Zustand ist. Eine EPR-Analyse kann man analog zu der hier besprochenen auch mit dem $m = 0$ Zustand des Triplets oder mit verschränkten Zuständen von Photonen durchführen.

Quantenmechanische Korrelationen

Die Berechnung der Korrelationen $C(\vec{a}, \vec{b})$ ist am einfachsten, wenn wir \vec{a} als z-Achse definieren, d.h. $|\pm a\rangle \equiv |\pm z\rangle$. Die Basisvektoren $|\pm b\rangle$ kann man in der z-Basis schreiben (2.28):

$$\begin{aligned} |+\vec{b}\rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |+\vec{z}\rangle + e^{i\varphi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |-\vec{z}\rangle \\ |-\vec{b}\rangle &= \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |+\vec{z}\rangle - e^{i\varphi} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |-\vec{z}\rangle, \end{aligned}$$

wobei θ und φ die Polarkoordinaten von \vec{b} sind. Die Wahrscheinlichkeit P_{++} aus Gl. (10.15) ist für den Zustand $|\psi_S\rangle$:

$$\begin{aligned} P_{++} &\equiv \left| \langle \psi_S | +a, +b \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle +z, -z | +z, +b \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle -z, +z | +z, +b \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{A \langle +z | +z \rangle_A}_{=1} B \langle -z | +b \rangle_B - \underbrace{A \langle -z | +z \rangle_A}_{=0} B \langle -z | +b \rangle_B \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2}, \end{aligned} \tag{10.20}$$

wobei nur der erste Summand des Singulettts beiträgt. P_{--} führt auf dasselbe Ergebnis. Für P_{+-} erhalten wir analog

$$\left| \langle \psi_S | +a, -b \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \langle +z, -z | +z, -b \rangle \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} {}_B \langle -z | -b \rangle_B \right|^2 = \frac{1}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2},$$

ebenso wie für P_{-+} , und damit für die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} C(\vec{a}, \vec{b}) &= P_{++} + P_{--} - P_{+-} - P_{-+} \\ &= \sin^2 \frac{\theta}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ &= -\cos \theta = -\vec{a} \cdot \vec{b}. \end{aligned} \tag{10.21}$$

10.3.3 Vergleich

Wir wählen nun

$$\vec{a} = (0, 0, 1), \quad \vec{b} = (0, 1, 0), \quad \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}}(0, 1, 1).$$

Dann ist die quantenmechanische Vorhersage für die linke der Bellschen Ungleichung (10.16)

$$|C(\vec{a}, \vec{b}) - C(\vec{a}, \vec{c})| = \left| 0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right| \simeq 0.707.$$

Dies ist aber viel *größer* als das quantenmechanische Ergebnis für die rechte Seite

$$1 + C(\vec{b}, \vec{c}) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \simeq 0.293.$$

und steht somit im Widerspruch zur Bellschen Ungleichung, welche unter der Annahme einer lokalen realistischen Theorie hergeleitet worden war.

Entscheiden kann nur das Experiment. Die Ergebnisse der zahlreichen und immer genauer durchgeführten Experimente, u.a. auch mit analogen Verschränkungen von Photonen, ist eindeutig: sie sind mit dem quantenmechanischen Ergebnis verträglich, aber die Bellschen Ungleichungen sind verletzt. **Eine lokale realistische Theorie im Sinne von EPR ist somit nicht mit dem Experiment verträglich.**

10.4 Quanteninformation

In den letzten Jahren hat die sogenannte Quanteninformationstheorie einen stürmischen Aufschwung genommen, vor allem wegen immer besserer experimenteller Möglichkeiten. Dazu gehören zum einen die Überprüfung quantenmechanischer Vorhersagen auf mikroskopischer Skala, wie sie bei Entwicklung der Quantenmechanik noch kaum vorstellbar war. Zum anderen gehört dazu die Nutzung quantenmechanischer Effekte für neue Anwendungen. Am stärksten sind diese bei Zwei-Zustands-Systemen, den sogenannten Qubits, für die es unterschiedlichste Realisierungen gibt.

Während ein klassisches Bit nur die Werte 0 und 1 haben kann, gibt es bei einem Qubit

$$\frac{1}{\sqrt{1 + |\alpha|^2}} \left(|0\rangle + \alpha |1\rangle \right)$$

einen kontinuierlichen komplexen Parameter α , so dass in einem Qubit mehr Information enthalten ist.

Man erreicht neue Möglichkeiten, indem man mehrere (idealerweise viele) Qubits miteinander *verschränkt* und passend manipuliert. Dabei ist es wichtig und sehr schwer zu erreichen, dass die Manipulationen kohärent ablaufen, so dass z.B. die Phaseninformation in den Parametern α zwischen den beteiligten Qubits nicht verlorengehen.

Zu den spektakulären Möglichkeiten gehören zum Beispiel die Quantenkryptographie, die schon kommerziell angewendet wird, die noch zu besprechende Quantenteleportation auf dem Niveau einiger Qubits, und als Fernziel der Quantencomputer, bei dem besonders viele Qubits über längere Zeit kohärent über sogenannte Quanten-Gatter manipuliert werden müssen. Dort wird die Verschränkung ausgenutzt, um, zumindest in der Theorie, mit wachsender Qubit-Zahl exponentiell mal schneller rechnen zu können als auf klassischen Computern. Ungeklärt ist (sogar prinzipiell), ob sich die Dekohärenz genügend klein halten lässt.

10.5 Verschränkungsmaß

Verschränkung zwischen Freiheitsgraden ist charakteristisch für die Quantenmechanik und Grundlage der Quanteninformationsanwendungen. Oh-

ne Verschränkung verbleiben nur Produktzustände, mit denen keine Interferenzeffekte zwischen den Qubits auftreten können. Es ist daher relevant zu fragen, wie man Verschränkung quantifizieren kann.

10.5.1 Schmidt-Zerlegung

Wir teilen ein quantenmechanisches Gesamtsystem in zwei beliebige Untersysteme A und B auf (so wie zuvor „Umgebung“ und „System“).

Es seien $|j\rangle_A$ orthonormale Basiszustände von A, und $|k\rangle_B$ von B. Ein allgemeiner reiner Zustand des Gesamtsystems kann dann als Linearkombination

$$|\Psi\rangle = \sum_{j,k} c_{jk} |j\rangle_A |k\rangle_B, \quad (10.22)$$

geschrieben werden, mit Koeffizienten c_{jk} . Wir fassen nun c_{jk} als Matrix auf und verwenden die **Singulärwertzerlegung** (Anhang A.11) dieser Matrix:

$$(c_{jk}) = \tilde{U} \tilde{D} \tilde{V}^\dagger, \quad \text{mit unitären } \tilde{U} \text{ und } \tilde{V}. \quad (10.23)$$

In Komponenten wird daraus $c_{jk} = \sum_{\alpha=1}^{\chi} \lambda_{\alpha} \tilde{U}_{j\alpha} (\tilde{V}_{\alpha k})^\dagger$, wobei χ der Rang der Matrix c_{jk} ist, der in diesem Zusammenhang „Schmidt-Rang“ genannt wird. Weil \tilde{U} und \tilde{V} unitär sind, kann man zwei Basistransformationen durchführen: $|A\rangle_{\alpha} := \sum_j \tilde{U}_{j\alpha} |j\rangle_A$ und $|B\rangle_{\alpha} := \sum_k (\tilde{V}^\dagger)_{\alpha k} |k\rangle_B$ und den Zustand $|\Psi\rangle$ in der neuen Basis ausdrücken:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^{\chi} \lambda_{\alpha} |A\rangle_{\alpha} |B\rangle_{\alpha}, \quad \text{mit } \chi \leq \min(\dim(A), \dim(B)). \quad (10.24)$$

Diese sogenannte Schmidt-Zerlegung eines Zustands $|\Psi\rangle$ in zwei Untersysteme existiert immer! Der Rang χ ist höchstens so groß wie die Hilbertraumdimension des kleineren Untersystems.

Aus der Normierung $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ folgt

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^2 = 1. \quad (10.25)$$

10.5.2 Reduzierte Dichtematrix

Die gesamte Dichtematrix des reinen Zustands $|\Psi\rangle$ ist $\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle\Psi|$.

Mit der Schmidtzerlegung wird daraus

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha=1}^{\chi} \sum_{\beta=1}^{\chi} \lambda_{\alpha} \lambda_{\beta} |A\rangle_{\alpha} |B\rangle_{\alpha} {}_{\beta}\langle A| {}_{\beta}\langle B|$$

Die reduzierte Dichtematrix für das Teilsystem A erhält man, indem man die Spur über alle Freiheitsgrade des Teilsystems B bildet:

$$\hat{\rho}_A = \text{tr}_B \hat{\rho} = \sum_{\gamma} {}_{\gamma}\langle B| \hat{\rho} |B\rangle_{\gamma} \quad (10.26)$$

Weil die Basiszustände orthonormal sind, trägt nur $\alpha = \beta = \gamma$ bei und man erhält

$$\boxed{\hat{\rho}_A = \sum_{\gamma=1}^{\chi} \lambda_{\gamma}^2 |A\rangle_{\gamma} {}_{\gamma}\langle A|} . \quad (10.27)$$

Dies ist die Spektraldarstellung der Dichtematrix, mit den Gewichten (Wahrscheinlichkeiten) λ_{γ}^2 . Aus der Schmidt-Zerlegung erhält man somit sofort die reduzierte Dichtematrix.

Genauso erhält man die reduzierte Dichtematrix des Systems B:

$$\hat{\rho}_B = \sum_{\gamma=1}^{\chi} \lambda_{\gamma}^2 |B\rangle_{\gamma} {}_{\gamma}\langle B| \quad (10.28)$$

10.5.3 Von Neumannsche Verschränkungsentropie

Das wichtigste Maß für die Verschränkung zweier Teilsysteme hat schon von Neumann formuliert.

Es ist analog aufgebaut wie die Entropie eines klassischen statistischen Systems. Dort ist die Dichtematrix in den klassischen Zuständen diagonal und besteht aus den Boltzmannengewichten $p_i \sim \exp(-E_i/(k_B T))$. Die klassische Entropie kann man dann in der Form

$$S = -\text{tr}(\rho \ln \rho). \quad (10.29)$$

schreiben.

Für ein quantenmechanisches System ist die von Neumannsche Verschränkungsentropie zwischen zwei Teilsystemen A und B analog über die reduzierte Dichtematrix definiert:

$$S_A := -\text{tr}_A(\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) \quad (10.30)$$

In den Schmidt-Basen ist die reduzierte Dichtematrix gemäß (10.27) diagonal. Dann kann man den Logarithmus einzeln für jede Komponente nehmen und aus (10.30) wird

$$S_A = -\sum_{\gamma=1}^{\chi} \lambda_{\gamma}^2 \ln \lambda_{\gamma}^2 \equiv S_B. \quad (10.31)$$

Die Verschränkungsentropie des Teilsystems A relativ zu B ist daher dieselbe wie die von Teilsystem B relativ zu A.

Den *maximal möglichen Wert* bekommt S_A , wenn alle λ_{γ} gleich sind, d.h. $\lambda_{\gamma}^2 = \frac{1}{\chi}$ wegen der Normierung $\sum_{\gamma} \lambda_{\gamma}^2 = 1$. Die reduzierte Dichtematrix ist dann proportional zur Einheitsmatrix

$$\hat{\rho}_{A,max} = \frac{1}{\chi} \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \quad (10.32)$$

und S_A ist

$$S_{A,max} = -\chi \left(\frac{1}{\chi} \ln \frac{1}{\chi} \right) = \ln \chi. \quad (10.33)$$

10.6. No-Cloning-Theorem

Beispiele:

- Bei einem Produktzustand $|\psi\rangle = |A\rangle |B\rangle$ ist $\chi = 1$ und $\lambda = 1$, daher $\ln \lambda = 0$ und $S_A = 0$, wie erwartet.
- Bei einem Singulett ist die Form

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B \right)$$

schon die Schmidt-Zerlegung, mit $\lambda_1 = \lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Die reduzierte Dichtematrix ist

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_A &= \sum_{\alpha=1}^2 \lambda_{\alpha}^2 |A\rangle_{\alpha} \langle A| = \frac{1}{2} \left(|\uparrow\rangle_A \langle \uparrow| + |\downarrow\rangle_A \langle \downarrow| \right) \\ &\hat{=} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_A = \frac{1}{2} \mathbb{1}_A. \end{aligned}$$

Entropie $S_A = -2(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}) = \ln 2 = \ln \chi$. Da $\chi = 2$ auch die Dimension der Hilberträume $\{\uparrow, \downarrow\}$ der einzelnen Teilchen ist, sind sie *maximal verschränkt*! Sie können nicht mit weiteren Teilchen verschränkt sein.

10.6 No-Cloning-Theorem

Klassische Bits kann man mit hoher Genauigkeit kopieren und weiterverarbeiten. Dadurch sind effiziente Fehlerkorrekturverfahren realisierbar, die klassische Computer weitgehend resistent gegen gelegentlich auftretende Bit-Fehler machen.

Bei Qubits ist eine zuverlässige Kopie für alle möglichen Zustände des Qubits aber nicht möglich, wie wir gleich zeigen werden. Manipulationen in der Quantenmechanik verlaufen über die Anwendung von unitären Operatoren (Zeitentwicklungsoperatoren). Ein Operator \hat{U} , der den Zustand $|\psi\rangle$ eines Qubits A auf ein anderes Qubit B im anfänglichen Zustand $|i\rangle$ kopiert, müsste folgendes leisten:

$$\hat{U} \left(|\psi\rangle_A |i\rangle_B \right) = |\psi\rangle_A |\psi\rangle_B,$$

und ebenso für einen anderen anfänglichen Zustand $|\varphi\rangle_A$:

$$\hat{U} \left(|\varphi\rangle_A |i\rangle_B \right) = |\varphi\rangle_A |\varphi\rangle_B.$$

Das Skalarprodukt der beiden linken Seiten muss gleich dem der beiden rechten Seiten sein:

$$\left({}_A\langle\psi|{}_B\langle i| \right) \hat{U}^\dagger \hat{U} \left(|\varphi\rangle_A |i\rangle_B \right) = {}_A\langle\psi|{}_B\langle\psi| |\varphi\rangle_A |\varphi\rangle_B .$$

Außerdem muss die linke Seite wegen $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{\mathbb{I}}$ auch gleich ${}_A\langle\psi|{}_B\langle i| |\varphi\rangle_A |i\rangle_B$ sein. Daraus folgt

$${}_A\langle\psi|\varphi\rangle_A {}_B\langle\psi|\varphi\rangle_B = {}_A\langle\psi|\varphi\rangle_A \underbrace{{}_B\langle i|i\rangle_B}_{=1} .$$

$|\varphi\rangle_B, |\psi\rangle_B$ sind Kopien von $|\varphi\rangle_A |\psi\rangle_A$. Daher ist ${}_A\langle\psi|\varphi\rangle_A = {}_B\langle\psi|\varphi\rangle_B$ und

$$\langle\psi|\varphi\rangle^2 = \langle\psi|\varphi\rangle$$

mit den Lösungen $\langle\psi|\varphi\rangle = 1$ (d.h. $|\psi\rangle = |\varphi\rangle$) und $\langle\psi|\varphi\rangle = 0$. Deswegen können zusätzlich zu einem bestimmten Zustand $|\psi\rangle$ höchstens noch orthogonale weitere Zustände $|\varphi\rangle$ kopiert werden, aber nicht beliebige Qubits. Darüberhinaus kann man zeigen, dass auch gemischte Zustände nicht kopiert werden können.

10.7 Quanten-Teleportation

Ein Verfahren zur Quantenteleportation wurde erstmals 1993 von Peres et al. vorgeschlagen. Die ersten experimentellen Realisierungen gelangen 1997 in Innsbruck in der Gruppe von A. Zeilinger und etwa zeitgleich auch in Großbritannien. Wegen der Komplexität der tatsächlichen experimentellen Realisierung soll hier vor allem die zugrundeliegende Idee dargestellt werden.

Der grundsätzliche Aufbau ist in Abb. 10.7 wiedergegeben. Ziel ist es, den quantenmechanischen Zustand

$$|\varphi\rangle = a |0\rangle + b |1\rangle , \quad (10.34)$$

eines Teilchens „C“ auf ein anderes Teilchen „B“ zu übertragen. Das ursprüngliche Teilchen C liegt bei „Alice“ vor und das Teilchen B soll schließlich mit Hilfe von „Bob“ in den richtigen Zustand gelangen. Wegen des No-Cloning Theorems kann sich nach dem Experiment das Teilchen C nicht mehr im ursprünglichen Zustand befinden. Zu beachten ist auch, dass generell *nicht Teilchen teleportiert werden*, im Sinne der Science Fiction Literatur, sondern „nur“ die quantenmechanischen Zustände existieren der Teilchen.

10.7. Quanten-Teleportation

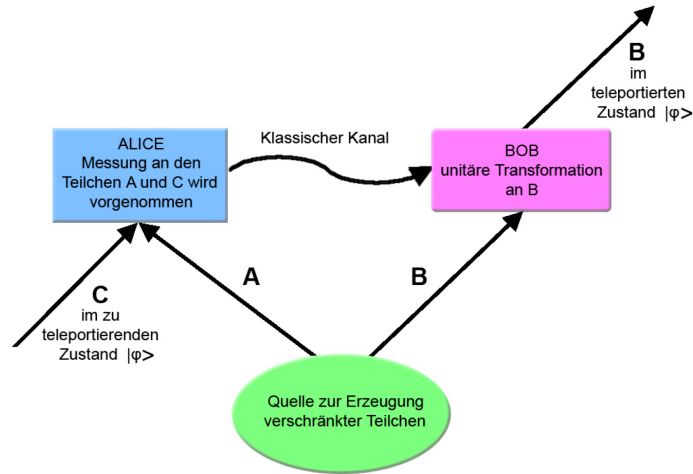


Abbildung 10.1: Schema der Quantenteleportation (Christina Weiss, Bachelorarbeit 2007)

Als ersten Schritt erzeugt eine Quelle ein Paar von Teilchen A und B, in der Regel Photonen, in einem verschränkten Zustand. Dann nimmt Alice an den Teilchen A und C eine Messung vor, die diese beiden Teilchen in einen verschränkten Zustand bringt. Das Ergebnis der Messung übermittelt Alice über einen klassischen Kanal an Bob. Das Teilchen B wird ebenfalls an Bob geschickt. Abhängig vom übermittelten Messergebnis muss Bob noch eine Transformation am Teilchen B vornehmen (wie z.B. $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$). Danach befindet sich das Teilchen B im gewünschten Zustand.

Zur formalen Darstellung benötigen wir die sogenannte Bell-Basis für die Zustände von zwei Qubits A und B:

$$\begin{aligned}
 |\Psi^-\rangle_{AB} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle_A |1\rangle_B - |1\rangle_A |0\rangle_B \right) \\
 |\Psi^+\rangle_{AB} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle_A |1\rangle_B + |1\rangle_A |0\rangle_B \right) \\
 |\Phi^-\rangle_{AB} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle_A |0\rangle_B - |1\rangle_A |1\rangle_B \right) \\
 |\Phi^+\rangle_{AB} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle_A |0\rangle_B + |1\rangle_A |1\rangle_B \right).
 \end{aligned}$$

Diese Basis ist analog zur Basis von Singulett (entspricht $|\Psi^-\rangle$) und Triplett, verwendet aber ausschließlich verschränkte Zustände.

Die Quelle soll den verschränkten Zustand $|\Psi^+\rangle_{AB}$ erzeugen. Dies geschieht zum Beispiel, indem aus einem hochenergetischen Photon an einem doppeltbrechenden Kristall zwei verschränkte Photonen werden. Zu Beginn befindet sich das Gesamtsystem dann im Zustand

$$|\psi\rangle_{gesamt} = |\varphi\rangle_C \cdot |\Psi^+\rangle_{AB}. \quad (10.35)$$

Diesen Zustand kann man auch anders schreiben, nämlich in der Bell-Basis von A und C, multipliziert mit Zuständen von B. Eine kurze Rechnung ergibt

$$\begin{aligned} 2 |\psi\rangle_{gesamt} &= |\Psi^+\rangle_{AC} \cdot |\varphi\rangle_B \\ &+ |\Psi^-\rangle_{AC} \cdot \sigma_3 |\varphi\rangle_B \\ &+ |\Phi^+\rangle_{AC} \cdot \sigma_1 |\varphi\rangle_B \\ &+ |\Phi^-\rangle_{AC} \cdot (-i\sigma_2) |\varphi\rangle_B. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Alice misst nun (experimentell aufwendig), welcher der vier Bell-Zustände von A und C vorliegt. Nach der Messung befinden sich A und C dann tatsächlich in dem entsprechenden Zustand. Sie sind *durch die Messung verschränkt* worden. Gleichzeitig ist damit gemäß (10.36) auch der Zustand von Teilchen B bekannt. Alice übermittelt ihr Messergebnis auf klassischem Weg an Bob. Je nach Messergebnis muss Bob entweder nichts tun (bei $|\Psi^+\rangle_{AC}$) oder den Zustand des Teilchens B noch geeignet manipulieren.

Im ersten Experiment 1997 konnte nur $|\Psi^-\rangle_{AC}$ überhaupt detektiert werden, mit Hilfe der Antisymmetrie der Wellenfunktion, und man hat sich die Transformation am Teilchen B gespart. Es fand also nur in einem viertel der Fälle eine „Teleportation“ statt.

Inzwischen ist Teleportation im beschriebenen Sinne auch für verschränkte Paare von Teilchen demonstriert worden, oder über sehr große Abstände von ca. 100km, etc. Das Gebiet befindet sich in ständiger Weiterentwicklung, ebenso wie die Quanteninformationstheorie insgesamt.

Anhang A

Vektoren und Operatoren

Wir benötigen für die Quantenmechanik eine Reihe mathematischer Werkzeuge mit einer eigenen, sehr effizienten Notation durch „Bra-“ und „Ket-“ Vektoren. Dabei spielt die lineare Algebra eine Schlüsselrolle. Wir werden zunächst einige Konzepte anschaulich besprechen und dann die mathematische Formalisierung vornehmen.

A.1 Heuristische Einführung

A.1.1 Vektoren in 2 Dimensionen

Zur Veranschaulichung der folgenden abstrakteren Konzepte seien zunächst einige bekannte Eigenschaften von Vektoren in Erinnerung gerufen. **Vektoren** \vec{v} sind durch eine Länge und eine Richtung charakterisiert (nicht durch einen Ursprung). Sie existieren, z.B. durch eine Zeichnung, auch ohne ausdrückliche Angabe von Koordinaten.

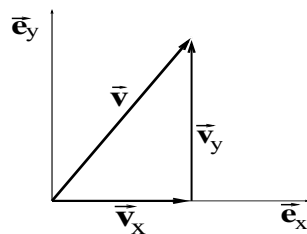


Abbildung A.1: Ein Vektor \vec{v} und seine Komponenten \vec{v}_x und \vec{v}_y .

riert (nicht durch einen Ursprung). Sie existieren, z.B. durch eine Zeichnung, auch ohne ausdrückliche Angabe von Koordinaten.

A.1. Heuristische Einführung

Das **Skalarprodukt** zweier Vektoren

$$(\vec{v} \cdot \vec{w}) = |\vec{v}| |\vec{w}| \cos(\text{Winkel zwischen } \vec{v} \text{ und } \vec{w})$$

ist eine Zahl.

Eine **orthonormale Basis** ist in zwei Dimensionen durch zwei normierte orthogonale Vektoren wie \vec{e}_x und \vec{e}_y gegeben. Jeden Vektor kann man als Linearkombination der Basisvektoren schreiben:

$$\vec{v} = \vec{e}_x v_x + \vec{e}_y v_y = \vec{v}_x + \vec{v}_y$$

Die Koeffizienten v_x, v_y sind die **Koordinaten** von \vec{v} **bezüglich der Basis** \vec{e}_x, \vec{e}_y . Diese Koordinaten kann man mit Hilfe des Skalarproduktes berechnen:

$$v_x = \vec{e}_x \cdot \vec{v} \quad , \quad v_y = \vec{e}_y \cdot \vec{v}$$

Also ist

$$\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y = \vec{e}_x (\vec{e}_x \cdot \vec{v}) + \vec{e}_y (\vec{e}_y \cdot \vec{v}) . \quad (\text{A.1})$$

Hier ist \vec{v}_x die **Projektion** des Vektors \vec{v} auf den Basisvektor \vec{e}_x und \vec{v}_y ist die Projektion auf \vec{e}_y . Jeder Vektor lässt sich also als Summe der Projektionen auf die Basisvektoren schreiben. Man beachte, dass die Koeffizienten v_x und v_y von der Basis abhängen, aber der Vektor \vec{v} selber nicht.

A.1.2 Bra- und Ket-Vektoren

Eine von Dirac eingeführte Schreibweise ist z.B. für Basistransformationen oder die Spezifikation von Operatoren sehr günstig. Wir schreiben Vektoren jetzt als „**Ket-Vektor**“ $|v\rangle$, statt \vec{v} . Das **Skalarprodukt** $(\vec{w} \cdot \vec{v})$ zweier Vektoren schreiben wir jetzt als

$$\langle w|v\rangle$$

Dieses Skalarprodukt¹ kann man als eine lineare **Abbildung** auffassen, die dem Vektor $|v\rangle$ die *Zahl* $\langle w|v\rangle$ zuordnet. Für diese *Abbildung* verwendet

¹Die Namen „Bra“ und „Ket“ entstanden als künstliche Aufteilung von „Bracket“.

man als Notation den „**Bra-Vektor**“ $\langle w|$. Diese Abbildung $\langle w|$ angewandt auf den Vektor $|v\rangle$ ergibt die Zahl $\langle w|v\rangle$:

$$\boxed{\underbrace{\langle w|}_{\text{Abb.}} \underbrace{(|v\rangle)}_{\text{Argument}} \equiv \langle w|v\rangle := \underbrace{\langle w|v\rangle}_{\text{Zahl}}} \quad (\text{A.2})$$

Wir schreiben die Gleichungen aus dem vorigen Abschnitt jetzt noch einmal mit Bra- und Ket-Vektoren:

Linearkombination von Basisvektoren: $|v\rangle = v_x |e_x\rangle + v_y |e_y\rangle$

Koeffizienten²: $v_x = \langle e_x|v\rangle$, $v_y = \langle e_y|v\rangle$.

Die Projektion von $|v\rangle$ auf den Basisvektor $|e_x\rangle$ ist also

$$|v_x\rangle = |e_x\rangle \langle e_x|v\rangle$$

und $v_x = \langle e_x|v\rangle$ ist der Koeffizient von $|v\rangle$ in Richtung des Basisvektors $|e_x\rangle$.

Man kann hier den **Projektionsoperator**

$$\boxed{\hat{P}_{e_x} := |e_x\rangle \langle e_x|} \quad (\text{A.3})$$

identifizieren, mit dem sogenannten *äußeren Produkt* von $|e_x\rangle$ und $\langle e_x|$. Die Abbildung $\langle e_x|$ ergibt bei Anwendung auf einen Vektor das Skalarprodukt, also eine Zahl. Diese Zahl multipliziert dann den Vektor $|e_x\rangle$:

$$|v_x\rangle = \underbrace{|e_x\rangle}_{\text{Operator}} \underbrace{\langle e_x|}_{\text{Abb.}} \underbrace{|v\rangle}_{\text{Vektor}} = \underbrace{|e_x\rangle}_{\text{Vektor}} \underbrace{\langle e_x|v\rangle}_{\text{Zahl}} .$$

Insgesamt: Operator angewandt auf Vektor ergibt Vektor.

Die Aufspaltung des Vektors $|v\rangle$ in seine Komponenten (A.1) lautet nun

$$\begin{aligned} |v\rangle &= |v_x\rangle + |v_y\rangle = |e_x\rangle \langle e_x|v\rangle + |e_y\rangle \langle e_y|v\rangle \\ &= \left(|e_x\rangle \langle e_x| + |e_y\rangle \langle e_y| \right) |v\rangle \\ &= \left(\hat{P}_{e_x} + \hat{P}_{e_y} \right) |v\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

²In der Quantenmechanik benötigen wir auch *komplexe* Koeffizienten (formale Beschreibung folgt). Man definiert $\langle w|v\rangle = \langle v|w\rangle^*$ (Kap. A.2.1). Das Skalarprodukt ist dadurch im zweiten Argument linear und im ersten Argument „antilinear“.

A.1. Heuristische Einführung

Wir sehen, dass die Summe der Projektionsoperatoren bezüglich aller Basisvektoren, hier $\hat{P}_{e_x} + \hat{P}_{e_y}$, den Vektor $|v\rangle$ *unverändert* lässt. Diese Summe ist also der **Identitätsoperator**

$$\hat{P}_{e_x} + \hat{P}_{e_y} = |e_x\rangle\langle e_x| + |e_y\rangle\langle e_y| = \hat{\mathbb{I}}$$

In *höherdimensionalen Räumen* ist natürlich über *alle* (orthonormalen) Basisvektoren zu summieren, somit (siehe Kap. A.3.1)

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_i \left(|e_i\rangle\langle e_i| \right). \quad (\text{A.5})$$

Dort wird aus der ersten Zeile von (A.4) jetzt $|v\rangle = \sum_i |e_i\rangle v_i$ (siehe Gl. (A.9)) mit den Koeffizienten $v_i = \langle e_i|v\rangle$ (siehe Gl. (A.13)).

Die Form (A.5) des Identitätsoperators ist oft sehr nützlich. Wir können sie zum Beispiel verwenden, um das Skalarprodukt $\langle w|v\rangle$ umzuschreiben:

$$\begin{aligned} \langle w|v\rangle &= \langle w| |v\rangle = \langle w| \underbrace{\hat{\mathbb{I}}}_{|v\rangle} |v\rangle \\ &= \sum_i \langle w| |i\rangle\langle i| |v\rangle \\ &= \sum_i \langle w|i\rangle \langle i|v\rangle \\ &= \sum_i \langle i|w\rangle^* \langle i|v\rangle \\ &= \sum_i w_i^* v_i \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

wobei w_i und v_i die *Koeffizienten* der Vektoren $|w\rangle$ und $|v\rangle$ in der jetzt kurz als $|i\rangle$ geschriebenen Basis sind. (“*i*” oder “*e_i*” sind nur *Namen* !). In einem reellen Vektorraum ist dies die gewohnte Form des Skalarproduktes $\vec{w} \cdot \vec{v} = \sum w_i v_i$. Manchmal ist auch die gewohnte Notation mit Zeilen und Spalten von *Koeffizienten* nützlich.

$$\sum_i w_i^* v_i = (w_1^*, w_2^*, \dots) \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Man beachte: eine *Koeffizientenspalte* bestimmt einen Vektor $|v\rangle$ nur bezüglich einer vorgegebenen Basis; sie ist auch hier nicht mit dem Vektor identisch !!

A.2 Lineare Vektorräume

Wir stellen jetzt die eben anschaulich eingeführten Begriffe auf ein stärkeres mathematisches Fundament. Wir beschränken uns zunächst auf endlich-dimensionale Vektorräume.

A.2.1 Der lineare Vektorraum

Def. A.1 (Lin. Vektorraum). Menge V von Elementen (Vektoren), die bezüglich einer Addition der Vektoren miteinander und einer Multiplikation mit einem Skalar (d.h. einer Zahl) abgeschlossen ist. Für zwei beliebige Elemente $|v\rangle, |w\rangle$ des Vektorraums V und beliebige skalare Größen a, b soll gelten:

- 1) Abgeschlossenheit bezüglich Addition: $|v\rangle + |w\rangle \in V$
- 2) Abgeschlossenheit bezüglich Multiplikation: $a|v\rangle \in V$
- 3) Distributivgesetz der Multiplikation: $a(|v\rangle + |w\rangle) = a|v\rangle + a|w\rangle$
- 4) Distributivgesetz der Multiplikation: $(a + b)|v\rangle = a|v\rangle + b|v\rangle$
- 5) Assoziativgesetz der Multiplikation: $b(a|v\rangle) = (ab)|v\rangle$
- 6) Kommutativgesetz der Addition: $|w\rangle + |v\rangle = |v\rangle + |w\rangle$
- 7) Assoziativgesetz der Addition: $|w\rangle + (|v\rangle + |u\rangle) = (|w\rangle + |v\rangle) + |u\rangle$
- 8) Existenz des Nullvektors $|0\rangle$: $|v\rangle + |0\rangle = |v\rangle$; $|0\rangle \in V$
- 9) Existenz des inversen Elements $|-v\rangle$: $|v\rangle + |-v\rangle = |0\rangle$; $\forall |v\rangle \in V$
- 10) Bei der Multiplikation mit der Eins soll gelten: $1 \cdot |v\rangle = |v\rangle$

Die skalaren Koeffizienten a, b sind Elemente des Körpers, über dem der Vektorraum definiert ist.

Koeffizienten $a, b \in \mathbb{R} \Rightarrow$ reeller Vektorraum

Koeffizienten $a, b \in \mathbb{C} \Rightarrow$ komplexer Vektorraum

Die Vektoren selber sind weder reell noch komplex!

Aus den Eigenschaften eines Vektorraumes folgt:

A.2. Lineare Vektorräume

- $|0\rangle$ ist eindeutig
- $0|0\rangle = |0\rangle$
- $|-v\rangle$ ist eindeutig
- $|-v\rangle = -|v\rangle$

Beispiele für Vektorräume:

A) Vektoren im \mathbb{R}^n

Die bekannten Vektoren (Pfeile) mit Länge und Richtung.

Addition bedeutet verbinden der Pfeile: Ende des einen Pfeils ist Anfang des zweiten.

Multiplikation mit einem Skalar a bedeutet Streckung um den Faktor a .

Nullvektor ist der Vektor der Länge 0.

Inverser Vektor ist ein Pfeil in umgekehrter Richtung.

B) 2x2 Matrizen

Auch 2x2 Matrizen repräsentieren Vektoren im verallgemeinerten Sinn. Wir definieren eine Basis

$$|e_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; |e_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; |e_3\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; |e_4\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

In dieser Basis kann man die Einträge von 2×2 Matrizen als Koeffizienten von Vektoren auffassen:

$$\text{Addition: } \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} \\ w_{21} & w_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{11} + w_{11} & v_{12} + w_{12} \\ v_{21} + w_{21} & v_{22} + w_{22} \end{pmatrix}$$

$$\text{Multiplikation mit einem Skalar: } a \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} av_{11} & av_{12} \\ av_{21} & av_{22} \end{pmatrix}$$

$$\text{Nullvektor: } \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Inverses Element: } \begin{pmatrix} -v_{11} & -v_{12} \\ -v_{21} & -v_{22} \end{pmatrix}$$

Damit sind alle Eigenschaften eines Vektorraumes erfüllt.

Def. A.2 (Lineare Unabhängigkeit). Eine Menge von Vektoren $|v_i\rangle$ mit $i = 1, 2, \dots, n$ heißt linear unabhängig, wenn gilt:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i |v_i\rangle = |0\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \alpha_i \equiv 0 \quad . \quad (\text{A.8})$$

Ansonsten heißt sie linear abhängig.

Zum Beispiel sind zwei nicht parallele Vektoren (Pfeile) in der Ebene linear unabhängig. Jeder weitere Vektor hingegen muss dann linear abhängig sein, da er durch Linearkombination der beiden anderen Vektoren aufgespannt werden kann. Die Dimension der Ebene ist lediglich zwei.

Das bringt uns zur allgemeinen Definition der Dimension:

Def. A.3 (Dimension). Ein Vektorraum hat die Dimension n , wenn es in ihm maximal n linear unabhängige Vektoren gibt.

Notation: $V^n(\mathbb{R})$ n -dimensionaler reeller Vektorraum

$V^n(\mathbb{C})$ n -dimensionaler komplexer Vektorraum

Vektorräume können auch ∞ -dimensional sein.

Beispiel:

Der Vektorraum der 2x2 Matrizen ist 4-dimensional, da die eben definierten 4 Matrizen $|e_i\rangle$ offensichtlich linear unabhängig sind und hieraus alle 2x2-Matrizen aufgebaut werden können. Dies gilt sowohl im reellen als auch im komplexen Fall.

Theorem A.1. Jeder Vektor $|v\rangle$ in einem n -dimensionalen Vektorraum kann als Linearkombination von n linear unabhängigen Vektoren $|e_i\rangle$ $i = 1, 2, \dots, n$ geschrieben werden:

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |e_i\rangle \quad (\text{A.9})$$

Def. A.4 (Basis). Eine Menge von n linear unabhängigen Vektoren in V^n heißt Basis des V^n .

A.2. Lineare Vektorräume

Def. A.5. Die Entwicklungskoeffizienten v_i heißen auch Koordinaten des Vektors in der gewählten Basis.

Theorem A.2. Die Entwicklung eines Vektors in einer linear unabhängigen Basis ist eindeutig.

Achtung: In diesem Skript sind alle Basen auch Vollständige Ortho-Normalsysteme³ (VON). Wir werden oft "Basis" statt (korrekter) VON schreiben.

$|v\rangle$ ist die abstrakte Notation eines Vektors. Erst in einer gewählten Basis wird der Vektor durch konkrete Koeffizienten spezifiziert. Wird die Basis gewechselt, ändern sich die Zahlenwerte, aber der Vektor und die Beziehungen mehrerer Vektoren untereinander bleiben immer dieselben. In den Komponenten gelten die altbekannten Regeln für Vektoren:

$$\text{Mit: } |v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |e_i\rangle \quad \text{und} \quad |w\rangle = \sum_{i=1}^n w_i |e_i\rangle$$

$$\text{gilt: } |v\rangle + |w\rangle = \sum_{i=1}^n (v_i + w_i) |e_i\rangle$$

Def. A.6 (Unterraum). Gegeben sei ein Vektorraum V . Eine Untermenge von V , die selber einen Vektorraum bildet, wird Unterraum genannt.

Addition und Multiplikation sind im Unterraum genauso definiert wie im Vektorraum V .

A.2.2 Das Skalarprodukt

Def. A.7 (Skalarprodukt). Das Skalarprodukt ist eine komplexwertige Funktion zweier Vektoren $|v\rangle, |w\rangle$. Es wird mit $\langle v|w\rangle$ gekennzeichnet und hat folgende Eigenschaften:

- $\langle v|w\rangle = \langle w|v\rangle^*$
- $\langle v|v\rangle \geq 0$; $\langle v|v\rangle = 0 \Leftrightarrow |v\rangle = |0\rangle$
- Das Skalarprodukt ist linear im 2. Argument:
Mit $|x\rangle := \alpha|v\rangle + \beta|w\rangle$ gilt
 $\langle u|x\rangle = \alpha\langle u|v\rangle + \beta\langle u|w\rangle$

³Ausnahme: kohärente Zustände, Kap. 4.9.6 (vollständig, aber nicht orthonormal)

- Es ist anti-linear im 1. Argument:

$$\langle x|u\rangle = \alpha^* \langle v|u\rangle + \beta^* \langle w|u\rangle$$

Die vierte Eigenschaft folgt unmittelbar aus den ersten drei Eigenschaften. Es kann leicht überprüft werden, dass das bekannte Skalarprodukt von Vektoren im \mathbb{R}^n diese Eigenschaften erfüllt. Mit Hilfe des Skalarprodukts lässt sich nun in Anlehnung an die Bedeutung der Vektoren des \mathbb{R}^n eine Norm (Länge) von Vektoren definieren.

Def. A.8 (Norm). Die Norm eines Vektors $|v\rangle$ ist: $\|v\| \equiv \sqrt{\langle v|v\rangle}$

(Man beachte die oft übliche abkürzende Schreibweise $\|v\|$) Ebenso lässt sich die Eigenschaft der Orthogonalität mit Hilfe des Skalarprodukts verallgemeinern.

Def. A.9 (Orthogonalität). Zwei Vektoren $|v\rangle, |w\rangle$ heißen orthogonal, wenn gilt: $\langle v|w\rangle = 0$

Def. A.10 (Orthonormalbasis). Basisvektoren $|e_i\rangle$ mit $\|e_i\| = 1 \quad \forall i$ und mit $\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}$ $\forall i, j$ heißen orthonormal. Eine solche Basis heißt Orthonormalbasis.

Beispiel:

Wir betrachten das Skalarprodukt der Vektoren $|v\rangle, |w\rangle$ in einer Orthonormalbasis $|e_i\rangle$ und leiten noch einmal den schon zu Beginn angesprochenen Ausdruck für $\langle v|w\rangle$ her. Wir nehmen nur Umformungen nach Def. A.7 vor. Es sei: $\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}$, $|v\rangle = \sum_i v_i |e_i\rangle$, $|w\rangle = \sum_j w_j |e_j\rangle$. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \langle v|w\rangle &= \sum_{i,j} v_i^* w_j \langle e_i|e_j\rangle \\ &= \sum_{i,j} v_i^* w_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i v_i^* w_i \end{aligned}$$

Im \mathbb{R}^n wird die letzte Zeile zu: $\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_i a_i b_i$

Die resultierende Form $\sum_i v_i^* w_i$ des Skalarprodukts gilt in jeder Orthonormalbasis. Die Koeffizienten v_i, w_i hängen von der Basis ab, nicht aber der Wert des Skalarproduktes!

A.2. Lineare Vektorräume

Das Skalarprodukt erfüllt zwei wichtige Ungleichungen:

$$\textbf{Schwarzsche Ungleichung:} \quad |\langle v|w \rangle|^2 \leq \langle v|v \rangle \langle w|w \rangle = \|v\|^2 \|w\|^2 \quad (\text{A.10})$$

$$\textbf{Dreiecksungleichung:} \quad \|v\| - \|w\| \leq \|(|v\rangle + |w\rangle)\| \leq \|v\| + \|w\| \quad (\text{A.11})$$

Beispiel:

$f(x)$ seien die Funktionswerte eine im Intervall $0 \leq x \leq L$ definierten komplexwertigen Funktion f , die man als Koeffizienten eines Vektors $|f\rangle$ auffassen kann (s.a. später). Die Addition und skalare Multiplikation seien definiert mit:

$$(f + g)(x) := f(x) + g(x) \text{ (punktweise Addition)}$$

$$(\alpha f)(x) := \alpha f(x)$$

Das Nullelement hat die Funktionswerte: $f(x) \equiv 0 \quad \forall x \in [0, L]$

Das inverse Element hat die Funktionswerte: $-f(x)$

Ein mögliches Skalarprodukt zweier solcher Vektoren $|f\rangle, |g\rangle$ ist:

$$\langle f|g \rangle = \int_0^L f^*(x)g(x)dx \quad (\text{A.12})$$

A.2.3 Entwicklung in einer Orthonormalbasis

Wir gehen von der Darstellung des Vektors $|v\rangle$ in der vollständigen Orthonormal-Basis $|e_i\rangle$ gemäß Theorem A.1 aus:

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |e_i\rangle$$

Wir berechnen noch einmal die Koeffizienten v_j von $|v\rangle$ in dieser Basis. Wir multiplizieren dazu die Gleichung von links mit $\langle e_j|$ und erhalten die Formel zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten, nämlich gerade das Skalarprodukt mit den Basisvektoren:

$$\underline{\langle e_j|v \rangle} = \langle e_j| \left(\sum_{i=1}^n v_i |e_i\rangle \right) = \sum_{i=1}^n v_i \langle e_j|e_i\rangle = \sum_{i=1}^n v_i \delta_{ij} = \underline{v_j} \quad (\text{A.13})$$

A.2.4 Der Dualraum

Zu jedem linearen Vektorraum V existiert ein sogenannter Dualraum **linearer Funktionale auf V** .

Ein *Funktional* weist jedem Vektor $|w\rangle$ einen *skalaren* Wert zu.

Ein *lineares* Funktional erfüllt zusätzlich:

$$F(a|v\rangle + b|w\rangle) = aF(|v\rangle) + bF(|w\rangle) \quad \forall a, b \in \mathbb{C} \quad \text{und} \quad \forall |v\rangle, |w\rangle$$

Ein einfaches Beispiel für ein lineares Funktional ist das Integral. Es weist jeder Funktion f einen Skalar zu und ist linear.

Die Menge aller linearen Funktional bildet einen linearen Vektorraum V^* (den Dualraum), wenn wir auch ihre Summe definieren:

$$(F_1 + F_2)(|v\rangle) = F_1(|v\rangle) + F_2(|v\rangle)$$

Das folgende Theorem setzt nun den Vektorraum und den dazugehörigen Dualraum in eine eindeutige Beziehung zueinander:

Theorem A.3 (Riesz'sches Theorem). V und V^* sind isomorph, d.h. es gibt eine eindeutige Beziehung zwischen den linearen Funktionalen F in V^* und den Vektoren $|w\rangle$ in V .

Alle linearen Funktionalen haben die Form $F(|v\rangle) = \langle w|v\rangle$, wobei $|w\rangle$ ein fester Vektor und $|v\rangle$ ein beliebiger Vektor ist.

Ein Funktional F lässt sich deswegen mit einem „Bra-Vektor“ $\langle w| \in V^*$ identifizieren, der auf einen Vektor $|v\rangle \in V$ wirkt, mit der suggestiven Dirac'schen Schreibweise

$$\langle w| |v\rangle := \langle w|v\rangle.$$

Die Antilinearität des Skalarproduktes im 1. Argument führt auch hier zu einer anti-linearen Beziehung: Der (Ket-)Vektor $c|v\rangle$ korrespondiert zum Funktional (=„Bra-Vektor“) $c^* \langle v|$!

A.2.5 Folgen und Konvergenz

Aus der Norm $\|v\|$ lässt sich ein Abstandsbegriff zweier Vektoren $|w\rangle$ und $|v\rangle$ und eine Metrik im Vektorraum definieren:

Def. A.11 (Abstand). Der Abstand zweier Vektoren $|v\rangle, |w\rangle$ ist definiert durch:

$$d(|v\rangle, |w\rangle) \equiv d(v, w) := \| |v\rangle - |w\rangle \| \quad (\text{A.14})$$

Diese Abstandsdefinition erfüllt die notwendigen Bedingungen einer Metrik:

1. $d(v, w) \geq 0$; $d(v, w) = 0 \Leftrightarrow |w\rangle = |v\rangle$
2. $d(v, w) \leq d(v, u) + d(u, w) \quad \forall u \in V$ (Dreiecksungleichung)
3. $d(v, w) = d(w, v)$

Mit Hilfe des Abstandsbegriffes ist es erst möglich, über die Konvergenz von Folgen zu sprechen.

Def. A.12 (konvergente Folge). Eine Folge $|v_n\rangle$ mit $|v_n\rangle \in V$, $n \in \mathbb{N}$ heißt konvergent, wenn gilt:

- $\exists |v\rangle \in V$ mit
- $\lim_{n \rightarrow \infty} d(v_n, v) = 0$
- $|v\rangle$ ist eindeutig

Def. A.13 (Cauchy-Folge). Im Gegensatz zu einer konvergenten Folge muss eine Cauchyfolge kein Grenzelement in V haben. Es muss aber gelten, dass $d(v_m, v_n) \rightarrow 0$ für $m, n \rightarrow \infty$. Mit anderen Worten:
Für jedes $\epsilon > 0$ existiert ein N_ϵ mit $d(v_m, v_n) < \epsilon \quad \forall n, m > N_\epsilon$

Die Tatsache, dass der Abstand zwischen den Vektoren einer Cauchy-Folge gegen Null geht, heißt noch nicht, dass das Grenzelement existiert. Z.B. ist $(1 + \frac{a}{n})^n$ eine Cauchy-Folge im Raum der rationalen Zahlen; das Grenzelement e^a existiert aber nicht in diesem Raum.

A.3 Lineare Operatoren

Ein Operator \hat{A} bildet Vektoren auf Vektoren ab,

d.h. Wenn $|v\rangle$ ein Vektor ist, ist auch $|w\rangle := \hat{A}|v\rangle$ ein Vektor.

Ein Operator ist ausschließlich durch seine Wirkung auf alle $|v\rangle \in V$ (bzw. alle Vektoren seines Definitionsbereiches) definiert.

Da wir es in der Quantenmechanik nur mit linearen Operatoren zu tun haben werden, werden wir sie in Zukunft einfach als Operatoren bezeichnen. Wir notieren Operatoren mit einem Hut $\hat{}$.

Def. A.14 (Linearer Operator). Ein linearer Operator erfüllt

$$\hat{A}(a|v\rangle + b|w\rangle) = a\hat{A}|v\rangle + b\hat{A}|w\rangle \quad (\text{A.15})$$

Es genügt somit, die Wirkung eines linearen Operators auf einen Satz von *Basisvektoren* zu kennen, da jeder beliebige Vektor als Linearkombination der Basisvektoren geschrieben werden kann !

Die Identität zweier Operatoren ($\hat{A} = \hat{B}$) bedeutet, dass $\hat{A}|v\rangle = \hat{B}|v\rangle$ für alle Vektoren aus dem Definitionsbereich gilt, der für beide Operatoren gleich sein muss.

Def. A.15 (Summe und Produkt von Operatoren).

$$(\hat{A} + \hat{B})|v\rangle = \hat{A}|v\rangle + \hat{B}|v\rangle \quad (\text{A.16})$$

$$\hat{A}\hat{B}|v\rangle = \hat{A}(\hat{B}|v\rangle) \quad (\text{A.17})$$

Beispiel: Der Ausdruck $|v\rangle\langle w|$ ist ein linearer Operator ! Wenn man ihn auf einen Vektor $|u\rangle$ anwendet, erhält man wieder einen Vektor:

$$|v\rangle\langle w||u\rangle = \underbrace{|v\rangle}_{\text{Vektor}} \underbrace{\langle w|u\rangle}_{\text{Zahl}}.$$

Summen solcher Operatoren sind ebenfalls wieder Operatoren.

Def. A.16 (Inverser Operator). Das Inverse \hat{O}^{-1} eines Operators \hat{O} ist definiert durch

$$\hat{O}\hat{O}^{-1} = \hat{O}^{-1}\hat{O} = \hat{\mathbb{I}} \quad (\text{A.18})$$

A.3. Lineare Operatoren

Es existiert keineswegs immer das Inverse eines Operators! Es kann auch passieren, dass kein Inverses bzw. nur das Rechts- oder Linksinverse eines Operators existiert.

Durch Einsetzen sieht man, dass gilt

$$(\hat{A}\hat{B}\dots\hat{Z})^{-1} = \hat{Z}^{-1}\dots\hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1} \quad (\text{A.19})$$

A.3.1 Einheitsoperator

Wir zeigen noch einmal allgemein die schon zu Beginn eingeführte Darstellung des Einheitsoperators. Es wurde bereits gezeigt, dass sich ein Vektor in einer Basis durch

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |e_i\rangle$$

darstellen lässt, und dass die Entwicklungskoeffizienten mit

$$v_i = \langle e_i | v \rangle$$

berechnet werden. Durch Einsetzen ergibt sich damit

$$|v\rangle = \sum_{i=1}^n \underbrace{\langle e_i | v \rangle}_{\text{Zahl}} |e_i\rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | v \rangle = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i | |v\rangle$$

Der letzte Schritt ist wegen des eingeführten Dualraumes möglich, denn das Skalarprodukt haben wir als eine Abbildungsvorschrift auf Vektoren $|v\rangle$ gedeutet, die mit dem Bra-Vektor $\langle e_i |$ bezeichnet wird. Ein Vergleich der linken und rechten Seite ergibt schließlich

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_{i=1}^n |e_i\rangle \langle e_i| \quad (\text{A.20})$$

Das Ergebnis ist für jede beliebige orthonormale Basis gültig.

A.3.2 Projektionsoperator

Def. A.17 (Projektionsoperator). Ein Projektionsoperator ist über die Eigenschaft $\hat{P}^2 \equiv \hat{P} \hat{P} = \hat{P}$ (Idempotenz) definiert.

Wir beweisen leicht, dass $\hat{P}_i := |e_i\rangle\langle e_i|$ ein Projektionsoperator ist, wenn $\langle e_i|e_i\rangle = 1$ gilt:

$$\hat{P}_i^2 = |e_i\rangle\langle e_i| \cdot |e_i\rangle\langle e_i| = |e_i\rangle\langle e_i|e_i\rangle\langle e_i| = |e_i\rangle\langle e_i| = \hat{P}_i$$

Der Einheitsoperator Gl. (A.20) ist ebenfalls ein Projektionsoperator, denn es gilt $\hat{\mathbb{1}}^2 = \hat{\mathbb{1}}$.

Beispiel:

Auch die Summe $\hat{P} := \sum_{i=1}^L |e_i\rangle\langle e_i|$ mit $\langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}$ über einen Teil der Basisvektoren ist ein Projektionsoperator:

$$\hat{P}^2 = \sum_{i,j=1}^L |e_i\rangle\langle e_i||e_j\rangle\langle e_j| = \sum_{i,j=1}^L |e_i\rangle\delta_{ij}\langle e_j| = \sum_{i=1}^L |e_i\rangle\langle e_i| = \hat{P}$$

Er projiziert in den *Unterraum*, der durch die Vektoren $|e_i\rangle$, ($i = 1, \dots, L$) aufgespannt wird. Wir berechnen seine Wirkung auf einen Vektor $|v\rangle = \sum_{i=1}^n v_i|e_i\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{P}|v\rangle &= \sum_{i=1}^L |e_i\rangle\langle e_i| \sum_{i=1}^n v_i|e_i\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n v_i \left(\sum_{j=1}^L |e_j\rangle\langle e_j| \right) |e_i\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n v_i \left(\sum_{j=1}^L |e_j\rangle\langle e_j|e_i\rangle \right) \\ &= \sum_{i=1}^n v_i \sum_{j=1}^L |e_j\rangle\delta_{ij} \\ &= \sum_{j=1}^L v_j |e_j\rangle \end{aligned}$$

Ein solcher Operator kann z.B. vom dreidimensionalen Raum auf die von den Vektoren $|e_1\rangle, |e_2\rangle$ aufgespannte zweidimensionale Ebene projizieren.

A.3.3 Matrixdarstellung von Operatoren

Jeder Operator in einem n -dimensionalen Vektorraum kann als eine $n \times n$ -Matrix in einer Basis $|e_i\rangle$ dargestellt werden. Wir führen zunächst eine Rechnung auf Operatorniveau durch, d.h. ohne den Operator auf einen Vektor $|v\rangle$ anzuwenden. Wir multiplizieren den Operator von links und rechts mit dem Einheitsoperator:

$$\hat{O} = \underbrace{\sum_i |e_i\rangle\langle e_i|}_{\hat{\mathbf{I}}} \hat{O} \underbrace{\sum_j |e_j\rangle\langle e_j|}_{\hat{\mathbf{I}}} = \sum_{ij} \underbrace{|e_i\rangle}_{\text{Vektor}} \underbrace{\langle e_i|\hat{O}|e_j\rangle}_{\substack{\text{Vektor} \\ \text{Zahl } O_{ij}}} \underbrace{\langle e_j|}_{\text{Abb.}} \quad (\text{A.21})$$

Daher ist der Operator \hat{O} eine Linearkombination von Operatoren $|e_i\rangle\langle e_j|$:

$$\boxed{\hat{O} = \sum_{ij} O_{ij} |e_i\rangle\langle e_j|} \quad \text{mit Koeffizienten} \quad \boxed{O_{ij} = \langle e_i|\hat{O}|e_j\rangle}$$

und es gilt daher zusammen mit Gl. (A.13)

- Die Koeffizienten v_i eines Vektors $|v\rangle$ in einer Basis $|e_i\rangle$ erhält man durch Multiplikation von links mit $\langle e_i|$: $v_i = \langle e_i|v\rangle$.
- Die Koeffizienten O_{ij} eines Operators \hat{O} in einer Basis $|e_i\rangle$ erhält man durch Multiplikation von links und rechts mit $\langle e_i|$ und $|e_j\rangle$:

$$O_{ij} = \langle e_i|\hat{O}|e_j\rangle$$

• Matrixdarstellung von $\hat{O} |v\rangle$:

$$|\tilde{v}\rangle := \hat{O}|v\rangle = \sum_i |e_i\rangle \underbrace{\sum_j O_{ij} \langle e_j|v\rangle}_{\tilde{v}_i}$$

Multiplizieren wir dies von links mit $\langle e_l|$, so ergibt sich

$$\tilde{v}_l \equiv \langle e_l|\tilde{v}\rangle = \sum_j O_{lj} v_j .$$

Dies ist eine *Matrixmultiplikation*: Neuer Koeffizientenvektor = Matrix mal Spalte des alten Koeffizientenvektors.

• Matrixdarstellung von $\langle w|\hat{O}|v\rangle$:

Wenn wir statt mit $\langle e_l|$ von links mit $\langle w|$ multiplizieren, erhalten wir

$$\langle w|\hat{O}|v\rangle = \sum_{ij} w_i^* O_{ij} v_j$$

Dies kann man als Zeile mal Matrix mal Spalte schreiben !

Genauso kann man in abzählbar unendlich-dimensionalen Vektorräumen vorgehen. Wir müssen dann fordern, dass die auftretenden unendlichen Summen alle konvergieren.

A.3.4 Kommutator

Die Operator-Multiplikation ist assoziativ $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ aber im allgemeinen nicht kommutativ $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$.

Beispiel: Bei 2 aufeinanderfolgenden Drehungen im dreidimensionalen Raum um verschiedene Achsen kommt es auf die Reihenfolge der Drehungen an.

Deswegen definieren wir die folgende in der Quantenmechanik ganz wichtige Größe

Def. A.18 (Kommutator). Der Kommutator zweier Operatoren \hat{A}, \hat{B} ist

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{A.22})$$

A.3. Lineare Operatoren

Eine Eigenschaft von Kommutatoren ist für praktische Rechnungen sehr nützlich

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad , \quad (\text{A.23})$$

wobei \hat{A} , \hat{B} und \hat{C} beliebige Operatoren sind. Beweis durch Einsetzen !

A.3.5 Spur eines Operators

Def. A.19 (Spur). Die Spur eines Operators ist definiert als

$$Sp \hat{A} \equiv tr \hat{A} := \sum_{i=1}^n \langle e_i | \hat{A} | e_i \rangle$$

Sie ist die Summe über die Diagonalelemente in einer Matrixdarstellung des Operators. Sie ist linear in \hat{A} . Hierbei ist $|e_i\rangle$ eine beliebige vollständige Orthonormalbasis.

Theorem A.4. Die Spur eines Operators ist in jeder Basis gleich.

Beweis durch Einfügen des Einheitsoperators:

alte Orthonormalbasis: $|e_i\rangle$

neue Orthonormalbasis: $|e'_i\rangle$

$$\begin{aligned} Sp \hat{A} &= \sum_i \langle e_i | \hat{A} | e_i \rangle = \sum_i \langle e_i | \hat{A} \left(\sum_j |e'_j\rangle \langle e'_j| \right) | e_i \rangle && \text{Einheitsoperator eingeschoben} \\ &= \sum_{i,j} \underbrace{\langle e_i | \hat{A} | e'_j \rangle}_{\text{Produkt zweier Zahlen}} \underbrace{\langle e'_j | e_i \rangle} && \\ &= \sum_{i,j} \langle e'_j | e_i \rangle \langle e_i | \hat{A} | e'_j \rangle && \text{Zahlen vertauscht} \\ &= \sum_j \langle e'_j | \left(\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| \right) \hat{A} | e'_j \rangle && \text{Einheitsoperator identifiziert} \\ &= \sum_j \langle e'_j | \hat{A} | e'_j \rangle \end{aligned}$$

Theorem A.5. Die Spur ist invariant bezüglich zyklischer Vertauschung.

$$Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots\hat{Z}) = Sp(\hat{B}\hat{C}\cdots\hat{Z}\hat{A}) = Sp(\hat{C}\cdots\hat{Z}\hat{A}\hat{B}) \quad (\text{A.24})$$

Beweis wieder durch Einfügen des Einheitsoperators:

$$\begin{aligned} Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots) &= \sum_i \langle e_i | \hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots | e_i \rangle = \sum_i \langle e_i | \hat{A} \mathbb{1} \hat{B}\hat{C}\cdots | e_i \rangle \\ &= \sum_i \langle e_i | \hat{A} \left(\sum_j | e_j \rangle \langle e_j | \right) \hat{B}\hat{C}\cdots | e_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} \underbrace{\langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle}_{\text{Produkt zweier Zahlen}} \underbrace{\langle e_j | \hat{B}\hat{C}\cdots | e_i \rangle}_{\text{Zahlen vertauscht}} \\ &= \sum_{i,j} \langle e_j | \hat{B}\hat{C}\cdots | e_i \rangle \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle \\ &= \sum_j \langle e_j | \hat{B}\hat{C}\cdots \left(\sum_i | e_i \rangle \langle e_i | \right) \hat{A} | e_j \rangle \\ &= \sum_j \langle e_j | \hat{B}\hat{C}\cdots \mathbb{1} \hat{A} | e_j \rangle = \sum_j \langle e_j | \hat{B}\hat{C}\cdots \hat{A} | e_j \rangle \\ Sp(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots) &= Sp(\hat{B}\hat{C}\cdots\hat{A}) \\ &\text{etc} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der zyklischen Vertauschbarkeit bzw. durch Einsetzen der Definition zeigt man auch die folgenden Beziehungen

$$Sp(\hat{A} | v \rangle \langle w |) = \langle w | \hat{A} | v \rangle \quad (\text{A.25})$$

$$Sp(| v \rangle \langle w |) = \langle w | v \rangle \quad (\text{A.26})$$

$$Sp \hat{A}^{\text{transp}} = Sp \hat{A} \quad (\text{A.27})$$

$$Sp \hat{A}^\dagger = (Sp \hat{A})^* \quad (\text{A.28})$$

In der letzten Zeile kommt der im Folgenden definierte adjungierte Operator \hat{A}^\dagger vor.

A.3.6 Adjungierter Operator

Wir definieren zunächst, wie ein Operator nach *links* wirkt, nämlich so, dass seine Matrixelemente zwischen beliebigen Vektoren unverändert sind:

$$\left(\langle u | \hat{A} \right) |v\rangle := \langle u | \left(\hat{A} |v\rangle \right) . \quad (\text{A.29})$$

Den adjungierten Operator \hat{A}^\dagger kann man über seine Matrixelemente definieren:

$$\boxed{\langle v | \hat{A}^\dagger |u\rangle := \langle u | \hat{A} |v\rangle^* \quad \forall u, v \in V.} \quad (\text{A.30})$$

(Man beachte die komplexe Konjugation.) Wegen der Linearität des Skalarproduktes ist es äquivalent, diese Beziehung nur für die Basisvektoren zu fordern:

$$\langle e_j | \hat{A}^\dagger |e_i\rangle = \langle e_i | \hat{A} |e_j\rangle^* \quad (\text{A.31})$$

Gleichung Gl. (A.30) soll für beliebige $|u\rangle$ gelten. Deswegen ist sie äquivalent zu einer Operatorbeziehung: Wenn wir $\hat{A}|v\rangle = |w\rangle$ nennen, so definiert wegen $\langle v | \hat{A}^\dagger |u\rangle \equiv \langle u | \hat{A} |v\rangle^* = \langle u | w\rangle^* = \langle w | u\rangle$

der dazugehörige Bra-Vektor den adjungierten Operator \hat{A}^\dagger :

$$\boxed{|w\rangle = \hat{A}|v\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle w| = \langle v| \hat{A}^\dagger \quad \forall v \in V} \quad (\text{A.32})$$

Der Beweis für die Existenz und Eindeutigkeit des adjungierten Operators findet sich in vielen mathematischen Lehrbüchern.

Aus der Definition ergeben sich folgende Rechenregeln:

$$\begin{aligned} (\hat{A}^\dagger)^\dagger &= \hat{A} \\ (c\hat{A})^\dagger &= c^* \hat{A}^\dagger \\ (\hat{A}^\dagger)^{-1} &= (\hat{A}^{-1})^\dagger \\ (\hat{A} + \hat{B})^\dagger &= \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger = \hat{B}^\dagger + \hat{A}^\dagger \\ (\hat{A}\hat{B} \dots \hat{Z})^\dagger &= \hat{Z}^\dagger \dots \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Beispiel: Wir beweisen die letzte dieser Gleichungen.

$$\begin{aligned} \langle v | (\hat{A}\hat{B})^\dagger |u\rangle &= \overbrace{\langle u | \hat{A} \hat{B} |v\rangle}^{\langle \tilde{u} |}^* \\ &= \langle \tilde{u} | \hat{B} |v\rangle^* = \langle v | \hat{B}^\dagger | \tilde{u} \rangle = \langle v | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger |u\rangle \end{aligned}$$

Im Zwischenschritt wurde $\langle \tilde{u} | := \langle u | \hat{A}$ definiert und daraus mittels $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$ auf $|\tilde{u}\rangle = \hat{A}^\dagger |u\rangle$ geschlossen.

Darstellung in einer Basis

Wie wir gesehen haben, wird der Operator \hat{A} in der Orthonormalbasis $|e_i\rangle$ über die Matrix $A_{ij} = \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle$ dargestellt:

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| .$$

Für den Operator \hat{A}^\dagger lautet die entsprechende Darstellung

$$\hat{A}^\dagger = \sum_{ij} (A^\dagger)_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| .$$

mit der Matrix

$$(A^\dagger)_{ij} = \langle e_i | \hat{A}^\dagger | e_j \rangle \equiv \langle e_j | \hat{A} | e_i \rangle^* = A_{ji}^* . \quad (\text{A.34})$$

Man erhält also die „adjungierte Matrix“, nämlich die ursprüngliche Matrix transponiert und komplex konjugiert. Der Operator selber lautet daher

$$\hat{A}^\dagger = \sum_{ij} A_{ji}^* |e_i\rangle \langle e_j| . \quad (\text{A.35})$$

A.3.7 Äußeres Produkt

Neben dem inneren Produkt, das zwei Vektoren auf einen Skalar abbildet, gibt es, wie wir schon gesehen haben, auch das äußere Produkt, das zwei Vektoren auf einen Operator abbildet.

Def. A.20 (äußeres Produkt). Das äußere Produkt zweier Vektoren $|v\rangle, |w\rangle$ ist der Operator

$$|v\rangle \langle w| .$$

Die Wirkung des äußeren Produkts auf einen Vektor $|u\rangle$ ist

$$|v\rangle \langle w| |u\rangle = |v\rangle \underbrace{\langle w | u \rangle}_{\text{Zahl}} . \quad (\text{A.36})$$

Aufgrund von Gl. (A.31) gilt

$$\boxed{\left(|v\rangle \langle w| \right)^\dagger = |w\rangle \langle v| ,} \quad (\text{A.37})$$

denn $\langle e_j | \left(|w\rangle \langle v| \right) | e_i \rangle = \langle e_j | w \rangle \langle v | e_i \rangle = \langle w | e_j \rangle^* \langle e_i | v \rangle^* = \left(\langle e_i | \left(|v\rangle \langle w| \right) | e_j \rangle \right)^* .$

A.3.8 Hermitesche und Selbstadjungierte Operatoren

Def. A.21 (hermitesche Operatoren). Ein Operator, der gleich seinem adjungierten Operator ist, heißt hermitesch:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{A}^\dagger \\ \text{d.h.: } \langle v | \hat{A} | w \rangle &= \left(\langle w | \hat{A} | v \rangle \right)^* \quad \forall v, w \in V \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Für die zu einem hermiteschen Operator gehörigen Matrixdarstellungen gilt

$$A_{ij} = A_{ji}^* . \quad (\text{A.39})$$

Def. A.22 (selbstadjungierte Operatoren). Ein hermitescher Operator \hat{A} , für den der Definitionsbereich von \hat{A} mit dem Definitionsbereich von \hat{A}^\dagger übereinstimmt, heißt selbstadjungiert.

Der Unterschied zwischen hermiteschen und selbstadjungierten Operatoren wird nur in ∞ -dimensionalen Räumen wichtig. Wir werden im folgenden daher immer den Begriff hermitesch verwenden, und auf den feinen Unterschied verweisen, wenn es nötig ist.

Theorem A.6. Bereits die Terme $\langle v | \hat{A} | v \rangle$ eines Operators legen bei einem komplexen Vektorraum die Hermitezität fest:

$$\begin{aligned} \text{Wenn } \langle v | \hat{A} | v \rangle &\in \mathbb{R} \quad \forall |v\rangle \in V \\ \text{Dann gilt } \hat{A} &= \hat{A}^\dagger \end{aligned}$$

Beweis:

Betrachte $|v\rangle = a|w_1\rangle + b|w_2\rangle \quad a, b \in \mathbb{C}$

$$\langle v | \hat{A} | v \rangle = \underbrace{|a|^2 \langle w_1 | \hat{A} | w_1 \rangle}_{T_1} + \underbrace{|b|^2 \langle w_2 | \hat{A} | w_2 \rangle}_{T_2} + \underbrace{a^* b \langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle}_{T_3} + \underbrace{a b^* \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle}_{T_4}$$

$$|a|^2, |b|^2 \in \mathbb{R} ; \langle w_j | \hat{A} | w_j \rangle \in \mathbb{R} \quad \Rightarrow T_1, T_2 \in \mathbb{R}$$

$$\langle v | \hat{A} | v \rangle \in \mathbb{R} \quad \Rightarrow T_3 + T_4 \in \mathbb{R}$$

Da die obige Gleichung für beliebige $|v\rangle \in V$ gilt, sollte sie insbesondere für $(a = 1, b = 1)$ und $(a = 1, b = i)$ gelten

1. $a = b = 1$:

$$\Rightarrow \langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle + \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle \stackrel{!}{=} \langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle^* + \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle^* \quad (\text{A.40})$$

2. $a = 1 \quad b = i$:

$$\begin{aligned} \Rightarrow i \left(\langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle - \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle \right) &\stackrel{!}{=} -i \left(\langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle^* - \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle^* \right) \\ \langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle - \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle &\stackrel{!}{=} \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle^* - \langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle^* \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

Addition von Gl. (A.40) und Gl. (A.41) liefert $\langle w_1 | \hat{A} | w_2 \rangle = \langle w_2 | \hat{A} | w_1 \rangle^*$.

Die bemerkenswerte Tatsache, daß aus der Annahme der Spezialfälle $\langle v | \hat{A} | v \rangle \in \mathbb{R}$ der Allgemeinfall folgt, liegt daran, daß komplexwertige Skalare verwendet wurden. Im rein Reellen geht das nicht. Es reicht auch *nicht*, $\langle e_i | \hat{A} | e_i \rangle \in \mathbb{R}$ nur für die Basisvektoren $|e_i\rangle$ zu fordern.

Def. A.23 (anti-hermitesche Operatoren). Ein Operator heißt *anti-hermitesch*, wenn

$$\hat{A} = -\hat{A}^\dagger \quad .$$

Ein wichtiges Beispiel eines anti-hermiteschen Operators ist der *Kommutator* $[\hat{A}, \hat{B}]$ zweier hermitescher Operatoren \hat{A} und \hat{B} :

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad . \quad (\text{A.42})$$

A.3.9 Unitäre Operatoren

Def. A.24 (unitäre Operatoren). Ein Operator \hat{U} heißt unitär, wenn

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{\mathbb{1}} = \hat{U} \hat{U}^\dagger, \quad \text{also} \quad \boxed{\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}} \quad (\text{A.43})$$

Eine wichtige Eigenschaft unitärer Operatoren ist die Erhaltung der Norm:
 $\left\| \hat{U}|v\rangle \right\|^2 = \langle v | \hat{U}^\dagger \hat{U} | v \rangle = \langle v | v \rangle = \| |v\rangle \|^2.$

Unitäre Transformationen entsprechen z.B. Drehungen oder Spiegelungen.

Bemerkung: Für hermitesche, anti-hermitesche und unitäre Operatoren lässt sich eine Analogie zu den komplexen Zahlen herstellen: Ein hermitescher Operator ist analog zu einer reellen Zahl, ein antihermitescher Operator zu einer rein imaginären Zahl, und ein unitärer Operator zu einer komplexen Zahl auf dem Einheitskreis ($e^{i\varphi}$).

A.3.10 Basistransformation („Passive Transformation“)

Unitäre Operatoren erzeugen Basistransformationen von einer Orthonormalbasis $|e_i\rangle$ zu einer neuen Basis

$$|e'_i\rangle := \hat{U}|e_i\rangle. \quad (\text{A.44})$$

Dies ist wieder eine Orthonormalbasis, denn

$$\langle e'_i | e'_j \rangle = \langle e_i | \hat{U}^\dagger \hat{U} | e_j \rangle = \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Wenn man umgekehrt zwei Orthonormalbasissysteme gegeben hat, kann man den zugehörigen Transformationsoperator explizit als unitären Operator schreiben. Er bildet jeden Basisvektor $|e_l\rangle$ auf $|e'_l\rangle$ ab, ist somit einfach

$$\boxed{\hat{U} = \sum_l |e'_l\rangle \langle e_l|} \quad (\text{A.45})$$

Die Unitarität sieht man sofort durch Einsetzen:

$$\hat{U} \hat{U}^\dagger = \sum_{lm} |e'_l\rangle \underbrace{\langle e_l | e_m \rangle}_{\delta_{lm}} \langle e'_m| = \sum_l |e'_l\rangle \langle e'_l| = \hat{\mathbb{1}}.$$

(Analog für $\hat{U}^\dagger \hat{U}$.)

Die Matricelemente von \hat{U} in der *ungestrichenen* Basis sind

$$U_{ij} = \langle e_i | \hat{U} | e_j \rangle = \sum_l \langle e_i | e'_l \rangle \underbrace{\langle e_l | e_j \rangle}_{\delta_{lj}} = \langle e_i | e'_j \rangle . \quad (\text{A.46})$$

Die Spalten der Matrix U_{ij} sind daher die Koeffizienten $\langle e_i | e'_j \rangle$ der neuen Basisvektoren in der alten Basis !

Bei einer Basistransformation („passive Transformation“) werden nur die Basisvektoren geändert. Die beschriebene physikalische Situation bleibt dieselbe. Daher **bleben alle „physikalischen“ Objekte unverändert, d.h. alle Nicht-Basis-Vektoren und alle Operatoren.** Nur ihre *Koeffizienten* sind in der neuen Basis anders:

$$\text{Alte Basis: } v_i = \langle e_i | v \rangle \quad ; \quad O_{ij} = \langle e_i | \hat{O} | e_j \rangle \quad (\text{A.47})$$

$$\text{Neue Basis: } v'_i = \langle e'_i | v \rangle \quad ; \quad O'_{ij} = \langle e'_i | \hat{O} | e'_j \rangle \quad (\text{A.48})$$

Die Transformation dieser Koeffizienten erhält man in der Bra-Ket-Schreibweise z.B. durch Einschieben eines Einheitsoperators.

1) Die Koeffizienten eines Vektors $|v\rangle$ lauten in der neuen Basis

$$v'_i = \langle e'_i | v \rangle = \langle e'_i | \underbrace{\left(\sum_j |e_j\rangle \langle e_j| \right)}_{\hat{1}} | v \rangle = \sum_j \langle e'_i | e_j \rangle \underbrace{\langle e_j | v \rangle}_{v_j} = \sum_j (U^\dagger)_{ij} v_j . \quad (\text{A.49})$$

Noch einfacher erhält man sie mittels des Adjungierten von Gl. (A.44):

$$\langle e'_i | = \langle e_i | \hat{U}^\dagger \quad \Rightarrow \quad v'_i \equiv \langle e'_i | v \rangle = \langle e_i | \hat{U}^\dagger | v \rangle .$$

Die Koeffizienten eines *festgehaltenen* Vektors transformieren sich daher mit der inversen Matrix $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$.

2) Die Matricelemente eines Operators in der neuen Basis sind

$$\begin{aligned} O'_{ij} &= \langle e'_i | \hat{O} | e'_j \rangle = \langle e'_i | \underbrace{\sum_m |e_m\rangle \langle e_m|}_{\hat{1}} \hat{O} \underbrace{\sum_n |e_n\rangle \langle e_n|}_{\hat{1}} | e'_j \rangle \\ &= \sum_{m,n} \langle e'_i | e_m \rangle \langle e_m | \hat{O} | e_n \rangle \langle e_n | e'_j \rangle \\ &= \sum_{m,n} (U^\dagger)_{im} O_{mn} U_{nj} . \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

A.3. Lineare Operatoren

Dies sieht man auch direkt durch Benutzen von $|e'_i\rangle = \hat{U}|e_i\rangle$:

$$\langle e'_i | \hat{O} | e'_j \rangle = \langle e_i | \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} | e_j \rangle . \quad (\text{A.51})$$

Die Matrixelemente von \hat{O} in der neuen Basis sind dieselben wie die Matrixelemente von $\hat{O}' = \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U}$ in der alten Basis. Erwartungswerte (Matrixelemente bezüglich physikalischer Objekte) $\langle w | \hat{O} | v \rangle$ bleiben bei einer Basistransformation unverändert.

A.3.11 Aktive Transformation physikalischer Objekte

Wir beschreiben jetzt eine *veränderte physikalische Situation*, z.B. eine Verschiebung oder Rotation der physikalischen Objekte, bei festgehaltener Basis, d.h. unveränderten Basisvektoren. Dies kann formal auf zwei äquivalente Arten geschehen.

1. Wir transformieren die Vektoren (Zustände) $v \in V$ mit einem unitären Operator \hat{U} :

$$|v\rangle \rightarrow \hat{U} |v\rangle . \quad (\text{A.52})$$

Die Norm der Vektoren $|v\rangle$ ändert sich wegen der Unitarität nicht: $\langle v | \hat{U}^\dagger \hat{U} | v \rangle = \langle v | v \rangle$. Operatoren (entsprechend physikalischen Messvorgängen) werden nicht transformiert ! Die transformierten Vektoren haben aber veränderte Matrixelemente, d.h. man erhält andere Messergebnisse z.B. für die Positionen der physikalischen Objekte:

$$\langle v | \hat{O} | w \rangle \rightarrow \langle v | \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} | w \rangle . \quad (\text{A.53})$$

Nur solche Matrixelemente (nicht aber die Vektoren oder Operatoren selber) entsprechen beobachtbaren Größen !

2. Wir können *dieselbe veränderte physikalische Situation* beschreiben, wenn wir statt der obigen Transformation die Vektoren nun *nicht* verändern und dafür alle Operatoren gemäß

$$\hat{O} \rightarrow \hat{U}^\dagger \hat{O} \hat{U} \quad (\text{A.54})$$

transformieren.

Die Spur eines Operators ist invariant gegenüber solchen Transformationen:

$$Sp(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = Sp(\hat{A} \hat{U} \hat{U}^\dagger) = Sp(\hat{A} \hat{\mathbb{I}}) = Sp(\hat{A}) .$$

A.4 Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Wir werden in diesem Abschnitt sehen, dass man die Eigenvektoren jedes hermiteschen Operators als vollständiges Orthonormalsystem (Basis) schreiben kann. In dieser Eigenbasis ist der Operator diagonal, so dass man Funktionen des Operators kompakt schreiben und Operator- bzw. Matrix-Gleichungen leicht lösen kann.

Zunächst werden wir uns mit endlichdimensionalen Vektorräumen beschäftigen. Die Resultate werden auch für abzählbar unendlich dimensionale Hilberträume anwendbar sein, sofern die Konvergenz gewährleistet ist.

A.4.1 Eigenwerte

Eigenwertprobleme spielen in der Quantenmechanik eine Schlüsselrolle. Sie sagen z.B. aus, welche Werte bei einer Messung beobachtet werden können.

Def. A.25 (Eigenwert, -vektor). Wenn für einen Operator \hat{A} und einen Vektor $|v\rangle$ aus V , der nicht der Nullvektor ist,

$$\hat{A} |v\rangle = a |v\rangle \text{ mit } a \in \mathbb{C}$$

gilt, dann nennt man $|v\rangle$ Eigenvektor von \hat{A} zum Eigenwert a .

Die Gesamtheit der Eigenwerte nennt man das **Spektrum** des Operators.

Aus der antilinearen Beziehung zwischen Bra- und Ket-Vektoren und der Definition des adjungierten Operators (A.32) folgt:

$$\langle v | \hat{A}^\dagger = \langle v | a^*$$

Der adjungierte Operator hat also linksseitige Eigenwerte a^* .

Theorem A.7. Für hermitesche Operatoren gilt:

a) Hermitesche Operatoren haben nur reelle Eigenwerte.

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

- b) Eigenvektoren zu unterschiedlichen Eigenwerten sind orthogonal.
- c) Eigenvektoren zu gleichen („entarteten“) Eigenwerten können immer orthogonal gewählt werden.
- d) Die Eigenvektoren eines hermiteschen Operators bilden eine Eigenbasis (vollständigen Satz von Eigenzuständen). Für die orthonormierten Eigenvektoren $|v_i\rangle$ gilt daher

$$\sum_i |v_i\rangle\langle v_i| = \hat{\mathbb{1}}.$$

Beweise: (nur zu a und b)

- a) Für hermitesche Operatoren $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ gilt:

$$\begin{aligned}\langle v|\hat{A}|v\rangle &\equiv \langle v|\hat{A}^\dagger|v\rangle^* = \langle v|\hat{A}|v\rangle^* \\ \langle v|a|v\rangle &= \langle v|a|v\rangle^* \\ a\langle v|v\rangle &= a^*\langle v|v\rangle \\ a &= a^*\end{aligned}$$

- b) Betrachte zwei Eigenvektoren $|v_1\rangle, |v_2\rangle$ von \hat{A} mit (immer reellen) Eigenwerten $a_1 \neq a_2$:

$$\begin{aligned}\hat{A}|v_1\rangle &= a_1|v_1\rangle \\ \hat{A}|v_2\rangle &= a_2|v_2\rangle\end{aligned}.$$

Da \hat{A} hermitesch ist, gilt:

$$\begin{aligned}\langle v_1|\hat{A}|v_2\rangle &\equiv \langle v_2|\hat{A}^\dagger|v_1\rangle^* = \langle v_2|\hat{A}|v_1\rangle^* \\ \langle v_1|a_2|v_2\rangle &= \langle v_2|a_1|v_1\rangle^* \\ a_2\langle v_1|v_2\rangle &= a_1^*\langle v_2|v_1\rangle^* \\ a_2\langle v_1|v_2\rangle &= a_1\langle v_1|v_2\rangle\end{aligned}.$$

Zuletzt haben wir $a_1 = a_1^*$ ausgenutzt. Wegen $a_1 \neq a_2$ folgt $\langle v_1|v_2\rangle = 0$. Zustände zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Anmerkung zu c): geeignete Orthonormierungsverfahren sind zum Beispiel das Verfahren nach Gram-Schmidt oder das besonders in der Quantenchemie eingesetzte Löwdin-Orthogonalisierungsverfahren.

Bemerkung: Das Theorem A.7 gilt nur für hermitesche Operatoren! Es kann im Allgemeinen passieren, dass die Säkulargleichung $\det(A - \lambda \mathbb{1}) = 0$, welche die Eigenwerte bestimmt, in λ eine n -fache Wurzel besitzt, also ein n -facher Eigenwert vorliegt, aber nur $m < n$ Eigenvektoren. Wir wollen dies am Beispiel der *nicht-hermiteschen* 2×2 -Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \epsilon^2 & 0 \end{pmatrix}$$

(mit $\epsilon \neq 1$) studieren. Um das Eigenwertproblem der Matrix zu lösen, benötigen wir die Nullstellen des charakteristischen Polynoms (Säkulargleichung):

$$\left| \begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ \epsilon^2 & -\lambda \end{pmatrix} \right| = \lambda^2 - \epsilon^2 \stackrel{!}{=} 0$$

$$\text{Eigenwerte:} \quad \lambda = \pm \epsilon$$

$$\text{(Nicht normierte) Eigenvektoren:} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ \pm \epsilon \end{pmatrix}$$

Im Grenzfall $\epsilon \rightarrow 0$ geht die Matrix in $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ über. Das charakteristische Polynom hat eine zweifache Nullstelle bei $\lambda = 0$. Es existiert aber nur noch *ein* Eigenvektor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

A.4.2 Spektraldarstellung, Funktionen von Operatoren

Wir wissen bereits, dass man den Einheitsoperator über ein vollständiges orthonormales Basissystem $\{|e_i\rangle\}$ ausdrücken kann:

$$\hat{\mathbb{1}} = \sum_i |e_i\rangle \langle e_i|. \quad (\text{A.55})$$

Ein solches Basissystem wird insbesondere von den orthonormierten Eigenvektoren $|a_i\rangle$ jedes hermiteschen Operators \hat{A} aufgespannt, mit

$$\hat{A} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle. \quad (\text{A.56})$$

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Damit können wir den Operator \hat{A} in seiner Eigenbasis ausdrücken:

$$\begin{aligned}\hat{A} = \hat{\mathbb{I}} \hat{A} \hat{\mathbb{I}} &= \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \hat{A} \sum_j |a_j\rangle \langle a_j| \\ &= \sum_{i,j} |a_i\rangle \langle a_i| \underbrace{\hat{A} |a_j\rangle}_{a_j |a_j\rangle} \langle a_j| \\ &= \sum_{i,j} a_j |a_i\rangle \underbrace{\langle a_i |a_j\rangle}_{\delta_{ij}} \langle a_j| = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|\end{aligned}$$

Wir erhalten die Spektraldarstellung des hermiteschen Operators \hat{A} , das ist die Darstellung in der Eigenbasis:

$$\boxed{\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|} . \quad (\text{A.57})$$

Funktionen von Operatoren

Wir wollen nun zu den hermiteschen Operatoren auch Funktionen dieser Operatoren betrachten. Die Bedeutung der Operatorfunktion \hat{A}^ν , $\nu \in \mathbb{N}$ ist sofort einsichtig, nämlich die mehrfache Anwendung des Operators \hat{A} : $(\hat{A}\hat{A}\cdots)$. Dies ist wieder ein Operator. Allgemeinere Funktionen eines Operators müssen jedoch erst definiert werden.

Jede analytische Funktion einer komplexen Variablen x lässt sich als Potenzreihe schreiben:

$$f(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu x^\nu .$$

Man erweitert nun die Wirkung dieser Funktionen auf Operatoren:

Def. A.26 (Funktion eines Operators).

$$f(\hat{A}) := \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu \hat{A}^\nu \quad (\text{A.58})$$

Die c_ν übernimmt man aus der Reihenentwicklung der Funktion $f(x)$ für $x \in \mathbb{C}$.

Die Funktion eines Operators ist also über die *Potenzreihenentwicklung der Funktion* definiert. Beispiel: $e^{\hat{A}} = \hat{\mathbb{I}} + \hat{A} + \hat{A}^2/2 + \dots$

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Diese Definition ist für praktische Rechnungen weniger geeignet als die zugehörige Spektraldarstellung, die wir nun herleiten werden. Für ganzzahlige Potenzen m gilt:

$$\hat{A}^m = \sum_j a_j^m |a_j\rangle\langle a_j| \quad (\text{A.59})$$

Beweis: Vollständige Induktion

$$\begin{aligned} \text{Induktionsanfang } (m = 0): \quad \hat{A}^0 &= \hat{\mathbb{I}} \\ \text{Induktionsannahme:} \quad \hat{A}^m &= \sum_j a_j^m |a_j\rangle\langle a_j| \quad \forall m \leq M \end{aligned}$$

Induktionschluss:

$$\hat{A}^{M+1} = \hat{A}^M \hat{A} = \sum_j a_j^M |a_j\rangle \underbrace{\langle a_j| \hat{A}}_{\langle a_j| a_j^* = \langle a_j| a_j} = \sum_j a_j^{M+1} |a_j\rangle\langle a_j|$$

q.e.d.

Mit (A.58) und (A.59) ergibt sich für Operator-Funktionen:

$$f(\hat{A}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \hat{A}^{\nu} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \sum_j a_j^{\nu} |a_j\rangle\langle a_j| = \sum_j \underbrace{\left(\sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} a_j^{\nu} \right)}_{f(a_j)} |a_j\rangle\langle a_j|$$

die **Spektraldarstellung von Funktionen eines Operators**

$$\boxed{f(\hat{A}) = \sum_j f(a_j) |a_j\rangle\langle a_j|} \quad (\text{A.60})$$

Wenn wir Gl. (A.60) als *Definition* der Funktion eines Operators verwenden, können wir *auch nichtanalytische Funktionen* f zulassen.

Aus Gl. (A.58) leitet man auch leicht das Verhalten von Funktionen bei Transformationen mit einem unitären Operator \hat{U} her:

$$\begin{aligned} f(\hat{U}^{\dagger} \hat{A} \hat{U}) &= \sum_{\nu} c_{\nu} \left(\hat{U}^{\dagger} \hat{A} \hat{U} \right)^{\nu} = \sum_{\nu} c_{\nu} \left(\hat{U}^{\dagger} \hat{A} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^{\dagger}}_{\hat{\mathbb{I}}} \hat{A} \hat{U} \dots \right) \\ &= \sum_{\nu} c_{\nu} \hat{U}^{\dagger} \left(\hat{A} \right)^{\nu} \hat{U} = \hat{U}^{\dagger} f(\hat{A}) \hat{U} \end{aligned}$$

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Wir fassen die Ergebnisse zusammen. Sie gelten auch für Operatoren in abzählbar unendlich dimensionalen Vektorräumen.

Es sei $\{|a_i\rangle\}$ das vollständige orthonormierte Basissystem aus Eigenvektoren des hermiteschen Operators \hat{A} , mit den zugehörigen Eigenwerten a_i . Dann gilt:

SPEKTRALDARSTELLUNG (SPEKTRALSATZ)

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| \quad (\text{A.61a})$$

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| \quad (\text{A.61b})$$

$$f(\hat{A}) = \sum_i f(a_i) |a_i\rangle\langle a_i| \quad (\text{A.61c})$$

$$f(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = \hat{U}^\dagger f(\hat{A}) \hat{U} \quad (\text{A.61d})$$

$$\langle \psi | f(\hat{A}) | \psi \rangle = \sum_i f(a_i) |\langle a_i | \psi \rangle|^2 \quad (\text{A.61e})$$

Die Gleichung (A.61c) enthält die beiden vorherigen Gleichungen als Spezialfälle. Allerdings folgen die Gleichungen (A.61a) und (A.61b) aus den elementaren Eigenschaften der linearen Vektorräume, wohingegen der Gl. (A.61c) die Definition der Funktion eines Operators zugrunde liegt. Als Anwendung folgt Gl. (A.61e) direkt aus Gl. (A.61c).

A.4.3 Darstellung über Matrizen

Wir haben gerade Beziehungen zwischen abstrakt geschriebenen *Operatoren* hergeleitet. Man kann sie äquivalent auch mittels Matrizen schreiben.

Def. A.27 (Matrixdarstellung). Die Darstellung eines Operators \hat{A} in einer beliebigen Orthonormalbasis $\{|e_i\rangle\}$ ist die Matrix A mit den Matrixelementen

$$A_{ij} = \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle. \quad (\text{A.62})$$

A.4. Eigenwertprobleme in endlichdimensionalen Vektorräumen

Die obigen Operatorbeziehungen werden in dieser Basis zu entsprechenden Gleichungen für die Matrix A und ihre Funktionen. Nicht nur in der Quantenmechanik, sondern auch in anderen Gebieten spielen Funktionen von Matrizen eine wichtige Rolle.

Entsprechend der Definition Gl. (A.58) haben Funktionen $f(\hat{A})$ die Matrixelemente

$$\langle e_i | f(\hat{A}) | e_j \rangle = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \langle e_i | \hat{A}^{\nu} | e_j \rangle .$$

Beispiele:

$$\begin{aligned} \langle e_i | \hat{A} | e_j \rangle &= A_{ij} \\ \langle e_i | \hat{A} \hat{A} | e_j \rangle &= \langle e_i | \hat{A} \sum_l | e_l \rangle \langle e_l | \hat{A} | e_j \rangle \\ &= \sum_l \langle e_i | \hat{A} | e_l \rangle \langle e_l | \hat{A} | e_j \rangle = \sum_l A_{il} A_{lj} = (AA)_{ij} = (A^2)_{ij} \\ \langle e_i | \hat{A}^{\nu} | e_j \rangle &= (A^{\nu})_{ij} \end{aligned}$$

$$\text{Es folgt: } \langle e_i | f(\hat{A}) | e_j \rangle = (f(A))_{ij} \quad (\text{A.63})$$

$$\text{z.B.: } \langle e_i | e^{i\hat{A}} | e_j \rangle = (e^{iA})_{ij}$$

Wir erhalten also die analogen Funktionen der Matrizen. Zum Berechnen solcher Funktionen von Matrizen ist es in der Regel das Einfachste, die *Spektraldarstellung* zu benutzen (d.h. die Eigenbasis). Aus dem Spektralsatz wird die Darstellung

$$\begin{aligned} (f(A))_{ij} &= \langle e_i | f(\hat{A}) | e_j \rangle = \langle e_i | \left(\sum_m f(a_m) | a_m \rangle \langle a_m | \right) | e_j \rangle \\ &= \sum_m f(a_m) \langle e_i | a_m \rangle \langle a_m | e_j \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.64})$$

Dazu benötigt man die Eigenwerte von A und die Koeffizienten $(a_m)_i = \langle e_i | a_m \rangle$ der Eigenvektoren von A in der Basis $|e_i\rangle$. Die Eigenwerte kann man über die Säkulargleichung $\det(A - \lambda \mathbb{1}) = 0$ erhalten und die Koeffizienten anschließend als Lösungen der linearen Gleichungssysteme

$$\sum_j A_{ij} \langle e_j | a_m \rangle = a_m \langle e_i | a_m \rangle \Leftrightarrow A \vec{a}_m = a_m \vec{a}_m . \quad (\text{A.65})$$

Diagonalform

In der Eigenbasis $\{|a_i\rangle\}$ ist die Matrix A diagonal. Man sieht dies direkt aus der Spektraldarstellung

$$\langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle = \langle a_i | \sum_m a_m | a_m \rangle \langle a_m | a_j \rangle = a_j \delta_{ij} , \quad (\text{A.66})$$

oder auch daraus, dass die $|a_m\rangle$ Eigenvektoren sind:

$$\langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle = \langle a_i | a_j \rangle a_j = a_j \delta_{ij} , \quad (\text{A.67})$$

Man kann also die Matrixdarstellung eines Operators \hat{A} diagonal machen, mit den Eigenwerten a_l auf der Diagonalen, indem man eine Basistransformation $|e_i\rangle \rightarrow |a_i\rangle = \hat{U}|e_i\rangle$ mit der unitären Matrix (A.45) durchführt: $\hat{U} = \sum_l |a_l\rangle\langle e_l|$.

In der Basis $\{|e_i\rangle\}$ hat \hat{U} die Matrixelemente

$$U_{km} = \langle e_k | \hat{U} | e_m \rangle = \langle e_k | a_m \rangle . \quad (\text{A.68})$$

Äquivalent (Gl. (A.54)) hat der Operator $\hat{A}' = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$ in der alten Basis $|e_i\rangle$ Diagonalform, mit denselben Matrixelementen:

$$\begin{aligned} \hat{A}' = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} &= \sum_{lm} |e_l\rangle\langle a_l| \hat{A} |a_m\rangle\langle e_m| \\ &= \sum_{lm} |e_l\rangle\langle a_l| a_m |a_m\rangle\langle e_m| \\ &= \sum_{lm} |e_l\rangle a_m \delta_{lm} \langle e_m| \\ &= \sum_l a_l |e_l\rangle\langle e_l| . \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

Ein lineares Gleichungssystem

$$\hat{A} |v\rangle = |b\rangle \Leftrightarrow \sum_j A_{ij} v_j = b_i \quad (\text{A.70})$$

löst man durch Diagonalisierung der Matrix A . Dies entspricht einer Transformation auf die Eigenbasis von A . Wir multiplizieren dazu $\hat{A} |v\rangle = \hat{A} \hat{\mathbb{1}} |v\rangle = \hat{A} \hat{U} \hat{U}^\dagger |v\rangle$ von links mit \hat{U}^\dagger :

$$\underbrace{\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}}_{\hat{A}'} \underbrace{\hat{U}^\dagger |v\rangle}_{=: |v'\rangle} = \underbrace{\hat{U}^\dagger |b\rangle}_{=: |b'\rangle} . \quad (\text{A.71})$$

$$\Rightarrow \quad \hat{A}' |v'\rangle = |b'\rangle , \quad (\text{A.72})$$

wobei die Matrix \hat{A}' jetzt diagonal ist. Zur Durchführung einer Diagonalisierung gibt es zahlreiche analytische und numerische Verfahren.

A.4.4 Determinanten

Es sollen noch einige nützliche Eigenschaften von Determinanten angegeben werden. Wir unterscheiden hier drei Typen von $n \times n$ Matrizen: 1) beliebige A, B ; 2) hermitesche H mit Eigenwerten λ_i , und 3) unitäre Matrizen U .

EIGENSCHAFTEN VON DETERMINANTEN

$$|\det(U)| = 1 \quad (\text{A.73a})$$

$$\det(A^\dagger) = \det(A)^* \quad (\text{A.73b})$$

$$\det(A \ B) = \det(A) \cdot \det(B) \quad (\text{A.73c})$$

$$\det(U^\dagger \ A \ U) = \det(A) \quad (\text{A.73d})$$

$$\det(H) = \prod_i \lambda_i \quad (\text{A.73e})$$

$$\log \det(H) = \text{tr} \log(H) \quad (\text{A.73f})$$

Anmerkung zu Gl. (A.73c): Determinanten sind nur für quadratische ($n \times n$) Matrizen definiert⁴. Dennoch ist die Determinante des Produktes AB zweier nicht-quadratischer Matrizen definiert, wenn das Produkt eine quadratische Matrix liefert, das heißt, wenn A eine $n \times m$ - und B eine $m \times n$ -Matrix ist. Allerdings gilt dann Gl. (A.73c) nicht mehr in dieser einfachen Form. Diese Determinante ist auf jeden Fall Null, wenn $m < n$.

⁴Determinanten nicht-quadratischer Matrizen werden manchmal dadurch definiert, dass man die Matrix quadratisch ergänzt, d.h. die fehlenden Elemente zur quadratischen Form mit Nullen auffüllen. Die Determinante dieser Matrizen ist zwar Null, aber immerhin definiert.

A.5 Die Delta-Distribution

Oft werden wir Räume mit kontinuierlichen Koordinaten wie z.B. x benötigen. Dazu werden wir den sehr effizienten Formalismus von *Dirac* benutzen und brauchen Distributionen, insbesondere die δ -Distribution. Wir werden den Formalismus möglichst einfach halten und Konvergenzfragen nur kurz diskutieren. Eine strengere mathematische Behandlung findet man in Lehrbüchern zur Theorie von Distributionen.

Motivation

Ein Beispiel für das Auftreten der δ -Distribution ergibt sich beim elastischen Stoß zweier Kugeln derselben Masse. Die erste Kugel mit Impuls p_0 stoße gegen eine ruhende zweite Kugel. Nach Abschluss des Stoßes ruht die erste Kugel und die zweite Kugel hat den Impuls p_0 . Der Stoß benötigt eine endliche Zeitspanne Δt . Währenddessen tritt eine Kraft $F(t) = \frac{dp}{dt}$ auf. Das Integral unter der Kurve $F(t)$ ist der gesamte Impulsübertrag

$$\Delta p = \int F(t) dt = p_0 .$$

Es ist unabhängig von der Stoßzeit. Der zeitliche Verlauf der Kraft $F(t)$ wird daher immer schärfer, je kürzer die Stoßzeit Δt ist.

Kann man auch den Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ beschreiben ? In diesem Grenzfall ist der Impulsübertrag instantan. Die Kraft $F(t)$ hat dann die Form einer Nadel: sie ist immer Null, außer zu einem Zeitpunkt t_0 . Trotzdem muss das

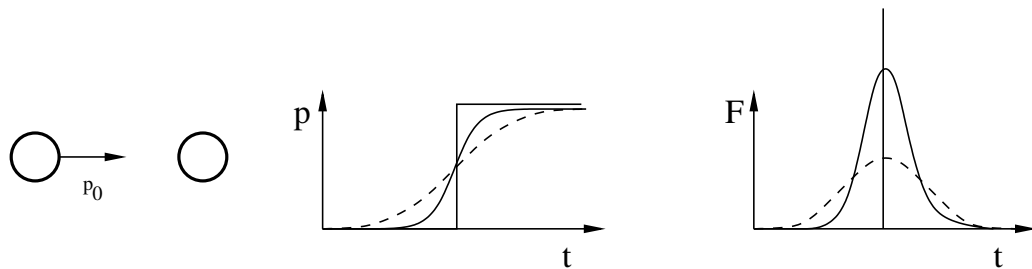


Abbildung A.2: Elastischer Stoß zweier Kugeln mit unterschiedlichen Stoßzeiten.

Integral $\int F(t) dt = p_0$ immer noch endlich sein. Diese Eigenschaften können nicht von einer *Funktion* mit Werten $F(t)$ erfüllt werden. Stattdessen benötigen wir Distributionen.

Distributionen

Distributionen sind *Funktionale*, d.h. Funktionen von Funktionen. Sie sind auf **Testfunktionen** f aus einem Testfunktionenraum T mit geeigneten Eigenschaften definiert. Insbesondere müssen die Testfunktionen genügend oft stetig differenzierbar sein. Sie dürfen auch nicht zu stark divergieren.

Für die Definition der δ -Distribution genügen Testfunktionen f , die

- 1) stetig sind, nicht zu stark divergieren, und
- 2) im Unendlichen genügend stark abfallen, so dass alle auftretenden Integrale konvergieren. Insbesondere soll gelten

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0 .$$

Distributionen bilden Testfunktionen auf die reellen Zahlen ab:

$$\begin{aligned} \hat{\varphi} : T &\mapsto \mathbb{R} \\ f &\mapsto \hat{\varphi}(f) \end{aligned}$$

Diese Abbildung soll *linear* und *stetig* sein.

Oft kann man eine Distribution $\hat{\varphi}(f)$ als ein Integral schreiben:

$$(\varphi, f) \equiv \hat{\varphi}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x) f(x) dx \quad (\text{A.74})$$

mit einer *Funktion* φ , die man dem Funktional $\hat{\varphi}$ zuordnen kann. Umgekehrt definieren alle Funktionen φ auf diese Weise eine Distribution $\hat{\varphi}$.

A.5.1 δ -Distribution

Die Delta-Distribution $\hat{\delta}$ ist *definiert* über

$$\boxed{\hat{\delta}(f) := f(0) .} \quad (\text{A.75})$$

Sie bildet jede Funktion f auf den Wert der Funktion beim Argument Null ab.

Üblicherweise schreibt man diese Beziehung symbolisch in der gleichen Form wie Gl. (A.74):

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx := f(0) .} \quad (\text{A.76})$$

Diese Schreibweise ist für Rechnungen bequem. Es gibt allerdings keine normale *Funktion* mit Werten $\delta(x)$, die diese Beziehung erfüllt ! Für eine solche Funktion müsste (wie bei der Kraft $F(t)$ im obigen Beispiel) gelten

$$\delta(x) \stackrel{?}{=} \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases} ,$$

aber so, dass Gl. (A.76) erfüllt wäre.

Stattdessen kann man $\hat{\delta}$ aber als *Limes* von Integralen wie Gl. (A.74) darstellen:

$$\boxed{\hat{\delta}(f) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\alpha}(x) f(x) dx = f(0)} \quad (\text{A.77})$$

mit Hilfe einer *Schar* von normalen Funktionen δ_{α} , die von einem Parameter α abhängen, und die sich bei $\alpha \rightarrow 0$ immer weiter auf Null konzentrieren müssen.

Achtung: Integral und Grenzwert vertauschen hier nicht, denn dann erhielten wir Gl. (A.76) mit einer normalen Funktion δ .

Konkret müssen die Funktionen δ_{α} die folgenden Bedingungen erfüllen:

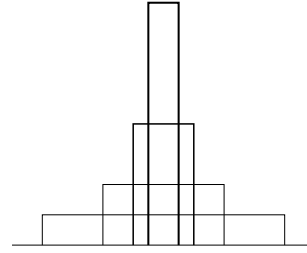
- 1) Normierung: $\int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\alpha}(x) dx = 1$ für alle α
- 2) Konzentration der gesamten Norm auf ein infinitesimales Intervall um Null:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{|x| \leq A} \delta_{\alpha}(x) dx = 1$$

für alle $A > 0$.

Ein *Beispiel* für eine solche Funktionenschar sind die folgenden Rechtecke:

$$\delta_\alpha(x) := \begin{cases} 0, & |x| > \frac{\alpha}{2} \\ \frac{1}{\alpha}, & |x| < \frac{\alpha}{2} \end{cases},$$



Sie erfüllen offensichtlich die Bedingungen 1) und 2).

Das Integral mit einer Testfunktion f ist

$$\begin{aligned} (\delta_\alpha, f) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \delta_\alpha(x) f(x) dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} f(x) dx \\ &\stackrel{\text{Mittelwertsatz}}{=} \frac{1}{\alpha} \alpha f(\tilde{x}) = f(\tilde{x}), \text{ mit } \tilde{x} \in \left[-\frac{\alpha}{2}, \frac{\alpha}{2}\right]. \end{aligned}$$

Für den Limes $\lim_{\alpha \rightarrow 0}$ folgt also wie gewünscht

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (\delta_\alpha, f) = f(0).$$

Man beachte: die Anwendung der Delta-Distribution auf eine Testfunktion ist mit Hilfe einer Funktionenschar und des Limes $\lim_{\alpha \rightarrow 0}$ über ein Integral definiert. Die Schreibweise Gl. (A.76) ist als Kurzschreibweise für einen solchen Prozess zu interpretieren: Mit diesem Hintergrundwissen kann man in der Praxis Gl. (A.76) direkt anwenden.

Obwohl es keine *Funktion* δ gibt, spricht man üblicherweise von der Diracschen „Delta-Funktion $\delta(x)$ “. *Dieser Ausdruck macht nur Sinn, wenn er letztlich unter einem Integral steht !*

Weitere Beispiele für geeignete Funktionenfolgen:

- 1) $\frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} e^{-\frac{x^2}{2\alpha}}$
- 2) $\frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{x^2 + \alpha^2}$
- 3) $\frac{\sin(x/\alpha)}{\pi x} = \frac{1}{2\pi} \int_{-1/\alpha}^{1/\alpha} e^{ixt} dt$

Die Kurzform der letzten Beziehung ist

$$\boxed{\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} dt.} \quad (\text{A.78})$$

A.5.2 Differentiation von Distributionen

Es ist nützlich, auch der Ableitung einer Distribution eine Bedeutung zu geben. Wir benötigen dann Testfunktionen, die zumindest einmal stetig differenzierbar sind. Sie müssen weiterhin im Unendlichen auf Null abfallen: $f(\pm\infty) = 0$.

Wir definieren die Ableitung einer Distribution $\hat{\varphi}$ über die Ableitung der zugehörigen Funktionen φ_α mit Hilfe einer partiellen Integration:

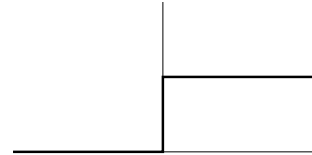
$$\begin{aligned}\hat{\varphi}'(f) &:= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi'_\alpha(x) f(x) dx \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\underbrace{\varphi_\alpha(x) f(x)}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_\alpha(x) f'(x) dx \right) \\ &= -\hat{\varphi}(f')\end{aligned}$$

Die Ableitung überträgt sich also auf die Testfunktion. Für die δ -Distribution erhält man

$$\hat{\delta}'(f) = -\hat{\delta}(f') = -f'(0) .$$

Beispiel: Heavisidesche Stufenfunktion

$$\theta(x) := \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} ,$$



Wenn man die Ableitung der zugehörigen Distribution auf eine Testfunktion f anwendet, findet man

$$\begin{aligned}\hat{\theta}'(f) &= -\hat{\theta}(f') \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \theta(x) f'(x) dx = - \int_0^{\infty} f'(x) dx = - f(x) \Big|_0^{\infty} \\ &= f(0) .\end{aligned}$$

Dies ist aber gerade die Definition der Delta-Distribution. Die Ableitung der Stufenfunktion ergibt also die Delta-Distribution.

$$\boxed{\hat{\theta}' = \hat{\delta}} . \quad (\text{A.79})$$

Damit bekommen wir die Antwort zum Grenzfall des einleitend betrachteten elastischen Stoßes: Im Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ wird der Impuls des zweiten Teilchens zur θ -Funktion und die Kraft zur Delta-Distribution:

$$\begin{aligned}\text{Impuls } p(t) &= p_0 \theta(t) \\ \text{Kraft } F(t) &= p'(t) = p_0 \delta(t) .\end{aligned}$$

A.5.3 Delta-Distribution mit transformiertem Argument

Zunächst berechnen wir die Wirkung von $\delta(x - x_0)$ durch Anwenden auf eine Testfunktion und Substitution $y = x - x_0$:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx &\equiv \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\alpha}(x - x_0) f(x) dx \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{\alpha}(y) f(y + x_0) dy \\ &= f(x_0) .\end{aligned}$$

Allgemein gilt für eine Funktion $g(x)$ mit ausschließlich *einfachen* Nullstellen x_i :

$$\boxed{\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|}} \quad (\text{A.80})$$

Wir zeigen dies zunächst für den Fall, dass $g(x)$ streng monoton ist, also $g'(x) \neq 0$, und eine Nullstelle $g(x_0) = 0$ hat. Weil $g'(x) \neq 0$, gibt es zu $y = g(x)$ eine Umkehrfunktion, mit $x = g^{-1}(y)$.

Wir können dann das Integral über eine Testfunktion berechnen:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(g(x)) f(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) f(\underbrace{g^{-1}(y)}_x) \underbrace{\frac{dy}{|g'(g^{-1}(y))|}}_x \\ &= \left. \frac{f(\overbrace{g^{-1}(y)}^x)}{|g'(\underbrace{g^{-1}(y)}_x)|} \right|_{y=0} \\ &= \frac{f(x_0)}{|g'(x_0)|} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(x - x_0)}{|g'(x_0)|} f(x) dx .\end{aligned}$$

A.5. Die Delta-Distribution

Hierbei haben wir substituiert:

$$y = g(x) \Rightarrow g'(x) = \frac{dy}{dx} \Rightarrow dx = \frac{dy}{g'(x)} = \frac{dy}{g'(g^{-1}(y))} .$$

Die Betragszeichen im Nenner treten auf, weil sich bei $g' < 0$ die Integrationsgrenzen vertauschen. Die Nullstelle $y = 0$ schließlich bedeutet $0 = y = g(x) \Rightarrow x = x_0$.

Wenn die Funktion g *mehrere* einfache Nullstellen hat, tragen nur die Umgebungen der Nullstellen zum Integral bei. Zu jeder einfachen Nullstelle gibt es eine genügend kleine Umgebung, so dass dort die Funktion streng monoton ist und obige Überlegung angewandt werden kann. Das Endergebnis ergibt sich als Summe über alle Nullstellen.

Eine weitere wichtige Beziehung ist

$$\boxed{g(x) \delta(x - y) = g(y) \delta(x - y) ,} \quad (\text{A.81})$$

insbesondere

$$\boxed{x \delta(x - y) = y \delta(x - y) .}$$

Dies gilt, wenn sowohl $f(x)$ als auch $f(x)g(x)$ Funktionen aus dem Testfunktionsraum sind und folgt dann aus

$$\int dx f(x) g(x) \delta(x - y) = f(y) g(y) = \int dx f(x) g(y) \delta(x - y) .$$

A.6 Der Ortsraum

Wir behandeln nun Funktionen $f(x)$, wobei x eine Position im Raum ist. Zunächst betrachten wir diskrete Positionen x_i und anschließend kontinuierliche x .

A.6.1 Funktionen als Vektoren

Funktionen $f(x)$ kann man als *Vektoren* auffassen:

Endlich viele Stützstellen

Das einfachste Beispiel ist eine Funktion mit endlich vielen Stützstellen x_i , $i = 1, \dots, n$. Die Funktion ist durch die n Werte $f(x_i)$ bestimmt.

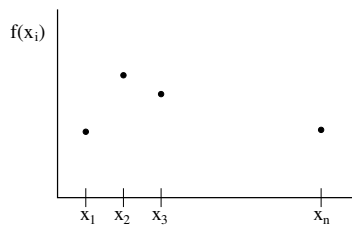


Abbildung A.3: Funktion mit endlich vielen Stützstellen.

Diese Werte kann man als *Koordinaten eines Vektors* interpretieren: $f(x_i)$ sind die Koeffizienten von "Basisvektoren", die wir \vec{x}_i nennen, und die ganze Funktion ist dann ein Vektor in \mathbb{R}^n .

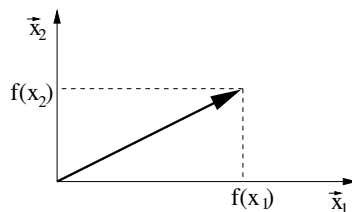


Abbildung A.4: Funktion mit zwei Stützstellen, interpretiert als Vektor.

A.6. Der Ortsraum

Abstraktere Schreibweise mit Bra und Ket:

$$\underbrace{|f\rangle}_{\text{Vektor}} = \sum_i \underbrace{|x_i\rangle}_{\text{Basisvektor}} \underbrace{f(x_i)}_{\text{Koeffizienten}} = \sum_i |x_i\rangle \underbrace{\langle x_i|f\rangle}_{f(x_i)} \quad (\text{A.82})$$

$|x_i\rangle$ ist ein Basisvektor, äquivalent zu einer Funktion mit Wert 1 bei x_i , Null sonst. Seine Darstellung im \mathbb{R}^n ist die Funktion mit dem Wert 1 bei x_i , und Null sonst.

Die Basisvektoren könnte man auch anders nennen. Für die Verallgemeinerung auf kontinuierliche Orte ist aber $|x_i\rangle$ am günstigsten.

Die Abbildung $\langle x_i|$ bedeutet: Man nehme den Funktionswert an der Stelle x_i :

$$\boxed{\langle x_i|f\rangle} = f(x_i) \quad (\text{A.83})$$

Der endlich dimensionale Vektorraum ist derselbe wie in den vorigen Kapiteln. Nur die Interpretation der Koeffizienten hat sich geändert. Daher gelten weiterhin:

Orthonormalität der Basisvektoren: $\langle x_i|x_j\rangle = \delta_{ij}$.

Vollständigkeit: $\sum_i |x_i\rangle\langle x_i| = \hat{1}$.

Abzählbar unendlich viele Stützstellen

Dieser Fall unterscheidet sich in der Diracschen Formulierung nicht wesentlich von der Situation mit endlich vielen Stützstellen. Die Koeffizienten müssen nun geeignete Normierungsbedingungen erfüllen, damit die zu berechnenden Ausdrücke wohl-definiert sind. In der Diracschen Formulierung kann man dabei, wie wir noch sehen werden, auch mit nicht-normierbaren Vektoren arbeiten, die z.B. ebenen Wellen entsprechen.

Funktion $f(x)$ eines kontinuierlichen Arguments

Zu einem kontinuierlichen Argument x kommt man, indem man die Stützstellen x_i immer dichter werden lässt. Dann geht die Summe über die Stützstellen in ein Integral über

$$\sum_i (\Delta x) \mapsto \int dx ,$$

wobei Δx die (hier als konstant angenommene) Intervall-Länge zwischen den Stützpunkten ist. Diese Intervall-Länge benötigen wir im rein diskreten Fall nicht.

Die Integrationsgrenzen sind in der Regel $-\infty$ und ∞ . Gelegentlich ist es auch sinnvoll, ein nur endlich langes Intervall im Ort zu betrachten. Das kann man aber auch erreichen, indem man $f(x)$ außerhalb des Intervalls auf Null setzt.

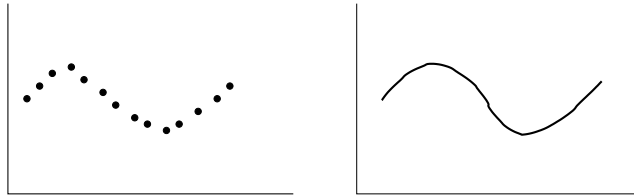


Abbildung A.5: Eine Funktion mit vielen dichten Stützstellen geht im Grenzfall in eine Funktion eines kontinuierlichen Argumentes über.

A.6.2 Kontinuierlicher Ortsraum

Wenn wir x als eine Koordinate im Raum auffassen, gelangen wir zum kontinuierlichen Ortsraum. Wir betrachten im Folgenden der Einfachheit halber zunächst nur 1 räumliche Dimension. Die Behandlung ist nicht rigoros; wir werden z.B. auf Fragen wie Randbedingungen, Definitionsbereiche und Konvergenz nur zum Teil eingehen. Aus der Basisdarstellung Gl. (A.82) eines beliebigen Vektors $|\psi\rangle$ wird die

ORTSRAUMDARSTELLUNG: WELLENFUNKTION

$$\underbrace{|\psi\rangle}_{\text{Vektor}} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \underbrace{\langle x|\psi\rangle}_{\psi(x)} . \quad (\text{A.84})$$

Die Werte $\psi(x)$ bilden die *Koeffizienten* oder *Darstellung* des abstrakten Vektors $|\psi\rangle$ im Ortsraum. Die Funktion $\psi(x)$ nennt man in der Quantenmechanik die *Wellenfunktion*.

Es gibt jetzt kontinuierlich viele Basisvektoren $|x\rangle$. Wie wir gleich sehen werden, sind sie aber nicht mehr normierbar! Die mathematische Standard-Beschreibung von Operatoren in kontinuierlichen Räumen vermeidet solche nicht-normierbaren Vektoren. Sie geht auf von Neumann zurück und benutzt Stieltjes-Integrale mit geeigneten Integrations-Maßen. Wir werden diesen Zugang in Kapitel A.10 kurz kennenlernen.

In der Praxis viel bequemer und deswegen sehr gebräuchlich ist es, Dirac folgend *den bisherigen Formalismus beizubehalten* und Distributionen zu benutzen, insbesondere die Diracsche Delta-Distribution. Wir werden diesen Zugang benutzen.

Das Erscheinen der Deltafunktion sieht man z.B. am Spezialfall $|\psi\rangle = |y\rangle$. Aus Gl. (A.84) wird

$$|y\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|y\rangle .$$

Dies kann nur gelten, wenn die Orthonormalitätsrelation zwischen den Basisvektoren $|x\rangle$ und $|y\rangle$ jetzt nicht mehr $\langle \vec{x}_i | \vec{x}_j \rangle = \delta_{ij}$ lautet, sondern

$$\boxed{\langle x | y \rangle = \delta(x - y)} . \quad (\text{A.85})$$

Dann ist tatsächlich $\int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|y\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \delta(x - y) = |y\rangle$.

$\langle x | y \rangle = \delta(x - y)$ ist auch die Darstellung des Vektors $|y\rangle$ im Ortsraum. Die Vollständigkeitsrelation wird jetzt zu

$$\boxed{\hat{\mathbb{I}} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|} , \quad (\text{A.86})$$

$$\text{denn } |y\rangle \stackrel{?}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \langle x|}_{=\hat{1} ?} |y\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle \delta(x-y) = |y\rangle .$$

Das Auftreten des Integrals statt der Summe, sowie der Delta-Funktion statt des Kronecker-Deltas, sind in diesen Beziehungen die einzigen Änderungen gegenüber den diskreten Vektorräumen.

Verallgemeinerung auf drei räumliche Dimensionen.

Diese Verallgemeinerung erhält man einfach über den Produktraum. Die Basisvektoren sind dann $|x_1, x_2, x_3\rangle = |x_1\rangle \otimes |x_2\rangle \otimes |x_3\rangle$, was man auch als $|\vec{x}\rangle$ schreibt. Aus dem Integral $\int dx$ wird $\int d\vec{x} = \int dx_1 dx_2 dx_3$ und die Orthonormalitätsrelation lautet nun

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} | \vec{y} \rangle &= \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y}) \equiv \delta(\vec{x} - \vec{y}) \\ &:= \delta(x_1 - y_1) \delta(x_2 - y_2) \delta(x_3 - y_3) . \end{aligned} \quad (\text{A.87})$$

Im Folgenden beschreiben wir der Einfachheit halber wieder den eindimensionalen Fall $\int dx$.

A.6.3 Zur Spektraldarstellung

Eigenwerte λ und Eigenvektoren $|a_\lambda\rangle$ eines Operators \hat{A} sind weiterhin über die Gleichung

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

definiert. Ein hermitescher Operator *kann* dabei im allgemeinen sowohl kontinuierliche als auch diskrete Eigenwerte λ besitzen !

Beispiel: Die Eigenwerte des Hamiltonoperators \hat{H} eines Systems sind die möglichen Werte der Energie dieses Systems. Bei einem Wasserstoffatom zum Beispiel gibt es sowohl diskrete Werte der Energie, für die gebundenen Zustände des Elektrons, als auch die kontinuierlichen Werte der Energie jenseits der Ionisationsschwelle.

Auch mit kontinuierlichen Eigenwerten kann man eine Spektraldarstellung schreiben. Sie hat im Diracschen Formalismus oft die einfache Form

$$\hat{A} = \int d\lambda \lambda |a_\lambda\rangle \langle a_\lambda| + \sum_i \lambda_i |a_i\rangle \langle a_i| , \quad (\text{A.88})$$

A.6. Der Ortsraum

mit kontinuierlichen Eigenwerten λ und diskreten Eigenwerten λ_i . Mehr zur Spektraldarstellung folgt im Zusammenhang mit dem von Neumannschen Formalismus in Kap. A.10.

A.6.4 Der Ortsoperator

Der Ortsoperator $\hat{Q} \equiv \hat{X}$ ist in der Quantenmechanik besonders wichtig. Wir betrachten der Einfachheit halber zunächst nur einen 1-dim. Ortsraum mit Koordinate x . Der Operator \hat{Q} ist über die Eigenwertgleichung

$$\boxed{\hat{Q} f(x) := x f(x)} \quad (\text{A.89})$$

definiert. Diese Gleichung ist etwas missverständlich. Es ist *nicht* gemeint, den Operator \hat{Q} auf die *Zahl* $f(x)$ anzuwenden, was keinen Sinn machen würde. Stattdessen ist Gl. (A.89) zu lesen als

$$(\hat{Q} f)(x) = x f(x) . \quad (\text{A.90})$$

Somit wird der Operator \hat{Q} auf die Funktion f angewandt. Das Ergebnis ist wieder eine Funktion. An der Stelle x soll die neue Funktion den Zahlenwert $x f(x)$ haben. In Bra- und Ket-Schreibweise wird daraus

$$\langle x | \hat{Q} | f \rangle = x \langle x | f \rangle \equiv \langle x | x | f \rangle . \quad (\text{A.91})$$

Hier ist x eine Zahl (räumliche Koordinate), die in das Matrixelement hineingezogen werden konnte. Dagegen ist das x in $\langle x |$ ein *Name*, der geeignet gewählt wurde, so dass er gleich die Koordinate spezifiziert. Die Gleichung Gl. (A.91) soll für *jedes* f gelten. Sie gilt daher auch als Operator-Gleichung

$$\boxed{\langle x | \hat{Q} = \langle x | x} \quad (\text{A.92})$$

und beschreibt die Wirkung von \hat{Q} bei Anwendung nach links.

Das Matrixelement von \hat{Q} zwischen zwei beliebigen Basisvektoren $|x\rangle$ und $|y\rangle$ ist dann

$$\langle x | \hat{Q} | y \rangle = x \langle x | y \rangle = x \delta(x - y) = y \delta(x - y) = y \langle x | y \rangle . \quad (\text{A.93})$$

Daraus können wir die Wirkung von \hat{Q} nach rechts ablesen:

$$\boxed{\hat{Q} | y \rangle = y | y \rangle} . \quad (\text{A.94})$$

Der Ortsoperator ist *hermitesch*:

$$\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger . \quad (\text{A.95})$$

Wir zeigen dies durch Berechnen der Matrixelemente zwischen beliebigen Basisvektoren:

$$\langle x | \hat{Q}^\dagger | y \rangle \equiv \langle y | \hat{Q} | x \rangle^* = x \delta(x - y) = \langle x | \hat{Q} | y \rangle .$$

Der Ortsoperator ist auch *selbstadjungiert*.

Aus Gl. (A.94) sehen wir, dass der Ortsoperator \hat{Q} die Eigenvektoren $|x\rangle$ mit zugehörigen Eigenwerten x besitzt. Die *Eigenfunktionen* des Ortsoperators im Ortsraum bekommt man durch die Darstellung dieser Eigenvektoren im Ortsraum:

$$\langle y | x \rangle = \delta(x - y) .$$

Dies sind also keine normalen Funktionen, sondern Distributionen.

Die *Spektraldarstellung* des Ortsoperators lautet

$$\hat{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \, |x\rangle \langle x| . \quad (\text{A.96})$$

In dieser *Operator-Form* kann man den Ortsoperator immer verwenden, auch wenn er in einem Ausdruck auftritt, in dem $|x\rangle$ ansonsten nicht explizit vorkommt, weil eine andere Basis als die Ortsraumbasis verwendet wird.

Beispiel: Wir wenden wir die Spektraldarstellung auf einen Vektor $|f\rangle$ an und berechnen das Ergebnis an der Stelle x :

$$\langle x | \hat{Q} | f \rangle = \langle x | \int dy \, y \, |y\rangle \underbrace{\langle y | f \rangle}_{f(y)} = \int dy \, y \, \delta(x - y) \, f(y) = x \, f(x)$$

Wir finden wieder die definierende Gleichung $\hat{Q} f(x) = x f(x)$.

Mit Hilfe der Spektraldarstellung kann man den *Erwartungswert des Ortsoperators* in einem Zustand $|\psi\rangle$ umformen:

$$\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \langle \psi | \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \, |x\rangle \langle x| | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \, \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle ,$$

A.6. Der Ortsraum

und mit $\langle \psi | x \rangle = \psi^*(x)$ und $\langle x | \psi \rangle = \psi(x)$:

$$\langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \, |\psi(x)|^2 \quad (\text{A.97})$$

Dies ist die Darstellung des Erwartungswertes des Ortsoperators im Ortsraum, d.h. über die Wellenfunktion $\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$. Sie enthält die sogenannte "Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte" $|\psi(x)|^2$.

Mehrere räumliche Richtungen

Die verschiedenen räumlichen Richtungen bleiben völlig unabhängig.

Zu jeder Richtung $\alpha = x, y, z$ **gibt es einen Ortsoperator** \hat{Q}_α ,
der nur auf die Basisvektoren $|x_\alpha\rangle$ wirkt:

$$\hat{Q}_\alpha |x_\alpha\rangle = x_\alpha |x_\alpha\rangle. \quad (\text{A.98})$$

Die Ortsoperatoren zu den verschiedenen Richtungen kann man zu einem Vektor zusammenfassen, $\vec{\hat{Q}} \equiv \hat{\vec{Q}} = (\hat{Q}_x, \hat{Q}_y, \hat{Q}_z)$, der im Produktraum $|\vec{x}\rangle$ wirkt:

$$\hat{\vec{Q}} |\vec{x}\rangle = \vec{x} |\vec{x}\rangle. \quad (\text{A.99})$$

Ortsoperator im diskreten Raum

Im Falle von diskreten Orten x_i definiert man den Ortsoperator völlig analog zu Gl. (A.89):

$$\hat{Q} f(x_i) := x_i f(x_i), \quad (\text{A.100})$$

woraus wie zuvor

$$\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger, \quad \hat{Q} |x_i\rangle = x_i |x_i\rangle, \quad \langle x_i | \hat{Q} = \langle x_i | x_i, \quad (\text{A.101})$$

und die diskrete Spektraldarstellung

$$\hat{Q} = \sum_i x_i |x_i\rangle \langle x_i| \quad (\text{A.102})$$

folgen.

A.6.5 Spektralsatz, Erwartungswerte

Auch für kontinuierliche Eigenwerte gibt es einen Spektralsatz. Wenn ein Operator \hat{A} die Spektraldarstellung Gl. (A.88)

$$\hat{A} = \int d\lambda \lambda |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda| + \sum_i \lambda_i |a_i\rangle\langle a_i|$$

hat, dann gilt für Funktionen dieses Operators

$$f(\hat{A}) = \int d\lambda f(\lambda) |a_\lambda\rangle\langle a_\lambda| + \sum_i f(\lambda_i) |a_i\rangle\langle a_i|. \quad (\text{A.103})$$

Insbesondere gilt für den Ortsoperator

$$f(\hat{Q}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) |x\rangle\langle x|. \quad (\text{A.104})$$

Für den Erwartungswert des Ortsoperators in einem Zustand $|\psi\rangle$

Mit Hilfe des Spektralsatzes können *Erwartungswerte* besonders leicht berechnet werden, z.B. der Erwartungswert einer Funktion des Ortsoperators \hat{Q} im reinen Zustand $|\psi\rangle$:

$$\langle\psi| f(\hat{Q}) |\psi\rangle = \langle\psi| \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) |x\rangle\langle x| |\psi\rangle,$$

und daher, mit $\langle\psi|x\rangle = \psi^*(x)$ und $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$:

$$\langle\psi| f(\hat{Q}) |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) |\psi(x)|^2 \quad (\text{A.105})$$

Dies ist die Darstellung des Erwartungswertes einer Funktion des Ortsoperators über die Wellenfunktion $\psi(x)$.

A.7 Der Impulsraum

Der Ortsraum ist nicht die einzige Möglichkeit, Funktionen darzustellen. Durch eine *Basistransformation* gelangt man vom Ortsraum zum Impulsraum. Im Impulsraum hat der zum physikalischen Impuls eines Teilchens korrespondierende *Impulsoperator* eine besonders einfache Darstellung.

Die zugehörige Basistransformation ist die **Fouriertransformation**. Je nach Art des Ortsraums (diskret/kontinuierlich, und begrenzt/unendlich) benötigt man unterschiedliche Varianten der Fouriertransformation. Wir betrachten der Einfachheit halber zunächst immer den eindimensionalen Fall und transformieren zum "Wellenzahlraum". Der Impulsraum ergibt sich dann durch zusätzliche Faktoren \hbar .

A.7.1 Diskrete Fouriertransformation (Fourierreihen)

Wir betrachten eine Funktion, die auf N Punkten definiert ist

$$f(x_j), \quad x_j = a \cdot j, \quad j = 0, \dots, N-1.$$

Für die physikalische Anwendung haben wir hier einen Abstand a der

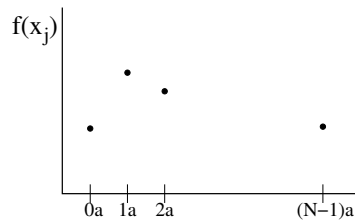


Abbildung A.6: Funktion mit endlich vielen Stützstellen.

Punkte eingeführt. Man *kann* sich die Funktion periodisch fortgesetzt denken; dies ist aber nicht nötig. Die Funktion ist durch N Werte bestimmt. Die zugehörige Basis im schon bekannten diskreten Ortsraum ist die

$$\text{Ortsraumbasis: } |x_j\rangle,$$

wobei $\langle x_j|$ auf den Wert bei x_j projiziert:

$$\langle x_j|f\rangle = f(x_j).$$

Eine weitere Basis ist die

DISKRETE FOURIERBASIS

$$|k_n\rangle, \quad n = 0, \dots, N-1 \quad (\text{orthonormal: } \langle k_n | k_m \rangle = \delta_{nm}),$$

$$\langle x_j | k_n \rangle := \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i k_n x_j} \quad \text{mit der Wellenzahl } k_n = n \frac{2\pi}{Na}. \quad (\text{A.106})$$

Die Basisvektoren $|k_n\rangle$ sind hier durch ihre Koeffizienten $\langle x_j | k_n \rangle$ in der Ortsraumbasis definiert.

Wir zeigen, dass diese Vektoren zueinander orthonormal sind, indem wir $\hat{\mathbb{I}} = \sum_j |x_j\rangle \langle x_j|$ einschieben :

$$\begin{aligned} \langle k_n | k_m \rangle &= \sum_{j=0}^{k-1} \langle k_n | x_j \rangle \langle x_j | k_m \rangle = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{N} e^{-i k_n x_j} e^{i k_m x_j} \\ &= \sum_{j=0}^{k-1} \frac{1}{N} e^{-i a j \frac{2\pi}{Na} (n-m)} = \delta_{nm} \end{aligned}$$

Zuletzt haben wir die Beziehung

$$\frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} e^{i n \frac{2\pi}{N} j} = \delta_{n,0} \quad (0 \leq n \leq N-1) \quad (\text{A.107})$$

benutzt, welche man beweist, indem man die linke Seite als geometrische Reihe interpretiert. Die Vektoren $|k_n\rangle$ bilden somit eine orthonormale Basis. Sie enthält N Elemente und ist deswegen vollständig. Daher gilt auch die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n |k_n\rangle \langle k_n| = \hat{\mathbb{I}}. \quad (\text{A.108})$$

A.7. Der Impulsraum

Diese Beziehungen reichen schon aus, um sowohl die Fouriertransformation einer Funktion $f(x_i)$ als auch die Rücktransformation in der Form einer Basistransformation zwischen dem Ortsraum und dem Wellenzahlraum durchzuführen (!), nämlich jeweils durch Einschieben des Einheitsoperators:

DISKRETE FOURIERTRANSFORMATION	
$\tilde{f}(k_n) \equiv \langle k_n f \rangle = \sum_{j=0}^{N-1} \langle k_n x_j \rangle \underbrace{\langle x_j f \rangle}_{f(x_j)} = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i k_n x_j} f(x_j)$	$f(x_j) \equiv \langle x_j f \rangle = \sum_{n=0}^{N-1} \langle x_j k_n \rangle \underbrace{\langle k_n f \rangle}_{\tilde{f}(k_n)} = \sum_{n=0}^{N-1} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{+i k_n x_j} \tilde{f}(k_n) \quad (\text{A.109})$

Man verifiziert leicht, dass die Umkehrtransformation tatsächlich zurückführt: dabei geht nur die Orthonormalität der N Basisvektoren $|k_n\rangle$ ein.

Anmerkungen: Bei der Diracschen Notation $\langle x_j | f \rangle$ und $\langle k_n | f \rangle$ benötigt man kein zusätzliches Symbol \tilde{f} mit einer Tilde, um die Funktionswerte einer Fouriertransformierten von denen der ursprünglichen Funktion zu unterscheiden: es ist immer dieselbe Funktion $|f\rangle$, deren Koeffizienten in unterschiedlichen Basen angegeben werden !

Von der Darstellung eines Vektors im *Wellenzahlraum* spricht man bei Verwendung der Basisvektoren $|k_n\rangle$, d.h. der Darstellung mittels $\langle k_n | f \rangle$.

Die Fourierkoeffizienten beschreiben auch ebene Wellen: Die Funktion $|f\rangle = |k_m\rangle$ hat im Wellenzahlraum die Koeffizienten $\tilde{f}(k_n) = \delta_{nm}$. Es trägt also nur die Wellenzahl k_m (mit festem m) bei. Dann sind die Funktionswerte im Ortsraum $f(x_j) = e^{i k_m x_j} / \sqrt{N}$ diejenigen einer ebenen Welle.

Die rücktransformierte Funktion f mit Werten $f(x_j)$ ist automatisch periodisch mit Periode Na , enthält aber außerhalb von $j = 0, \dots, N-1$ keine neue Information. Entsprechendes gilt für die Fouriertransformierte mit Werten $\tilde{f}(k_n)$, wenn n außerhalb von $n = 0, \dots, N-1$ liegt.

Man kann die Wellenzahl k_n alternativ auch mit einem verschobenen Bereich gleicher Länge definieren, z.B. mit $n = 1, \dots, N$, oder auch $n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1$ bei gerader Zahl N . (Die letzte Variante ist ungünstig, weil man zwischen geradem und ungeradem N unterscheiden muss). Dadurch wird im Endeffekt nur die Fouriertransformierte mit einem der Verschiebung entsprechenden Phasenfaktor multipliziert, ohne weitere Auswirkungen. Entsprechend kann man auch den Definitionsbereich im Ortsraum anders benennen, z.B. mit $j = 1, \dots, N$.

Impulsraum

Wir können über die Beziehung $p = \hbar k = h/\lambda$ die diskrete Fouriertransformation auch mit „Impulsen“ $p_n \equiv \hbar k_n$ schreiben. Der Name rührt daher, dass p (nicht nur bei Photonen) direkt mit dem mechanischen Impuls von quantenmechanischen Teilchen zusammenhängt. Im *diskreten* Wellenzahlraum definiert man üblicherweise, dass die Vektoren mit Namen $|p_n\rangle$ und $|k_n\rangle$ dasselbe sein sollen:

$$|p_n\rangle := |k_n\rangle, \quad p_n \equiv \hbar k_n = \hbar n \frac{2\pi}{Na}, \quad n = 0, \dots, N-1. \quad (\text{A.110})$$

Die Orthonormalitätsbeziehung und die Vollständigkeitsrelation haben daher bei diskreten Impulsen dieselbe Form wie mit Wellenzahlen:

$$\langle p_n | p_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |p_n\rangle \langle p_n| = \hat{\mathbb{1}}. \quad (\text{A.111})$$

Die Fouriertransformationen Gl. (A.109) schreibt man dann mit $\frac{p_n}{\hbar}$ statt k_n .

Drei Dimensionen

In drei Dimensionen transformiert man jede der drei kartesischen Richtungen unabhängig. Die räumlichen Koordinaten werden zu $\vec{x} = (x, y, z) = (i \cdot a, j \cdot a, l \cdot a)$ und die Wellenzahlen zu $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = (n_x \frac{2\pi}{Na}, n_y \frac{2\pi}{Na}, n_z \frac{2\pi}{Na})$ mit drei unabhängigen Komponenten. Aus der Summe $\sum_{i=0}^{N-1}$ über alle Punkte des Ortsraums wird eine Dreifachsumme $\sum_{i,j,l=0}^{N-1}$. Entsprechend auch im Wellenzahlraum. Die Fouriertransformation erfolgt unabhängig

A.7. Der Impulsraum

in jeder der drei Richtungen, kompakt geschrieben also mit dem Fourierfaktor

$$\frac{1}{\sqrt{N^3}} e^{\pm i \vec{k} \vec{x}}.$$

A.7.2 Kontinuierliche Fouriertransformation

Wir betrachten Funktionen des kontinuierlichen Ortsraumes $x \in (-\infty, \infty)$ mit Basisvektoren $|x\rangle$. Das Integral $\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx$ soll existieren. Deswegen muss $f(\pm\infty) = 0$ gelten.

Der Wellenzahlraum ist dann ebenfalls kontinuierlich. Seine Basisvektoren sind wieder über die Koeffizienten in der Ortsraumbasis definiert:

KONTINUIERLICHE FOURIERBASIS
$ k\rangle, \quad k \in (-\infty, \infty), \quad \langle x k\rangle := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i k x}$

Wenn man den Ort als Vielfaches einer physikalischen Längeneinheit ausdrückt, dann muss man die Wellenzahl mit dem Inversen dieser Einheit schreiben. In den Produkten kx fällt die Einheit heraus.

Wir zeigen wieder, dass diese Basisvektoren orthonormal sind, durch Einschieben des Einheitsoperators $\hat{\mathbb{1}} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |x\rangle\langle x|$:

$$\langle k|k'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle k|x\rangle \langle x|k'\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{2\pi} e^{i(k'-k)x} = \delta(k - k')$$

Zuletzt haben wir die Darstellung Gl. (A.78) der Delta-Distribution benutzt. Die Basisvektoren im Wellenzahlraum sind vollständig, daher kann man den Einheitsoperator darstellen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk |k\rangle\langle k| = \hat{\mathbb{1}}. \quad (\text{A.112})$$

Die kontinuierliche Fouriertransform und ihre Umkehrung sind dann Basis transformationen:

KONTINUIERLICHE FOURIERTRANSFORMATION

$$\begin{aligned}\tilde{f}(k) &\equiv \langle k|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle k|x \rangle \underbrace{\langle x|f \rangle}_{f(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx} f(x) \\ f(x) &\equiv \langle x|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dk \langle x|k \rangle \underbrace{\langle k|f \rangle}_{\tilde{f}(k)} = \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+ikx} \tilde{f}(k) \quad (\text{A.113})\end{aligned}$$

Anmerkungen: Im Diracschen Formalismus sind die Fourierkoeffizienten für die Transformation und ihre Umkehrung, $\langle k|x \rangle$ und $\langle x|k \rangle$, zueinander komplex konjugiert. Die Gesamtnormierung von $\frac{1}{2\pi}$ muss daher auf *gleiche* Faktoren $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ aufgeteilt werden.

Bei zunächst nicht-konvergenten Integralen kann man die Fouriertransformation, analog zur Definition der Delta-Distribution, über den Limes eines sogenannten *Konvergenz erzeugenden Faktors* definieren :

$$\tilde{f}(k) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} f(x) e^{-\epsilon x^2} \quad (\text{A.114})$$

Analog für die Rücktransformation.

Norm-Erhaltung

Weil die Fouriertransformation eine Basistransformation ist, bleibt die Norm einer Funktion erhalten:

$$\langle f|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle f|x \rangle \langle x|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx |f(x)|^2 \quad (\text{A.115})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dk \langle f|k \rangle \langle k|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dk |\tilde{f}(k)|^2. \quad (\text{A.116})$$

A.7. Der Impulsraum

Transformation einer Konstanten: Dirac-Distribution

Wir können die Delta-Distribution über ein Fourier-Integral darstellen:

$$\delta(x - y) = \langle x|y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dk \langle x|k \rangle \langle k|y \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-y)} .$$

Daraus folgt sofort:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} 1 = \sqrt{2\pi} \delta(x) . \quad (\text{A.117})$$

(sowie die analoge Beziehung mit vertauschten Rollen von x und k). Also: die Fouriertransformierte der Eins ist $\sqrt{2\pi} \delta$!

Drei Dimensionen

In drei Dimensionen transformiert man wieder jede Richtung getrennt, also

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{x})$$

und entsprechend für die Umkehrtransformation.

A.7.3 Faltungssatz und Ableitungen

In der Praxis tritt oft das sogenannte *Faltungsprodukt* zweier Funktionen f und g auf:

$$h(x) \equiv (f * g)(x) := \int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x - x') g(x') . \quad (\text{A.118})$$

Dieses Integral kann man mit Hilfe der Fouriertransformation ausrechnen:

FALTUNGSSATZ
$\tilde{h}(k) = \sqrt{2\pi} \tilde{f}(k) \tilde{g}(k) \quad (\text{A.119})$

In Worten: Die Fouriertransformierte der Faltung ist das Produkt der Fouriertransformierten. (Beweis in den Übungen).

Der Satz gilt genauso mit vertauschten Rollen von k und x !:

$$\tilde{h}(k) := (\tilde{f} * \tilde{g})(k) \Rightarrow h(x) = \sqrt{2\pi} f(x) g(x) .$$

Die Ableitung einer Funktion korrespondiert im Fourier-transformierten Raum mit einem einfachen Produkt von Funktion und Argument !:

ABLEITUNG UND FOURIERTRANSFORMATION

$$i \frac{d}{dk} \tilde{f}(k) = \widetilde{(x f)}(k) \quad (\text{A.120})$$

$$-i \frac{d}{dx} f(x) = \widetilde{(k \tilde{f})}(x) \quad (\text{A.121})$$

(Beweis in den Übungen). Die Tilde steht hier für die Fouriertransformation bzw. die Umkehrtransformation. Man kann daher eine Ableitung durch Transformation, Multiplikation mit k , und Rücktransformation berechnen !

A.7.4 Der Impulsraum

Statt der Wellenzahl k kann man den Impuls $p = \hbar k$ benutzen. Der Impulsraum wird von den Basiszuständen $|p\rangle$ aufgespannt. Im kontinuierlichen Raum muss man dabei eine Wahl für die Normierung treffen. Es ist üblich, die Impulsraumzustände $|p\rangle$ analog zu $\langle k|k'\rangle = \delta(k - k')$ zu normieren:

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p') . \quad (\text{A.122})$$

Es gilt aber andererseits $\delta(p - p') = \delta(\hbar k - \hbar k') = \frac{1}{\hbar} \delta(k - k') = \frac{1}{\hbar} \langle k|k'\rangle$. Aus Gl. (A.122) folgt daher die Normierung

A.7. Der Impulsraum

$$|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} |k\rangle . \quad (\text{A.123})$$

Mit dieser Normierung, die sich vom diskreten Fall Gl. (A.7.1) unterscheidet, hat die Vollständigkeitsrelation ihre übliche Form:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle \langle p| = \int_{-\infty}^{\infty} d(\hbar k) \frac{1}{\hbar} |k\rangle \langle k| = \int_{-\infty}^{\infty} dk |k\rangle \langle k| = \hat{\mathbb{1}} . \quad (\text{A.124})$$

Anmerkung: Man muss bei der Notation von Fouriertransformierten achten, wenn man $\tilde{f}(p)$ und $\tilde{f}(k)$ schreibt, statt die Bra- und Ket-Notation zu benutzen: Diese beiden Ausdrücke unterscheiden sich um den Faktor $\sqrt{\hbar}$.

$$\tilde{f}(p) := \langle p|f\rangle = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \langle k|f\rangle =: \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \tilde{f}(k) . \quad (\text{A.125})$$

In drei Dimensionen wird die Beziehung zwischen $|p\rangle$ und $|k\rangle$ zu

$$|\vec{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\hbar}^3} |\vec{k}\rangle .$$

Auch die übliche Notation mit Bra und Ket lädt zu Missverständnissen ein, weil nur noch der *Name* $|k\rangle$ oder $|p\rangle$ impliziert, welche Normierung gemeint ist. Im Zweifelsfall sind Kommentare nötig !

Die Darstellung einer Funktion im Impulsraum lautet

$$\underbrace{|f\rangle}_{\text{Vektor}} = \int dp |p\rangle \underbrace{\langle p|f\rangle}_{\tilde{f}(p)} . \quad (\text{A.126})$$

A.7.5 Der Impulsoperator

Der Impulsoperator ist im Impulsraum völlig analog definiert wie der Ortsoperator im Ortsraum. Wir betrachten zunächst wieder der Einfachheit halber nur 1 Dimension. Der Impulsoperator hat bei einem kontinuierlichen Impulsraum die Spektraldarstellung

IMPULSOPERATOR IN 1 DIMENSION

$$\hat{P} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \, p \, |p\rangle\langle p|. \quad (\text{A.127})$$

Er ist im Impulsraum diagonal, mit den Eigenwerten p . Im diskreten Raum wird das Integral durch die entsprechende Summe ersetzt. Wie wir noch sehen werden, ist der Impulsoperator derjenige Operator, der der Messung des Impulses eines Teilchens entspricht.

Da die Eigenwerte reell sind, ist der Impulsoperator *hermitesch*: $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$, und wegen übereinstimmender Definitionsbereiche auch *selbstadjungiert*.

Die Eigenwertgleichung des Impulsoperators ist analog zu $\hat{Q}|x\rangle = x|x\rangle$:

$$\hat{P}|p\rangle = p|p\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \hat{P}\tilde{f}(p) = p\tilde{f}(p). \quad (\text{A.128})$$

Die zweite Beziehung folgt aus $\hat{P}\tilde{f}(p) := \langle p|\hat{P}|f\rangle = p\langle p|f\rangle \equiv p\tilde{f}(p)$. Insbesondere ist

$$\langle p'|\hat{P}|p\rangle = p\langle p'|p\rangle = p\delta(p-p').$$

Die Eigenfunktionen $|p\rangle$ können wir auch im Ortsraum ausdrücken. Diese Funktionen sind die Fourierkoeffizienten (ebenen Wellen):

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}xp}. \quad (\text{A.129})$$

Man beachte die Faktoren \hbar . Bei kontinuierlichem Raum sind die Eigenfunktionen allerdings nicht normierbar, da sie im Unendlichen nicht auf Null abfallen. (Ebensowenig sind die Eigenfunktionen $\langle y|x\rangle = \delta(x-y)$ des Ortsoperators normierbar.)

A.7. Der Impulsraum

Wirkung des Impulsoperators im Ortsraum

Wir betrachten nun die Darstellung eines Vektors $|\psi\rangle$ im Ortsraum, d.h. eine Wellenfunktion $\psi(x)$. Wir lassen \hat{P} auf den Vektor $|\psi\rangle$ wirken und drücken das Ergebnis wieder im Ortsraum aus: $\langle x|\hat{P}|\psi\rangle$.

Analog zu $\langle x|\hat{Q}|f\rangle \equiv \hat{Q} f(x)$ schreibt man das Ergebnis auch als $\hat{P} \psi(x)$:

$$\hat{P} \psi(x) := (\hat{P} \psi)(x) \equiv \langle x|\hat{P}|\psi\rangle. \quad (\text{A.130})$$

Wir berechnen also, „wie der Impulsoperator auf $\psi(x)$ wirkt“. Das Ergebnis erhalten wir mit Hilfe von Gl. (A.121), oder in der folgenden Rechnung direkt durch Einfügen des Einheitsoperators $\hat{\mathbb{1}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle\langle p|$:

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{P}|\psi\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|\underbrace{\hat{P}|p\rangle}_{p|p}\rangle\langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp p \langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(p \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \right) \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \right) \langle p|\psi\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \langle x|p\rangle \right) \langle p|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle}_{\psi(x)} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \end{aligned}$$

In der 2. Zeile haben wir $p e^{\frac{i}{\hbar}px} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{\frac{i}{\hbar}px}$ ausgenutzt.

WIRKUNG DES IMPULSOPERATORS IM ORTSRAUM IN 1 DIMENSION

$$\hat{P} \psi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi(x) \quad (\text{A.131})$$

Im Ortsraum bewirkt der Impulsoperator also eine Ableitung !

Diese Beziehung kann man benutzen, um den Impulsoperator formal auch mit Ortsraumvektoren zu schreiben:

$$\hat{P} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'} \langle x'|. \quad (\text{A.132})$$

Die Ableitung soll dabei nach rechts wirken. Beweis: Anwenden dieser Gleichung auf einen Vektor $|\psi\rangle$ und Auswerten an der Stelle x ergibt wieder Gl. (A.131).

Im dreidimensionalen Orts- und Impulsraum gibt es die drei unabhängigen Ortsoperatoren \hat{Q}_α (mit $\alpha = 1, 2, 3$ für die drei kartesischen Raumrichtungen), und entsprechend drei unabhängige Impulsoperatoren \hat{P}_α . Als Vektoren geschrieben: $\vec{\hat{Q}} = (\hat{Q}_x, \hat{Q}_y, \hat{Q}_z)$ und $\vec{\hat{P}} = (\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z)$, mit

$$\hat{Q}_\alpha \psi(\vec{x}) = x_\alpha \psi(\vec{x}) \quad \text{oder} \quad \vec{\hat{Q}} \psi(\vec{x}) = \vec{x} \psi(\vec{x}), \quad (\text{A.133a})$$

$$\hat{P}_\alpha \psi(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi(\vec{x}) \quad \text{oder} \quad \vec{\hat{P}} \psi(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}) \quad (\text{A.133b})$$

Spektralsatz, Erwartungswerte

Aus dem Spektralsatz Gl. (A.103) folgt für den Impulsoperator

$$f(\hat{P}) = \int_{-\infty}^{\infty} dp f(p) |p\rangle \langle p|. \quad (\text{A.134})$$

und die Berechnung von Erwartungswerten vereinfacht sich damit im Impulsraum, analog zu Gl. (A.105) beim Ortsoperator

$$\langle \psi | f(\hat{P}) | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp f(p) |\tilde{\psi}(p)|^2. \quad (\text{A.135})$$

A.7. Der Impulsraum

Im Ortsraum folgt mit derselben Herleitung wie bei Gl. (A.131):

$$\hat{P}^n \psi(x) = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^n \psi(x), \quad (\text{A.136})$$

was man auch mit $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'} \right)^n$ in Gl. (A.132) schreiben kann. Diese Beziehung lässt sich dann auch auf Funktionen $f(\hat{P})$ erweitern, wenn diese Funktionen in Potenzreihen entwickelbar sind

$$f(\hat{P}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |x'\rangle f\left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx'}\right) \langle x'|. \quad (\text{A.137})$$

Mit diesen Beziehungen kann man Erwartungswerte im Ortsraum berechnen, z.B.

$$\langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \underbrace{\langle \psi | x \rangle}_{\psi^*(x)} \langle x | \hat{P} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \psi'(x) \quad (\text{A.138})$$

und

$$\langle \psi | \hat{P}^2 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{P}^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \psi''(x). \quad (\text{A.139})$$

Den letzten Ausdruck kann man auch anders schreiben, über eine partielle Integration (mit der Bedingung $\psi(\pm\infty) = 0$), oder indem man $\hat{P}^2 = \hat{P}\hat{P}$ nach links und nach rechts wirken lässt:

$$\langle \psi | \hat{P}^2 | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle \psi | \hat{P} | x \rangle \langle x | \hat{P} | \psi \rangle = \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi'(x)|^2. \quad (\text{A.140})$$

Diskreter Impulsraum

Im Falle eines diskreten Impulsraums (diskreter Wellenzahlraum) definiert man den Impulsoperator völlig analog zu Gl. (A.127):

$$\hat{P} = \sum_n p_n |p_n\rangle\langle p_n|, \quad (\text{A.141})$$

woraus ebenfalls analog wie zuvor

$$\hat{P} = \hat{P}^\dagger, \quad \hat{P} |p_m\rangle = p_m |p_m\rangle, \quad \langle p_m| \hat{P} = \langle p_m| p_m, \quad (\text{A.142})$$

und

$$\hat{P} \tilde{f}(p_n) \equiv \langle p_n| \hat{P} |f\rangle = p_n \tilde{f}(p_n) \quad (\text{A.143})$$

folgen.

Wenn der Ortsraum kontinuierlich ist (s. Kap. A.7.6), dann bleibt auch Gl. (A.131) gültig, mit analoger Herleitung, d.h. der Impulsoperator wirkt dann im Ortsraum weiterhin als Ableitungsoperator.

A.7.6 Gemischt diskret/kontinuierliche Fouriertransformation

Die Fouriertransformation kann man auch für den Fall konstruieren, dass der Ortsraum kontinuierlich, aber von endlicher Länge ist. Dann ist der Impulsraum diskret und unendlich. Entsprechendes gilt für vertauschte Rollen von Ort und Impuls. Beide Fälle tauchen in der Festkörpertheorie auf. Es ergeben sich die **Fourierreihen**. Man kann sie, statt mit Sinus und Cosinus, kompakter mit komplexem Fourierkoeffizienten schreiben, und besonders einfach in der Diracschen Notation.

Kontinuierlicher Ortsraum endlicher Länge

Die Funktion f mit Werten $f(x)$ sei auf dem kontinuierlichen Intervall $[0, L)$ definiert. Das Integral $\int_0^L |f(x)| dx$ soll existieren. Formal müssen wir uns $f(x)$ hier auf die ganze reelle Achse periodisch fortgesetzt denken. Die Funktion $f(x)$ darf nur eine endliche Anzahl von Extrema und Sprungstellen haben (Dirichlet-Kriterium).

A.7. Der Impulsraum

In diesem Fall ist der Wellenzahlraum diskret, hat aber unendlich viele Elemente. Die Fourierbasis besteht aus den Vektoren $|k_n\rangle$, $n \in \mathcal{Z}$ und

$$\langle x|k_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i k_n x} \quad \text{mit der Wellenzahl } k_n = n \frac{2\pi}{L} \quad (\text{A.144a})$$

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |k_n\rangle\langle k_n| \quad (\text{A.144b})$$

$$\hat{\mathbb{I}} = \int_0^L |y\rangle\langle y| dy \quad (\text{A.144c})$$

Die Fouriertransformation und ihre Umkehrung erhält man dann als

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k_n) &\equiv \langle k_n|f\rangle = \int_0^L \langle k_n|y\rangle\langle y|f\rangle dy \\ &= \int_0^L \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i k_n y} f(y) dy, \end{aligned} \quad (\text{A.145a})$$

$$\begin{aligned} f(x) &\equiv \langle x|f\rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \langle x|k_m\rangle\langle k_m|f\rangle \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i k_m x} \tilde{f}(k_m). \end{aligned} \quad (\text{A.145b})$$

Wir verifizieren, dass diese Gleichungen tatsächlich Umkehrungen voneinander sind. Einsetzen der zweiten Transformation in die erste ergibt ein sofort lösbares Integral über y , bei dem man die Fälle $n = m$ und $n \neq m$ unterscheiden muss:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k_n) &= \int_0^L dy \frac{1}{L} \sum_m e^{-i \frac{2\pi}{L} (n-m)y} \tilde{f}(k_m) \\ &= \frac{1}{L} \sum_m (\delta_{n,m} \cdot L + \delta_{n \neq m} \cdot 0) \tilde{f}(k_m) \\ &= \tilde{f}(k_n) \end{aligned}$$

Wählt man speziell einen Basisvektor $|f\rangle = |k_i\rangle$, so folgt mit der gleichen Rechnung, dass wie gewohnt gilt

$$\langle k_n|k_i\rangle = \delta_{ni}. \quad (\text{A.146})$$

Der umgekehrte Fall ist komplizierter. Wir setzen Gl. (A.145a) in Gl. (A.145b) ein und benötigen dann die *Poissonsche Summenformel* für eine Funktion $g(\tau)$:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} g(2\pi m) = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) e^{-im\tau} d\tau, \quad (\text{A.147})$$

und zwar hier mit $g(2\pi m) = e^{i2\pi m \frac{x-y}{L}}$:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{L} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^L e^{im(x-y) \frac{2\pi}{L}} f(y) dy \\ &\stackrel{\text{Poisson}}{=} \frac{1}{2\pi L} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^L \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-im\tau} e^{i\tau \frac{x-y}{L}}}_{= 2\pi \delta(m - \frac{x-y}{L})} f(y) dy \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_0^L dy f(y) \delta(y - (x + mL)). \end{aligned}$$

Wegen des Integrationsbereichs $(0, L)$ ist dies die periodische Fortsetzung der Funktion $f(x)$ aus dem Intervall $(0, L)$ auf die ganze reelle Achse. Wenn man nur $x \in [0, L)$ betrachtet, erhält man tatsächlich wieder $f(x)$.

Aus der Poissonformel folgt genauso, dass

$$\langle x|y \rangle = \sum_m \delta(y - (x + mL)). \quad (\text{A.148})$$

Im Intervall $x, y \in [0, L)$ wird dies zur vertrauten Beziehung $\langle x|y \rangle = \delta(x - y)$.

A.7. Der Impulsraum

Diskreter Ortsraum unendlicher Länge

Dieser Fall ist analog zum vorherigen, mit vertauschten Rollen von x und k . Die Funktion f sei jetzt auf diskreten Stützpunkten $x_j = j a$ definiert, mit $j \in \mathbb{Z}$, dem Gitterabstand a , und Ortsraum-Basisvektoren $|x_j\rangle$. Dann ist der Wellenzahlraum kontinuierlich, aber periodisch, mit Periode $2\pi/a$.

$$|k\rangle, \quad k \in [0, \frac{2\pi}{a}) \quad (\text{A.149a})$$

$$\langle x_j | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi/a}} e^{i k x_j} \quad (\text{A.149b})$$

$$\hat{\mathbb{I}} = \int_0^{2\pi/a} |k\rangle \langle k| dk \quad (\text{A.149c})$$

$$\hat{\mathbb{I}} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} |x_j\rangle \langle x_j| \quad (\text{A.149d})$$

Die Fouriertransformation und ihre Umkehrung lauten jetzt

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k) &\equiv \langle k | f \rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \langle k | x_j \rangle \langle x_j | f \rangle \\ &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi/a}} e^{i k x_j} f(x_j), \end{aligned} \quad (\text{A.150a})$$

$$\begin{aligned} f(x_j) &\equiv \langle x_j | f \rangle = \int_0^{2\pi/a} \langle x_j | k \rangle \langle k | f \rangle dk \\ &= \int_0^{2\pi/a} \frac{1}{\sqrt{2\pi/a}} e^{-i k x_j} \tilde{f}(k) dk. \end{aligned} \quad (\text{A.150b})$$

Beweis wie zuvor. Jetzt gilt $\langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij}$ und $\langle k | k' \rangle = \sum_j \delta(k' - (k + j \frac{2\pi}{a}))$, bzw. $\langle k | k' \rangle = \delta(k' - k)$ im Definitionsbereich von k und k' .

A.8 Kommutatoren

A.8.1 Kommutatoren der Orts- und Impulsoperatoren

Der Orts- und der Impulsoperator bezüglich derselben kartesischen Richtung vertauschen nicht miteinander. Wir berechnen den Kommutator für alle Richtungskombinationen, indem wir ihn auf eine beliebige Funktion $\psi(\vec{x})$ anwenden und die Produktregel der Ableitung benutzen:

$$\begin{aligned} [\hat{P}_\alpha, \hat{Q}_\beta] \psi(\vec{x}) &= \left(\hat{P}_\alpha \hat{Q}_\beta - \hat{Q}_\beta \hat{P}_\alpha \right) \psi(\vec{x}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (x_\beta \psi(\vec{x})) - x_\beta \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \psi(\vec{x}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta} \psi(\vec{x}) \end{aligned}$$

Da dies für jede Funktion $\psi(x)$ gilt, folgt die Operatorbeziehung

$$[\hat{P}_\alpha, \hat{Q}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta} \hat{\mathbb{1}}.$$

Die Ortsoperatoren \hat{Q}_α und \hat{Q}_β vertauschen miteinander, weil man x_α und x_β vertauschen kann. Die Impulsoperatoren \hat{P}_α und \hat{P}_β vertauschen miteinander, weil man die Ableitungen nach x_α und x_β vertauschen kann. Insgesamt erhalten wir die

VERTAUSCHUNGSRELATIONEN VON ORTS- UND IMPULSOPERATOREN	
$\begin{aligned} [\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= i \hbar \delta_{\alpha,\beta} \hat{\mathbb{1}} \\ [\hat{Q}_\alpha, \hat{Q}_\beta] &= 0 \\ [\hat{P}_\alpha, \hat{P}_\beta] &= 0 \end{aligned}$	(A.151)

A.8. Kommutatoren

Man kann zeigen, dass für analytische Funktionen f und g dieser Operatoren gilt (s. Übungen)

$$[f(\vec{Q}, \vec{P}), \hat{P}_\alpha] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{Q}_\alpha} f(\vec{Q}, \vec{P}) \quad (\text{A.152})$$

$$[\hat{Q}_\alpha, g(\vec{Q}, \vec{P})] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{P}_\alpha} g(\vec{Q}, \vec{P}) \quad (\text{A.153})$$

Die Ableitung nach einem Operator ist definiert als

$$\frac{\partial}{\partial \hat{O}_\alpha} f(\vec{O}) = \left(\frac{\partial}{\partial y_\alpha} f(\vec{y}) \right) \bigg|_{\vec{y} \rightarrow \vec{O}}. \quad (\text{A.154})$$

Beispiele:

$$[\vec{Q}^2, \hat{P}_\alpha] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{Q}_\alpha} \vec{Q}^2 = 2i\hbar \hat{Q}_\alpha \quad (\text{A.155})$$

$$[e^{c\hat{Q}_\alpha}, \hat{P}_\alpha] = i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{Q}_\alpha} e^{c\hat{Q}_\alpha} = i\hbar c e^{c\hat{Q}_\alpha} \quad (\text{A.156})$$

A.8.2 Gemeinsame Eigenvektoren kommutierender Operatoren

Wir behandeln nun allgemein das Eigenwertproblem für den Fall, dass mehrere kommutierende Operatoren (wie z.B. $\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \hat{Q}_3$) vorliegen.

Wir betrachten zunächst zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} , deren Kommutator verschwindet, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Die Eigenwertgleichungen lauten

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad ; \quad \hat{B}|b\rangle = b|b\rangle. \quad (\text{A.157})$$

Wir nutzen aus, dass die Operatoren vertauschen.

$$\hat{A}(\hat{B}|a\rangle) = \hat{A}\hat{B}|a\rangle = \hat{B}\underbrace{\hat{A}|a\rangle}_{a|a\rangle} = a(\hat{B}|a\rangle) \quad (\text{A.158})$$

$\hat{B}|a\rangle$ ist also gleichzeitig Eigenvektor von \hat{A} zum Eigenwert a . Wenn dieser

Eigenwert nicht entartet ist, folgt $\hat{B}|a\rangle \sim |a\rangle$ und daraus, dass $|a\rangle$ gleichzeitig Eigenvektor von \hat{B} ist

$$\hat{B}|a\rangle = b|a\rangle \quad (\text{A.159})$$

Komplizierter wird es, wenn der Eigenwert a entartet ist, wenn also mehrere linear unabhängige Eigenvektoren zum selben Eigenwert a vorliegen. In diesem Fall spannen die zugehörigen Eigenvektoren von \hat{A} einen *Unterraum* $V^{(a)}$ auf.

Beweis: Es ist zweckmäßig, die entarteten Eigenvektoren mit einem zusätzlichen Index zu nummerieren: $\hat{A}|a; i\rangle = a|a; i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, l$.

1. Jede Linearkombination der Vektoren aus dem Unterraum $V^{(a)}$

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^l c_i |a; i\rangle$$

ist Eigenvektor von \hat{A} zum Eigenwert a und somit Element von $V^{(a)}$:

$$\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^l c_i \hat{A}|a; i\rangle = \sum_{i=1}^l c_i a|a; i\rangle = a|\Psi\rangle$$

2. Zu jedem Vektor $|\Psi\rangle \in V^{(a)}$ existiert das Inverse in $V^{(a)}$, $|- \Psi\rangle = -|\Psi\rangle$

$$(|-\Psi\rangle + |\Psi\rangle) = |0\rangle \quad .$$

3. Das Nullelement von V liegt ebenfalls in $V^{(a)}$.

$$\hat{A}|0\rangle = 0|0\rangle = a|0\rangle \quad .$$

Aus Gl. (A.158) folgt, dass $\hat{B}|\Psi\rangle$ ebenfalls Eigenvektor von A zum Eigenwert a ist. Demzufolge verlässt \hat{B} nicht den Unterraum $V^{(a)}$: $\hat{B}|\Psi\rangle \in V^{(a)}$ $\forall |\Psi\rangle \in V^{(a)}$. Wir können \hat{B} daher im Unterraum $V^{(a)}$ diagonalisieren, d.h. es gibt eine Linearkombination $|a, b\rangle = \sum_{i=1}^l c_i |a; i\rangle$ mit der Eigenschaft

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

Hieraus ergibt sich das

A.8. Kommutatoren

Theorem A.8 (Kommutierende Operatoren). Wenn zwei selbstadjungierte Operatoren \hat{A}, \hat{B} einen vollständigen Satz von Eigenvektoren besitzen und miteinander kommutieren ($\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$), dann existiert ein **vollständiger Satz von gemeinsamen Eigenvektoren (Orthonormalbasis)** mit den Eigenschaften

- $\hat{A}|a, b\rangle = a|a, b\rangle$
- $\hat{B}|a, b\rangle = b|a, b\rangle$
- $\sum_{i,j} |a_i, b_j\rangle\langle a_i, b_j| = \hat{\mathbb{1}}$ (Vollständigkeit)
- $\langle a_i, b_j | a_{i'}, b_{j'} \rangle = \delta_{i,i'} \delta_{j,j'}$

Das Theorem lässt sich auch auf drei Operatoren ausdehnen.

Wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] = 0$, dann existiert ein gemeinsamer Satz von Eigenvektoren $|a, b, c\rangle$ mit

$$\begin{aligned}\hat{A}|a, b, c\rangle &= a|a, b, c\rangle \\ \hat{B}|a, b, c\rangle &= b|a, b, c\rangle \\ \hat{C}|a, b, c\rangle &= c|a, b, c\rangle\end{aligned}$$

Die Verallgemeinerung lässt sich für beliebig viele Operatoren fortsetzen, allerdings gibt es eine *Höchstzahl kommutierender Operatoren*. Ist diese erreicht, so ist jede *Entartung der Vektoren aufgehoben*. und die Eigenwerte a, b, c, \dots charakterisieren eindeutig alle Eigenzustände $|a, b, c, \dots\rangle$. Da die Eigenvektoren eine Basis des Vektorraums bilden, heißt ein derartiger Satz von Operatoren **vollständiger Satz kommutierender Operatoren**. Alle weiteren kommutierenden Operatoren lassen sich dann durch die bereits gefundenen Operatoren ausdrücken.

Theorem A.9. Jeder Operator, der mit allen Elementen eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren vertauscht, ist eine Funktion der Operatoren dieses Satzes.

Der Beweis erfolgt über das Spektraltheorem. Umgekehrt gilt:

Theorem A.10. Operatoren, die nicht vertauschen, haben keinen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenvektoren!

Beweis:

Wir führen den Beweis indirekt. $|a, b\rangle$ sei ein gemeinsamer Satz von Eigenvektoren. Dann gilt aber

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{B}|a, b\rangle &= \hat{A}b|a, b\rangle = b\hat{A}|a, b\rangle = ba|a, b\rangle \\ &= ab|a, b\rangle = a\hat{B}|a, b\rangle = \hat{B}a|a, b\rangle = \hat{B}\hat{A}|a, b\rangle \\ \hat{A}\hat{B}|a, b\rangle - \hat{B}\hat{A}|a, b\rangle &= 0 \\ [\hat{A}, \hat{B}]|a, b\rangle &= 0\end{aligned}$$

Wenn dies für alle $|a, b\rangle$ gelten würde, dann wäre $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, also ein Widerspruch.

Es kann daher keinen vollständigen Satz gemeinsamer Eigenvektoren geben. Allerdings ist ein Unterraum gemeinsamer Eigenvektoren möglich !

Anstatt zur Kennzeichnung von Eigenvektoren alle Eigenwerte eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren zu schreiben ($|a, b, c, \dots\rangle$) verwendet man oft einen *kollektiven Index* (etwa $|k\rangle$), insbesondere wenn es sich um „verwandte“ Quantenzahlen handelt. Es gilt dann

$$\begin{aligned}|k\rangle &= |a, b, c, \dots\rangle \\ \langle k|k'\rangle &= \delta_{k,k'} = \delta_{a,a'}\delta_{b,b'}\delta_{c,c'}\dots \\ \hat{\mathbb{I}} &= \sum_k |k\rangle\langle k| = \sum_{a,b,c,\dots} |a, b, c, \dots\rangle\langle a, b, c, \dots|\end{aligned}$$

Zum Auffinden einer vollständigen Basis geht man folgendermaßen vor:

Nehmen wir an, der Operator \hat{A} sei bereits diagonalisiert worden, d.h. das Eigenwertproblem $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$ sei gelöst. Allerdings sei mindestens ein Eigenwert a entartet. Die Eigenwerte werden mit einem zusätzlichen Index durchnummeriert $\hat{A}|a, i\rangle = a|a, i\rangle$. Wendet man nun einen mit \hat{A} kommutierenden Operator \hat{B} auf $|a, i\rangle$ an, so liefert dies zwar nicht unbedingt $|a, i\rangle$ zurück, aber es muss sich um einen Vektor in dem Unterraum handeln, der von den entarteten $|a, i\rangle$ aufgespannt wird, d.h.

$$\hat{B}|a, i\rangle = \sum_j c_j |a, j\rangle$$

A.8. Kommutatoren

In diesem Unterraum diagonalisieren wir \hat{B} und erhalten schließlich

$$\begin{aligned}\hat{B}|a, b\rangle &= b|a, b\rangle \\ \hat{A}|a, b\rangle &= a|a, b\rangle \quad .\end{aligned}$$

Wenn die Entartung nun vollständig aufgehoben ist, hat man den vollständigen Satz \hat{A}, \hat{B} gefunden. Andernfalls lässt sich das Verfahren mit einem weiteren mit \hat{A} und \hat{B} kommutierenden Operator fortsetzen.

Beispiele

1. Der Spin eines Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchens ist vollständig durch die Eigenwerte von \hat{S}_z bestimmt, da gilt

$$\begin{aligned}[\hat{S}_z, \hat{S}_x] &\neq 0 \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_y] &\neq 0\end{aligned}$$

2. Bezieht man noch den *Ort* eines freien Teilchens mit ein, so ist der Zustand gekennzeichnet durch

$$|x, y, z, \sigma\rangle = |\vec{x}, \sigma\rangle = |x\rangle |y\rangle |z\rangle |\sigma\rangle \quad .$$

Wegen $[\hat{Q}_i, \hat{Q}_j] = 0$ ist der Zustand durch den Spin und durch alle kartesischen Koordinaten gemeinsam charakterisiert. Allerdings können gemäß Theorem (A.10) nicht gleichzeitig Orts- und Impulskordinaten zur selben Richtung vorkommen, da $[\hat{Q}_i, \hat{P}_i] \neq 0$.

$|\vec{x}, \sigma\rangle$ bildet eine vollständige Basis.

Ebenso bilden $|\vec{p}, \sigma\rangle$ oder z.B. $|x, y, p_z, \sigma\rangle$ eine vollständige Basis.

A.8.3 Die Unbestimmtheitsrelation

Wir definieren zunächst

Def. A.28 (Varianz). *Im Zustand, der durch den statistischen Operator $\hat{\rho}$ beschrieben wird, ist die Varianz (Dispersion, Unbestimmtheit) einer Observablen A , der der hermitesche Operator \hat{A} zugeordnet ist, definiert als*

$$\begin{aligned} \text{var}(A) &:= \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \\ &\text{mit} \\ \Delta\hat{A} &= \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \text{ und } \langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}) . \end{aligned}$$

$$\text{Es gilt } \langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \equiv \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 .$$

Theorem A.11 (Unbestimmtheitsrelation). *Im dem Zustand, der durch den statistischen Operator $\hat{\rho}$ beschrieben wird, erfüllen die Varianzen zweier Observablen A und B , die durch die selbstadjungierten Operatoren \hat{A} und \hat{B} beschrieben werden, die Ungleichung*

$$\text{var}(A) \cdot \text{var}(B) \geq \frac{|\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2}{4} . \quad (\text{A.160})$$

Weitere Voraussetzung: Alle Zustände $|\varphi_i\rangle$ in $\hat{\rho} = \sum_i \lambda_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$ müssen zu den Definitionsbereichen von \hat{A} , \hat{B} , $\hat{A}^\dagger \hat{B}$, $\hat{B}^\dagger \hat{A}$, $\hat{A}^\dagger \hat{A}$ und $\hat{B}^\dagger \hat{B}$ gehören (s.u.).

Beweis:

Für einen Operator \hat{T} gilt die Ungleichung

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{T} \hat{T}^\dagger) \geq 0 .$$

Diese Ungleichung ist sofort einsichtig, wenn wir für $\hat{\rho}$ die Spektraldarstellung verwenden

$$\text{Sp}(\hat{\rho} \hat{T} \hat{T}^\dagger) = \sum_i \underbrace{\lambda_i}_{\geq 0} \underbrace{\langle \varphi_i | \hat{T} \hat{T}^\dagger | \varphi_i \rangle}_{\geq 0} \geq 0 .$$

Die Eigenwerte des statistischen Operators liegen bekanntlich zwischen 0 und 1 und der Erwartungswert $\langle \varphi_i | \hat{T} \hat{T}^\dagger | \varphi_i \rangle$ kann als Normquadrat des

A.8. Kommutatoren

Vektors $\hat{T}^\dagger |\varphi_i\rangle$ aufgefasst werden. Wir wählen speziell $\hat{T} = \Delta\hat{A} + i\alpha\Delta\hat{B}$, wobei α eine beliebige reelle Zahl sein soll. Die Ungleichung liefert dann

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2 \right) - i\alpha Sp \left(\hat{\rho} [\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] \right) + \alpha^2 Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2 \right) \geq 0 \quad .$$

Der Kommutator kann umgeformt werden zu

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] =: i\hat{C} \quad .$$

Kommutatoren hermitescher Operatoren sind anti-hermitesch (Gl. (A.42)). \hat{C} ist deshalb hermitesch und besitzt nur reelle Eigenwerte. Aus der Ungleichung wird

$$\langle \hat{T} \hat{T}^\dagger \rangle = Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2 \right) + \alpha^2 Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2 \right) + \alpha Sp \left(\hat{\rho} \hat{C} \right) \geq 0 \quad .$$

Alle Terme in dieser Ungleichung sind reell und die ersten beiden sind sogar positiv. Die linke Seite beschreibt eine nach oben geöffnete Parabel in α . Die Ungleichung muss für alle Werte von α erfüllt sein. Deshalb ist es eine notwendige und hinreichende Bedingung, wenn die Ungleichung am Minimum, also für

$$\alpha = -\frac{1}{2} \frac{Sp \left(\hat{\rho} \hat{C} \right)}{Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2 \right)} \quad ,$$

erfüllt ist. In diesem Fall liefert die Ungleichung nach Einsetzen und Multiplizieren mit dem Nenner von α die gesuchte Unbestimmtheitsrelation

$$Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{A})^2 \right) Sp \left(\hat{\rho} (\Delta\hat{B})^2 \right) \geq \frac{\left(Sp \left(\hat{\rho} \hat{C} \right) \right)^2}{4}$$

Die physikalischen Konsequenzen der Unbestimmtheitsrelation sind sehr weitreichend. Man beachte: Die Unbestimmtheitsrelation macht Aussagen über *unabhängige* Messungen an gleich *präparierten* Teilchen; nicht aber über aufeinanderfolgende Messungen an demselben Teilchen !

Beispiel: Der Erwartungswert des Kommutators von Orts- und Impulsoperator in einer Raumrichtung ist gemäß Gl. (A.151) $\left| \langle [\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\alpha] \rangle \right| = \hbar$. Daraus folgt die Unschärferelation

$$\text{var}(Q_\alpha) \cdot \text{var}(P_\alpha) \geq \frac{\hbar^2}{4}.$$

Das Gleichheitszeichen wird nur für Gaußsche Funktionen $\exp(-ax^2 - bx)$ erreicht.

Gegenbeispiel: Wir betrachten eine Variable mit dem endlichen Definitionsbereich $0 \leq \theta \leq 2\pi$ und den dazu "konjugierten Impuls" $\hat{p}_\theta = -i\hbar d/d\theta$. Mit dem Skalarprodukt $\langle u, v \rangle := \int_0^{2\pi} u^*(\theta)v(\theta)d\theta$ sind dies beides selbstadjungierte Operatoren, wenn man sich auf differenzierbare periodische Funktionen mit $u(0) = u(2\pi)$ beschränkt. Es gilt aber

$$\text{nicht} \quad \Delta\theta \Delta p_\theta \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Diese Beziehung wird z.B. von allen Eigenfunktionen von \hat{p}_θ , nämlich $u_m(\theta) = e^{i\pi m\theta}/2\pi$ verletzt, weil für diese $\Delta p_\theta = 0$ gilt. Der Grund, warum der Beweis der Unbestimmtheitsrelation hier nicht gilt, ist, dass die Eigenfunktionen $u_m(\theta)$ nicht zum Definitionsbereich von \hat{p}_θ gehören, weil $\theta u_m(\theta)$ nicht periodisch ist.

Generell muss man beim Definitionsbereich unbeschränkter Operatoren wie \hat{P} Vorsicht walten lassen (s.a. Kap. A.10).

A.9 Gaußsche Integrale

Gaußsche Integrale werden vielfach benötigt, zum Beispiel zur Beschreibung von Wellenpaketen. Das einfachste Gaußsche Integral

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

kann man leicht durch Übergang auf ein zweidimensionales Integral berechnen:

$$\begin{aligned} I^2 &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \right) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-r^2} d\varphi dr \quad \text{mit } r^2 = x^2 + y^2, \quad dx dy = r dr d\varphi \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha} d\alpha \quad \text{mit } \alpha = r^2 \Rightarrow d\alpha = 2r dr \\ &= -\pi e^{-\alpha} \Big|_0^{\infty} = \pi \\ \Rightarrow I &= \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Daraus folgt das allgemeinere Integral

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}} \quad (\text{A.161})$$

mittels der Substitution $y = \sqrt{a} x \Rightarrow dy = \sqrt{a} dx$.

Durch quadratisches Ergänzen erhält man dann leicht allgemein:

GAUSSSCHES INTEGRAL	
$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 - bx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a}\right)$	$a, b \text{ komplex, } \operatorname{Re} a > 0 .$

(A.162)

Diese Beziehung gilt auch bei komplexen a, b .

Gaußsche Integrale wie $\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$ über Potenzen x^n kann man sich nun sehr einfach verschaffen:

1. Wenn n *gerade* ist, kann man das Gaußsche Integral durch eine oft nützliche Strategie, nämlich durch sukzessives Ableiten nach dem Parameter a erhalten ! Der erste Schritt lautet (der Einfachheit halber bei $b = 0$):

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} .$$

(A.163)

Die nächste Ableitung nach a ergibt $\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx$, etc.

2. Wenn n *ungerade* ist, und $b = 0$, dann verschwindet das Integral, weil der Integrand dann in x ungerade ist, und die Integrationsgrenzen in x symmetrisch, d.h. die Integranden zu x und $-x$ heben sich gerade auf:

$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2m+1} e^{-ax^2} dx = 0 .$	
---	--

(A.164)

Solche Symmetrie-Überlegungen führen häufig zu starken Vereinfachungen.

A.10 Der Hilbertraum

Wir haben einen linearen Vektorraum als eine Menge von Elementen definiert, die unter Addition und Multiplikation mit Skalaren abgeschlossen ist. Bemerkenswerterweise sind alle *endlich*-dimensionalen Vektorräume gleicher Dimension isomorph. Bei *unendlich*-dimensionalen Vektorräumen muss man jedoch Unterscheidungen machen.

Wir beginnen mit einem endlich- oder unendlich-dimensionalen Satz von Basisvektoren $|e_n\rangle$ mit $n \in \mathbb{N}$. Hieraus konstruieren wir Vektoren

$$|f\rangle = \sum_i f_i |e_i\rangle. \quad (\text{A.165})$$

Wir betrachten einen Vektorraum V , der aus allen Vektoren dieser Form aufgebaut ist, bei denen nur *endlich* viele Koeffizienten ungleich Null sind. Die Grenzelemente von Cauchy-Folgen in diesem Vektorraum V liegen dann nicht unbedingt in V . Wenn wir diese Grenzelemente zu V hinzunehmen erhalten wir einen größeren Vektorraum:

Def. A.29 (Hilbertraum). Ein linearer Vektorraum heißt Hilbertraum \mathcal{H} , wenn in ihm ein Skalarprodukt definiert ist und jede Cauchy-Folge in ihm ein Grenzelement besitzt (Vollständigkeit).

Die Vektoren eines Hilbertraums haben **endliche Norm**: $\sum_i |c_i|^2 < \infty$. Beim kontinuierlichen Ortsraum wird hieraus $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty$, d.h. die **Vektoren eines Hilbertraums sind quadratintegrabel**. Alle physikalisch realisierbaren Zustände gehören zu einem Hilbertraum.

Quadratintegrale Räume sind *separabel*, d.h. alle VON sind abzählbar.

Im folgenden gehen wir genauer auf kontinuierliche Räume ein. Dort treten Definitions- und Konvergenz-Probleme für unbeschränkte Operatoren mit kontinuierlichen Spektren auf, wie z.B. den Orts- und den Impulsoperator. So sind z.B. die Eigenvektoren $|y\rangle$ des Ortsoperators \hat{Q} im kontinuierlichen Ortsraum $\langle x|y\rangle = \delta(x - y)$. Sie sind nicht normierbar, d.h. keine Elemente des Hilbertraums. Sie bilden eine überabzählbare Basis eines größeren Raums. Die Eigenfunktionen des Impulsoperators sind die Fourierkoeffizienten. Bei einem unendlich großen kontinuierlichen Ortsraum sind sie ebenfalls nicht normierbar. Man beachte, dass die Eigenfunktionen vom jeweiligen Definitionsbereich und von den Randbedingungen abhängen-

Es gibt zwei verschiedene Zugänge zu Operatoren in kontinuierlichen Räumen. Der erste geht auf *von Neumann* zurück.

A.10.1 Von Neumansche Projektionsoperatoren

Dieser in der mathematischen Literatur übliche Zugang benutzt nur Vektoren aus Hilberträumen, d.h. normierbare Vektoren, und verzichtet auf die Verwendung von Distributionen. Die zugehörige Spektraltheorie ist sehr komplex. Im folgenden sei nur die Grundidee skizziert, mit der man die Spektraldarstellung von Operatoren in kontinuierlichen Räumen formulieren kann. Eine strengere Behandlung findet man z.B. in A. Peres, *Quantum Theory* (einführend) oder S. Großmann, *Funktionalanalysis*.

Wir betrachten zunächst einen abzählbaren Vektorraum und einen Operator \hat{A} mit Eigenvektoren $|a_i\rangle$ und Eigenwerten a_i . Die Eigenwerte dürfen entartet sein. Wir definieren einen Projektionsoperator, der in den Unterraum der entarteten Eigenzustände zum Eigenwert $a_i = a$ projiziert:

$$\hat{P}(a) := \sum_{i=1}^n |a_i\rangle\langle a_i| \delta_{a,a_i} \quad (\text{A.166})$$

Mit diesem Projektionsoperator kann die Spektraldarstellung Gl. (A.57) von \hat{A} umgeschrieben werden:

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| = \sum_a a \hat{P}(a) \quad , \quad (\text{A.167})$$

wobei die letzte Summe sich über alle unterschiedlichen Eigenwerte a erstreckt. Wir bringen nun Gl. (A.167) in eine Form, die auch auf kontinuierliche Spektren anwendbar ist. Das kann man über das **Stieltjes Integral** erreichen, das folgendermaßen definiert ist:

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) := \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n g(x_i) (\sigma(x_i) - \sigma(x_{i-1})) \quad (\text{A.168})$$

mit $x_i - x_{i-1} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \quad \forall i$ und einer nicht-fallenden Funktion $\sigma(x)$, aus der man das Maß $d\sigma(x)$ erhält. Wenn $\frac{d\sigma(x)}{dx}$ existiert, dann gilt

$$\underbrace{\int_a^b g(x) d\sigma(x)}_{\text{Stieltjes}} = \underbrace{\int_a^b g(x) \frac{d\sigma(x)}{dx} dx}_{\text{Riemann}} \quad (\text{A.169})$$

A.10. Der Hilbertraum

Für den speziellen Fall $\sigma(x) = x$ wird Gl. (A.168) zum gewöhnlichen Riemann-Integral:

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) = \int_a^b g(x) \frac{d\sigma(x)}{dx} dx = \int_a^b g(x) \frac{dx}{dx} dx = \int_a^b g(x) dx$$

Das Stieltjes-Integral wird dann interessant, wenn $\sigma(x)$ Unstetigkeiten aufweist.

Beispiel: $\sigma(x) = h\Theta(x - c)$, wobei Θ die Heavisidesche Stufenfunktion ist (siehe Abb. (A.7))

$$\Theta(x - c) = \begin{cases} 1 & x > c \\ \frac{1}{2} & x = c \\ 0 & x < c \end{cases} .$$

Der einzige Term, der zur Summe in Gl. (A.168) beiträgt, ist der mit $x_i > c > x_{i-1}$.

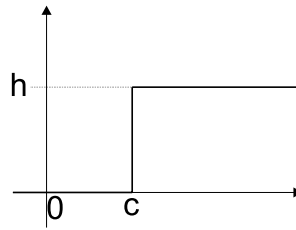


Abbildung A.7: Stufenfunktion

In diesem Fall ist $\sigma(x_i) - \sigma(x_{i-1}) = h$ und das Stieltjes-Integral liefert:

$$\int_a^b g(x) d\sigma(x) = \int_a^b g(x) d(h \Theta(x - c)) = \begin{cases} hg(c) & a < c < b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.170})$$

Anmerkung: Wenn man die Delta-Distribution $\frac{d\sigma(x)}{dx} = \frac{d\Theta(x-c)}{dx} = \delta(x - c)$ zu Hilfe nimmt, kann man dieses Beispiel auch wieder als ein „Riemann-Integral“ formulieren.

Analog zur Heaviside-Funktion führen wir jetzt eine Schar von Projektoren $E(\lambda)$ auf den Unterraum der Eigenfunktionen mit Eigenwerten kleiner oder gleich λ ein:

$$E(\lambda) = \sum_{\lambda' \leq \lambda} P(\lambda') . \quad (\text{A.171})$$

Damit kann man ein Stieltjes-Integral schreiben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\lambda) d\hat{E}(\lambda) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n g(\lambda_i) \left(\hat{E}(\lambda_i) - \hat{E}(\lambda_{i-1}) \right) \quad (\text{A.172})$$

Mit seiner Hilfe können wir das Spektraltheorem in allgemein gültiger Form angeben:

Theorem A.12 (Spektraltheorem). *Zu jedem selbstadjungierten Operator \hat{A} gibt es eine eindeutige Familie von Projektionsoperatoren $E(\lambda)$ ($\lambda \in \mathbb{R}$) („Spektralschar“) mit folgenden Eigenschaften:*

1. $\hat{E}(\lambda_1)\hat{E}(\lambda_2) = \hat{E}(\lambda_2)\hat{E}(\lambda_1) = \hat{E}(\min(\lambda_1, \lambda_2))$
2. Für $\epsilon > 0$ gilt: $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hat{E}(\lambda + \epsilon)|\Psi\rangle = \hat{E}(\lambda)|\Psi\rangle$
3. $\lim_{\lambda \rightarrow -\infty} \hat{E}(\lambda)|\Psi\rangle = 0$
4. $\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \hat{E}(\lambda)|\Psi\rangle = |\Psi\rangle,$

SPEKTRALTHEOREM

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda d\hat{E}(\lambda) \quad (\text{A.173})$$

$$f(\hat{A}) = \int f(\lambda) d\hat{E}(\lambda) \quad (\text{A.174})$$

Diese Gleichungen gelten für beliebige selbstadjungierte Operatoren mit diskretem und/oder kontinuierlichem Spektrum.

Beispiel: Ortsoperator

Für den Ortsoperator soll $\hat{Q}\psi(x) = x\psi(x)$ gelten. Das Spektraltheorem ist erfüllt, wenn man dem Ortsoperator Projektionsoperatoren mit der fol-

A.10. Der Hilbertraum

genden Eigenschaft zuordnet:

$$\hat{E}(\lambda)\Psi(x) = \Theta(\lambda - x)\Psi(x) = \begin{cases} \Psi(x) & x \leq \lambda \\ 0 & x > \lambda \end{cases}$$

(Dies korrespondiert dazu, dass die Ableitung der Θ -Funktion die Eigenfunktionen $\delta(x - x_0)$ des Ortsoperators ergibt. Im von Neumannschen Formalismus benötigen wir diese δ -Distributionen aber nicht; wir verlassen nie den Hilbertraum.)

Wir verifizieren, dass das Spektraltheorem erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \hat{Q}\Psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \lambda d\hat{E}(\lambda) \Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda \underbrace{d\left(\hat{E}(\lambda)\Psi(x)\right)}_{\text{d wirkt nur auf } \lambda} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \lambda d(\Theta(\lambda - x)\Psi(x)) \\ &= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \lambda d(\Theta(\lambda - x))}_{x} \Psi(x) = x\Psi(x) \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde das Ergebnis aus Gl. (A.170) übernommen.

Die eben durchgeführte Rechnung kann anschaulich interpretiert werden, denn der Projektionsoperator $\hat{E}(x_i) - \hat{E}(x_{i-1})$, der beim Ortsoperator in das Stieltjes-Integral Gl. (A.172) eingeht, hat eine einfache Bedeutung. Wenn man ihn auf eine beliebige Funktion $f(x)$ anwendet, liefert er eine neue Funktion $\tilde{f}(x)$,

$$\tilde{f}(x) := \begin{cases} f(x) & \text{wenn } x \in (x_{i-1}, x_i) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases},$$

die im Intervall (x_{i-1}, x_i) mit $f(x)$ übereinstimmt und ansonsten Null ist. Der Projektionsoperator schneidet sozusagen ein Intervall aus der Funktion heraus. Wenn man diese Funktionsstücke aller Intervalle wieder zusammensetzt, erhält man natürlich wieder die ursprüngliche Funktion. So erhält man auch den Einheitsoperator $\hat{1} = \sum_i (\hat{E}(x_i) - \hat{E}(x_{i-1}))$. Ebenso sieht man leicht ein, dass mit abnehmenden Intervallbreiten das Spektraltheorem gilt

$$\sum_{i=1}^n x_i (\hat{E}(x_i) - \hat{E}(x_{i-1})) \Psi(x) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} x \Psi(x).$$

A.10.2 Erweiterter Hilbertraum

Die Diracsche Bra- und Ket-Formulierung benötigt im Unterschied zur von Neumannschen Formulierung eine Erweiterung des Hilbertraumes, so dass auch Vektoren unendlicher Norm konsistent behandelt werden können. Sie hat den Vorteil, dass sie einfacher zu handhaben ist und man sich in vielen praktischen Rechnungen weniger mit mathematischen Subtilitäten herumschlagen muss.

Wir benötigen die folgende Definitionen, die der Einfachheit halber mit diskreten Indizes geschrieben sind:

Def. A.30 (Konjugierter Raum). *Der zu einem Vektorraum \mathcal{V} konjugierte Raum \mathcal{V}^* ist die Menge aller Vektoren $|g\rangle = \sum_n g_n |e_n\rangle$, deren Skalarprodukt mit Vektoren aus \mathcal{V} endlich ist:*

$$\langle f|g\rangle < \infty \quad \text{für alle } |f\rangle \in \mathcal{V}$$

(d.h.: $\sum_n f_n^* g_n < \infty$), und für die $\langle f|$ ein stetiges Funktional auf \mathcal{V}^* ist.

Es gilt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^* , \quad (\text{A.175})$$

d.h. ein Hilbertraum \mathcal{H} ist zu sich selbst konjugiert.

Wir definieren nun den Raum \mathcal{W} aller Vektoren der Form $|\omega\rangle = \sum_n \omega_n |e_n\rangle$ als einen Unterraum von \mathcal{H} , in dem die Koeffizienten extrem schnell konvergieren:

$$\sum_n |\omega_n|^2 n^m < \infty \quad \forall m \in \mathbb{N}_0 .$$

Der dazu konjugierte Raum \mathcal{W}^* enthält nach Def. alle Vektoren, deren Skalarprodukt mit Vektoren aus \mathcal{W} endlich ist, also Vektoren $|\nu\rangle = \sum_n \nu_n |e_n\rangle$ mit

$$\langle \omega|\nu\rangle = \sum_n \omega_n^* \nu_n < \infty \quad \forall |\omega\rangle \in \mathcal{W}$$

Offensichtlich ist \mathcal{W}^* wesentlich größer als \mathcal{W} , denn es sind auch Vektoren enthalten, deren Entwicklungskoeffizienten so schnell wie eine beliebige

A.10. Der Hilbertraum

Potenz von n für $n \rightarrow \infty$ ansteigen. \mathcal{W}^* heißt erweiterter Hilbertraum (rigged Hilbert space), und es gilt

$$\mathcal{W} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}^* \subset \mathcal{W}^*$$

Im kontinuierlichen Ortsraum ist der Raum \mathcal{W} durch die Funktionen $\Psi(x)$ gegeben, die

$$\int |\Psi(x)|^2 (1 + |x|)^m dx < \infty \quad \forall m = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.176})$$

erfüllen. Der Raum \mathcal{W}^* besteht aus den Funktionen $\chi(x)$, für die gilt

$$\left| \int \Psi(x)^* \chi(x) dx \right| < \infty \quad \forall \Psi(x) \in \mathcal{W}. \quad (\text{A.177})$$

Dieser Raum \mathcal{W}^* enthält zusätzlich zu den quadratintegrablen Funktionen auch solche, die nicht schneller als eine beliebige Potenz von x divergieren.

Insbesondere enthält er e^{ikx} , die Eigenfunktion des Operators $-i \frac{d}{dx}$, sowie die δ -Distribution, die Eigenfunktion des Ortsoperators \hat{Q} .

Es kann gezeigt werden, dass für jeden selbstadjungierten Operator \hat{A} in \mathcal{H} ein vollständiger Satz von Eigenvektoren in \mathcal{W}^* existiert, und damit eine vollständige orthonormale Basis. Mit dieser Erweiterung des Hilbertraums kann der Bra-Ket-Formalismus auch in kontinuierlichen Räumen angewendet werden.

Die Spektraldarstellung für den Ortsoperator hat dann die vertraute Form

$$\hat{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} x |x\rangle\langle x| dx \quad . \quad (\text{A.178})$$

Gleichung (A.178) korrespondiert direkt zum Spektraltheorem Gl. (A.173), wenn man den Projektionsoperator $|x\rangle\langle x|$ auf die nicht-normierbaren Zustände $|x\rangle$ zulässt, denn aus $\frac{d}{dx} \Theta(y-x) = \delta(y-x)$ ergibt sich $\frac{d\hat{E}(x)}{dx} = |x\rangle\langle x|$. Diese Ableitung und dieser Projektionsoperator sind nur mit Hilfe des erweiterten Hilbertraums möglich.

A.11 Singulärwertzerlegung

Die Singulärwertzerlegung (Singular Value Decomposition, SVD) einer Matrix ist ein sehr wichtiges Werkzeug der linearen Algebra, mit vielen Anwendungen, neben der Quantenmechanik z.B. auch bei der Bildverarbeitung, bei Optimierungen etc.

Die SVD dient unter anderem dazu, „wichtige“ Teile einer Matrix von „unwichtigen“ zu trennen. Sie ist mit der vertrauten Eigenwertzerlegung verwandt (s.u.). Im allgemeinen ist die SVD aber eine andere Zerlegung. Insbesondere ist sie für jede reelle oder komplexe Matrix möglich !

A.11.1 Kompakte SVD

Jede reelle oder komplexe $n \times m$ Matrix M kann in der Form

$$M = U D V^\dagger \quad (\text{A.179})$$

zerlegt werden, mit einer diagonalen Matrix D , die nur *positive reelle Zahlen* (oder Null) enthält, die sogenannten *Singulärwerte* von M . Die Matrix D hat die Dimension $N = \min(n, m)$. Außerdem gilt

$$U^\dagger U = \hat{1}, \quad V^\dagger V = \hat{1}, \quad D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & \lambda_r & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.180})$$

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_r > \lambda_{r+1} = \dots = \lambda_N = 0. \quad (\text{A.181})$$

Die Zahl r von nicht-negativen Einträgen λ heißt *Rang* der Matrix M .

• Fall $m \leq n$:
$$M = U D V^\dagger$$

• Fall $m \geq n$:
$$M = U D V^\dagger$$

A.11. Singulärwertzerlegung

- Wenn M reell ist, dann können U und V auch reell gewählt werden.
- Wenn M reell und quadratisch ist, dann sind U und V^\dagger Drehungen (Basistransformationen) und D skaliert die Richtungen.
- Diese Version der SVD, mit im allgemeinen nicht-quadratischen Matrizen U und V^\dagger , heißt auch „thin SVD“.
- Die Singulärwerte sind eindeutig.
- Die Matrizen U und V^\dagger sind aber nicht eindeutig: Bei einem nicht entarteten Singulärwert λ_j kann man die Matrix U von rechts mit einer Einheitsmatrix multiplizieren, bei der die Komponente j durch $\exp(i\varphi_j)$ ersetzt ist, und V^\dagger entsprechend von links mit $\exp(-i\varphi_j)$, ohne M zu ändern.
- Wenn zwei oder mehr Singulärwerte gleich sind, ist analog die SVD in dem entsprechenden Unterraum nicht eindeutig. Man kann in diesem Unterraum eine unitäre Transformation $\hat{\mathbb{U}} = X X^\dagger$ durchführen, d.h. U dort von rechts mit X und V^\dagger von links mit X^\dagger multiplizieren.

A.11.2 SVD als Summe von äußeren Produkten

Die Singulärwertzerlegung $M = U D V^\dagger$ kann äquivalent als

$$M_{ij} = \sum_k \lambda_k U_{ik} (V^\dagger)_{kj} = \sum_k \lambda_k u_i^{(k)} v_j^{(k)}. \quad (\text{A.182})$$

geschrieben werden. Hier sind $u_i^{(k)} = U_{ik}$ und $v_i^{(k)} = V_{ik}$, $i = 1, \dots, m$; $k = 1, \dots, N = \min(m, n)$ die Spaltenvektoren von U und V (nicht von V^\dagger). Die Eigenschaft $U^\dagger U = V^\dagger V = \mathbb{1}$ impliziert, dass sie orthonormal sind. In Vektorschreibweise lautet die SVD dann

$$M_{ij} = \sum_k \lambda_k \vec{u}^{(k)} \times \vec{v}^{(k)T} = \sum_k \begin{pmatrix} \end{pmatrix} \times (\quad) \quad (\text{A.183})$$

Dies ist eine Summe von *äußeren Produkten* der Vektoren $\vec{u}^{(k)}$ und $\vec{v}^{(k)}$, gewichtet mit λ_k .

Die Vektoren $\vec{u}^{(k)}$ und $\vec{v}^{(k)}$ heißen links- und rechts-seitige Singulärvektoren von M . Die SVD zusammen mit $V^\dagger V = \mathbb{1}$ impliziert

$$M \vec{v}^{(k)} = \lambda_k \vec{u}^{(k)} \quad \text{und} \quad M^\dagger \vec{u}^{(k)} = \lambda_k \vec{v}^{(k)}.$$

A.11.3 Zusammenhang mit der Eigenwertzerlegung

- Eine Singulärwertzerlegung existiert für jede Matrix, mit immer positiven Singulärwerten. Dagegen gibt es eine Eigenwertzerlegung nicht für jede Matrix, und Eigenwerte brauchen nicht reell oder positiv zu sein.
- Wenn M quadratisch ist und alle Eigenwerte ≥ 0 sind, dann ist die Eigenwertzerlegung $M = UDU^\dagger$ dieselbe wie die SVD.
- Aus der SVD für eine beliebige Matrix M folgt die Eigenwertzerlegung für die hermiteschen Matrizen $M^\dagger M$ und MM^\dagger :

$$M^\dagger M = (UDV^\dagger)^\dagger UDV^\dagger = VD^\dagger U^\dagger UDV^\dagger = V \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & & \\ & \lambda_2^2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} V^\dagger.$$

Analog

$$MM^\dagger = UDV^\dagger (UDV^\dagger)^\dagger = UDV^\dagger VD^\dagger U^\dagger = U \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & & \\ & \lambda_2^2 & \\ & & \ddots \end{pmatrix} U^\dagger.$$

Die diagonalisierten Formen von $M^\dagger M$ und MM^\dagger enthalten somit die Quadrate der Singulärwerte auf der Diagonalen.

A.11.4 Darstellung der SVD mit unitären Transformationsmatrizen

Wenn M nicht quadratisch ist, dann ist in der Zerlegung $M = UDV^\dagger$ entweder U oder V^\dagger nicht quadratisch. Alternativ kann man die SVD mit *unitären* quadratischen Matrizen \tilde{U} und \tilde{V} schreiben:

$$M = UDV^\dagger = \tilde{U}\tilde{D}\tilde{V}^\dagger \quad (\text{A.184})$$

Man kann diese Zerlegung als eine Basistransformation mit \tilde{V}^\dagger interpretieren, gefolgt von einer Umwichtung der Richtungen mit \tilde{D} und einer weiteren Basistransformation mit \tilde{U} . Wenn M $m \times n$ dimensional ist, dann ist \tilde{U} $m \times m$, \tilde{D} ist $m \times n$, und \tilde{V}^\dagger ist $n \times n$ dimensional.

• Fall $m \leq n$:

$$\boxed{M} = \boxed{U} \boxed{D \mid 0 \ 0 \ 0} \boxed{\begin{array}{c} V^\dagger \\ \hline (\text{Rest}) \end{array}}$$

In diesem Fall gilt $\tilde{U} = U$. Die unteren Zeilen von \tilde{V}^\dagger enthalten weitere Eigenvektoren, zusätzlich zu denen in V^\dagger . Sie tragen wegen der Nullen in \tilde{D} nicht zu M bei. Da die Eigenvektoren in \tilde{V}^\dagger orthogonal sind, ergibt die Anwendung von M auf diese neuen Eigenvektoren Null, d.h. sie gehören zum *Kern* („null space“) von M . Die Richtungen jenseits des Rangs r der Matrix, mit verschwindenden Singulärwerten $\lambda_{j>r} = 0$, gehören ebenfalls zum Kern von M . Wenn man die Wirkung von M im gesamten Vektorraum betrachtet, kann der Unterraum des Kerns (null space) ignoriert werden (s.u.).

• Fall $m \geq n$:

$$\boxed{M} = \boxed{\begin{array}{c|c} U & (\text{Rest}) \end{array}} \boxed{\begin{array}{c} D \\ \hline 0 \end{array}} \boxed{V^\dagger}$$

Jetzt ist $\tilde{V} = V$.

A.11.5 Pseudoinverse

Wir diskutieren zunächst den Fall einer quadratischen Matrix M . Formal ist die Inverse durch

$$M^{-1} = (\tilde{U} \tilde{D} \tilde{V}^\dagger)^{-1} = \tilde{V} \tilde{D}^{-1} \tilde{U}^\dagger, \quad (\text{A.185})$$

gegeben, da \tilde{U} und \tilde{V} unitär sind. Die Matrix \tilde{D} kann aber Singulärwerte $\lambda_{j>r} = 0$ enthalten. In diesen Richtungen j ergibt die Anwendung von M Null, d.h. diese Richtungen des Vektorraums sind von M nicht betroffen, und die Inverse \tilde{D}^{-1} würde unendlich große Werte enthalten.

Es ist viel besser, diesen Unterraum (Kern, null space) auch bei der Inversen wegzulassen, d.h. dort \tilde{D}^{-1} auf Null zu setzen statt auf unendlich. Die resultierende Matrix nennt man die (Moore-Penrose) Pseudoinverse.

$$\lambda_j \mapsto \frac{1}{\lambda_j}, \quad \text{aber } 0 \mapsto 0. \quad (\text{A.186})$$

In der Praxis ist es wichtig, auch schon Singulärwerte unterhalb einer gewissen Schwelle (z.B. 10^{-10}) auf Null abzubilden, um in der Pseudoinversen nicht sehr große Einträge an eigentlich unwichtigen Stellen zu erhalten.

Bei Benutzung der Pseudoinversen wird aus $M^{-1}M$ die Matrix

$$M^{-1}M = \tilde{V} \tilde{D}^{-1} \tilde{U} \tilde{U}^\dagger \tilde{D} \tilde{V}^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 0 & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & 0 \end{pmatrix} = \dots = M M^{-1} \quad (\text{A.187})$$

in welcher nur die ersten r Komponenten (oder wegen der Schwelle noch weniger) der Einheitsmatrix entsprechen, während der Rest verschwindet.

Dieselben Überlegungen kann man auch auf den Fall anwenden, dass M nicht quadratisch ist, $n > m$ oder $m > n$. Dann ist $M^{-1}M$ eine $n \times n$ Matrix, und MM^{-1} ist $m \times m$ dimensional. Sie sind beide von der Form eq. A.187.

A.11.6 Anwendungen

Der numerische Aufwand zur Berechnung der SVD ist $\mathcal{O}(\max(n, m)^3)$, ähnlich einer Matrixdiagonalisierung.

Viele Anwendungen der SVD verwenden die Zerlegung, um die Größe der Matrix M zu reduzieren („truncation“), indem kleine Singulärwerte unterhalb einer gewählten Schwelle auf Null gesetzt werden. Dadurch erhält man eine *Näherung* für M , die oft sehr gut ist, obwohl sie *sehr* viel weniger Komponenten enthält und daher mit sehr viel weniger Rechenaufwand und Speicherplatz weiterverarbeitet werden kann.

Zu den Beispielen gehören die Bildverarbeitung, Signalverarbeitung, Optimierungen, die Quanteninformationstheorie, stark korrelierte Quantensysteme, und viele andere.

A.12 Ergänzungen

Dieser Abschnitt enthält einige Beziehungen, die in den Übungen gezeigt worden sind, sowie eine zusammenfassende Darstellung der Behandlung von reinen Zuständen mit mehreren Freiheitsgraden (s.a. Kap. 9.5).

A.12.1 Kommutatoren

Ergänzend zu Kap. A.3.4:

- a) Spur $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$
- b) $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$
- c) $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = 0$

Die gleichen Beziehungen gelten für die Darstellungen der Operatoren in einer Basis, in Form von $n \times n$ Matrizen.

A.12.2 Baker-Hausdorff-Formeln

- a) $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + O(\hat{K})}$
- b) $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B}} e^{\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + O(\hat{K})}$
- c) $e^{\hat{A}} \hat{C} e^{-\hat{A}} = \hat{C} + [\hat{A}, \hat{C}] + \frac{1}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{C}]] + \frac{1}{3!}[\hat{A}, [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{C}]]] + \dots$

\hat{K} steht abkürzend für Terme mit Vielfach-Kommutatoren wie z.B. $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]]$.

A.12.3 Hellman-Feynman-Theorem

\hat{H}_λ sei ein hermitescher Operator, der von einem Parameter λ abhängt. Seine normierten Eigenzustände seien $|\psi_\lambda\rangle$, mit $\hat{H}_\lambda|\psi_\lambda\rangle = E_\lambda|\psi_\lambda\rangle$. Es gilt

$$\frac{d}{d\lambda} E_\lambda \equiv \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \langle \psi_\lambda | \left(\frac{d}{d\lambda} \hat{H}_\lambda \right) | \psi_\lambda \rangle .$$

A.12.4 Reine Zustände mit mehreren Freiheitsgraden

Reale physikalische Systeme besitzen sehr viele Freiheitsgrade. Dazu gehören in der Ortsraumbasis die drei Ortskoordinaten für jedes Teilchen, sowie z.B. Spinfreiheitsgrade.

Allgemeiner: wenn $\{|e_A\rangle\}$, $\{|e_B\rangle\}$, ... orthonormale Basisvektoren zum Freiheitsgrad A, B, \dots sind (z.B. $\{|x\rangle\}$, $\{|y\rangle\}$, ...), dann sind, wie schon in Kap. (4.4) angesprochen,

$$|e_A, e_B, \dots\rangle \equiv |e_A\rangle \otimes |e_B\rangle \dots \equiv |e_A\rangle |e_B\rangle \dots \quad (\text{A.188})$$

die Basiszustände des gesamten Hilbertraums, mit dem Skalarprodukt

$$\langle e_A, e_B, \dots | e_{A'}, e_{B'}, \dots \rangle = \langle e_A | e_{A'} \rangle \cdot \langle e_B | e_{B'} \rangle \dots = \delta_{A,A'} \delta_{B,B'} \dots, \quad (\text{A.189})$$

und ein allgemeiner reiner Zustand des Hilbertraums ist eine Linearkombination der Basisvektoren. Der Operator

$$|e_A, e_B, \dots\rangle \langle e_A, e_B, \dots|$$

ist ein Projektionsoperator auf einen Basiszustand, und die Summe über alle diese Projektionsoperatoren ergibt wie immer den Einheitsoperator im gesamten Hilbertraum:

$$\sum_A \sum_B \sum_{\dots} |e_A, e_B, \dots\rangle \langle e_A, e_B, \dots| = \hat{\mathbb{1}}. \quad (\text{A.190})$$

Ein Operator \hat{O}_A , der nur in einem der Teilräume wirkt

$$\hat{O}_A |e_A, e_B, \dots\rangle = (\hat{O}_A |e_A\rangle) \otimes |e_B\rangle \otimes \dots \quad (\text{A.191})$$

hat dann bezüglich der Basisvektoren die Matricelemente

$$\langle e_A, e_B, \dots | \hat{O}_A | e_{A'}, e_{B'}, \dots \rangle = \langle e_A | \hat{O}_A | e_{A'} \rangle \cdot \underbrace{\langle e_B | e_{B'} \rangle}_{\delta_{B,B'}} \dots \quad (\text{A.192})$$

Im allgemeinen Fall wirkt aber ein Operator, etwa der Hamiltonoperator, auf mehrere (viele) Freiheitsgrade und kann dabei z.B. verschränkte Zustände wie

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (| \text{Ort}_1, \text{Spin}_1 \rangle + | \text{Ort}_2, \text{Spin}_2 \rangle) \quad (\text{A.193})$$

erzeugen. In diesem Zustand sind Ort und Spin korreliert (verschränkt), wie z.B. beim Stern-Gerlach-Experiment.

A.13 Weitere Ergänzungen (2019)

A.13.1 Allgemeiner Zeitentwicklungsoperator, Dyson-Reihe

Dies ist eine Ergänzung zu Kap. 3.1 und Kap. 5.4.1. In Kap. 3.1 haben wir die Schrödingergleichung für den Zeitentwicklungsoperator

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) \quad (3.5)$$

für den Fall kommutierender Hamiltonoperatoren gelöst, mit dem Ergebnis

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}, \quad (3.9)$$

und bei zeitunabhängigem \hat{H} speziell $\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} (t-t_0) \hat{H}}$.

Wir behandeln jetzt den allgemeinen Fall, bei dem die Hamiltonoperatoren auch nicht-vertauschend sein dürfen. Die o.a. Schrödingergleichung (3.5), zusammen mit $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbb{1}}$, hat die formale Lösung

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathbb{1}} + \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0).$$

Hier taucht auf der rechten Seite $\hat{U}(t_1, t_0)$ auf, für das man dieselbe Gleichung wieder verwenden kann:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathbb{1}} + \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \hat{U}(t_1, t_0) + \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \hat{U}(t_2, t_0).$$

Weiteres rekursives Einsetzen ergibt die

VON NEUMANSCHER REIHE FÜR DEN ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{\mathbb{1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0), \quad \text{mit} \\ \hat{U}^{(n)}(t, t_0) &= \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n). \end{aligned} \quad (\text{A.194})$$

Die Rekursion sorgt hier für Integrationsgrenzen mit einer Zeitordnung:

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \geq t_0. \quad (\text{A.195})$$

A.13. Weitere Ergänzungen (2019)

Der Hamiltonoperator mit der kleinsten Integrationszeit t_n steht in der Reihe ganz rechts und wirkt somit zuerst.

Gleichung (A.194) ist schon das Ergebnis für den Zeitentwicklungsoperator. Im Rest von Kap. A.13.1 schreiben wir es noch auf andere leicht veränderte Arten, die häufig verwendet werden.

Man kann insbesondere die von Neumann Reihe kompakter formulieren, mit Hilfe eines nach seinem Erfinder Freeman Dyson (*1923) benannten Operators:

DYSONSCHER ZEITORDNUNGSOPERATOR

$$\mathcal{T}(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2)) := \begin{cases} \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) & \text{wenn } t_1 > t_2, \\ \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) & \text{wenn } t_2 > t_1 \end{cases} \quad (\text{A.196})$$

Die Verallgemeinerung auf Produkte vieler Operatoren ist analog: \mathcal{T} ordnet Operatoren nach der Reihenfolge ihrer Zeitargumente, mit der kleinsten Zeit rechts. In der von Neumann-Reihe (A.194) stehen die Operatoren schon in dieser Reihenfolge:

$$\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) = \mathcal{T}(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n)).$$

Wir können daher in (A.194) den Zeitordnungoperator hinzuschreiben:

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T}(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n)).$$

Man beachte, dass die Reihenfolge der Operatoren im Argument von \mathcal{T} das Ergebnis nicht ändert. $U^{(n)}$ ist deswegen von der Form

$$S^{(n)} := \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n K(t_1, t_2, \dots, t_n),$$

wobei K symmetrisch in der Reihenfolge seiner Argumente ist. Wir betrachten nun

$$I^{(n)} := \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n K(t_1, t_2, \dots, t_n),$$

bei dem *alle* Integrale von t_0 bis t gehen. Der Integrationsbereich kann in $n!$ Unterbereiche mit verschiedenen Permutationen wie $t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n$, oder $t_2 \geq t_1 \geq \dots \geq t_n$ etc. aufgeteilt werden. Wegen der Symmetrie von K ist das Ergebnis in jedem Integrationsbereich dasselbe. Es gilt deswegen $I^{(n)} = n! S^{(n)}$. Wir können daher auch $U^{(n)}$ wie $I^{(n)}$ mit lauter gleichen Integrationsintervallen schreiben, wenn wir um den Faktor $n!$ korrigieren:

$$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{n!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n \mathcal{T} \left(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) \right)$$

und erhalten mit $\hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathbb{1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0)$ eine zur von Neumann Reihe (A.194) äquivalente

KOMPAKTE FORM DES ZEITENTWICKLUNGSOPERATORS	
$\hat{U}(t, t_0) = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$	(A.197)
$\equiv \hat{\mathbb{1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(n)}(t, t_0),$	
$\hat{U}^{(n)}(t, t_0) = \frac{1}{n!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n \mathcal{T} \left(\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) \right)$	

für beliebige zeitabhängige Hamiltonoperatoren. Diese Form unterscheidet sich formal vom Ergebnis (3.9) für kommutierende $\hat{H}(\tau)$ nur durch den Zeitordnungsoperator. Zum Merken: Die Exponentialfunktion ist wie immer über ihre Potenzreihe definiert. Der Operator \mathcal{T} ordnet die dabei auftretenden Hamiltonoperatoren der Zeit nach, mit den kleinsten Zeiten ganz rechts.

Zugang über stückweise Integration

Wir können zum selben Ergebnis auch auf eine andere Art kommen, die für manche Anwendungen nützlicher ist. Wir spalten das Intervall von t_0 bis t in n kleine Teile der Länge $\Delta = (t - t_0)/n$ auf, wobei wir am Ende den Limes $n \rightarrow \infty$ betrachten. Innerhalb jedes (am Ende infinitesimal großen) Intervalls behandeln wir $\hat{H}(t)$ als konstant, d.h. $\hat{H}(t) = \hat{H}(t_j)$,

A.13. Weitere Ergänzungen (2019)

wobei t_j (z.B.) das Ende des entsprechenden Zeitintervalls ist. Der Zeitentwicklungsoperator von t_{j-1} bis t_j ist dann einfach $e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_j)}$ und der gesamte Zeitentwicklungsoperator wird zu

$$\hat{U}(t, t_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_n)} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_{n-1})} \dots e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_2)} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_1)} . \quad (\text{A.198})$$

(Die Nummerierung ist anders als zuvor; hier ist jetzt t_1 die kleinste Zeit.) Man beachte, dass (A.198) für jeden Wert von n unitär ist, während dies bei einer mit endlicher Ordnung abgebrochenen von Neumann-Reihe nicht der Fall ist.

Die Zeiten in (A.198) sind wie zuvor geordnet, mit den kleinsten Werten ganz rechts. Wir könnten daher die rechte Seite auch mit einem zusätzlichen Zeitordnungsoperator schreiben. Wir nutzen nun wieder aus, dass beim Zeitordnungsoperator die Reihenfolge der Operatoren im Argument egal ist, $\mathcal{T}(\hat{H}(t_i)\hat{H}(t_j)) = \mathcal{T}(\hat{H}(t_j)\hat{H}(t_i))$, so dass sie als kommutierend behandelt werden können. Deswegen gilt auch

$$\mathcal{T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_i)} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_j)}\right) = \mathcal{T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_j)} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\cdot\hat{H}(t_i)}\right).$$

Dies können wir für das ganze Produkt (A.198) ausnutzen und wir erhalten in der Tat wieder das Ergebnis (A.197):

$$\hat{U}(t, t_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^n \Delta\cdot\hat{H}(t_j)} = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau} . \quad (\text{A.199})$$

Wechselwirkungsbild

In Kap. 5.4.1 hatten wir das Wechselwirkungsbild eingeführt, mit

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t).$$

Der Zustandsvektor im Wechselwirkungsbild

$$|\Psi^I(t)\rangle \equiv \hat{U}_0^\dagger |\Psi^S(t)\rangle$$

gehört der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi^I(t)\rangle = \hat{H}_1^I(t) |\Psi^I(t)\rangle,$$

wobei $\hat{U}_0 \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)\hat{H}_0}$ und

$$\hat{H}_1^I(t) \equiv \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_1^S(t) \hat{U}_0. \quad (\text{A.200})$$

Man kann auch hier einen Zeitentwicklungsoperator definieren, über

$$|\Psi^I(t)\rangle = \hat{U}^I(t, t_0) |\Psi^I(0)\rangle. \quad (\text{A.201})$$

Aus der Schrödingergleichung für $|\psi^I(t)\rangle$ folgt dann direkt die Schrödingergleichung für $\hat{U}^I(t, t_0)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}^I(t, t_0) = \hat{H}_1^I(t) \hat{U}^I(t, t_0), \quad (\text{A.202})$$

direkt analog zur zu Beginn dieses Abschnitts behandelten Gl. (3.5) im Schrödingerbild.

Wir können daher die Ergebnisse (A.194) und (A.197) analog übernehmen. Wir erhalten die *Störungsreihe* oder

DYSON-REIHE FÜR DEN ZEITENTWICKLUNGSOPERATOR	
$\hat{U}^I(t, t_0) = \mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1^I(\tau) d\tau} = \hat{\mathbb{1}} + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{U}^{(I,n)}(t, t_0), \quad (\text{A.203})$	$\hat{U}^{(I,n)}(t, t_0) = \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}_1^I(t_1) \hat{H}_1^I(t_2) \dots \hat{H}_1^I(t_n),$

die genauso aussieht wie (A.197), nur mit \hat{H}_1^I statt \hat{H} . Dieses Ergebnis entspricht Gl. (5.52) und (5.54), mit den Beispielen (5.55) und (5.57) für die erste und zweite Ordnung.

Wenn man die Definition (A.200) von \hat{H}_1^I einsetzt, dann wird der Integrand in der letzten Zeile von (A.203) zu

$$e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_1)\hat{H}_0} \hat{H}_1^S(t_1) e^{-\frac{i}{\hbar}(t_1-t_2)\hat{H}_0} \hat{H}_1^S(t_2) e^{-\frac{i}{\hbar}(t_2-t_3)\hat{H}_0} \hat{H}_1^S(t_3) \dots \dots \hat{H}_1^S(t_n) e^{-\frac{i}{\hbar}(t_n-t_0)\hat{H}_0} \quad (\text{A.204})$$

und man sieht eine *Struktur mit ungestörter Zeitentwicklung*, bei der zu n Zeitpunkten der Störoperator \hat{H}_1^S wirkt.

A.13.2 Reellwertige Kombinationen der Kugelflächenfunktionen

Die in Kap. 6.5.5 besprochenen Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$ bilden zusammen eine vollständige Basis im Raum aller winkelabhängigen Funktionen. Die $Y_l^m \sim (-1)^m e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta)$ sind wegen des Faktors $e^{im\varphi}$ komplexwertig. Sie sind durch diesen Faktor Eigenfunktionen von $\hat{L}_z \triangleq \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Mittels Linearkombinationen $e^{im\varphi} \pm e^{-im\varphi}$ kann man alternativ eine reellwertige Basis $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ im Raum der winkelabhängigen Funktionen wählen:⁵

$$Y_{lm} := \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m} + (-1)^m Y_l^m) & \text{wenn } m > 0, \\ Y_l^0 & \text{wenn } m = 0, \\ \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_l^m - (-1)^m Y_l^{-m}) & \text{wenn } m < 0 \end{cases} \quad (\text{A.205})$$

Man beachte, dass die Y_{lm} keine Eigenfunktionen von \hat{L}_z mehr sind. Für ein wasserstoffähnliches Atom ohne äußeres Magnetfeld hängen die Eigenenergien nicht von m ab, und daher sind auch Linearkombinationen wie (A.205). Winkelanteile von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Wenn ein äußeres Magnetfeld vorliegt, ist dies nicht mehr der Fall.

Die Y_{lm} lassen sich leicht in den kartesischen Koordinaten $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$ und $z = r \cos \theta$ ausdrücken. *Beispiele:*

$$\underline{l = 0 \text{ (s-Orbital)}} : \quad Y_{lm} = Y_l^m = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}. \quad (\text{A.206})$$

$$\underline{l = 1 \text{ (p-Orbitale)}} : \quad \begin{aligned} Y_{1,1} &\equiv p_x = c \frac{x}{r} \\ Y_{1,-1} &\equiv p_y = c \frac{y}{r} \\ Y_{1,0} &\equiv p_z = c \frac{z}{r} \end{aligned} \quad (\text{A.207})$$

$$(\text{A.208})$$

⁵Die Namen Y_l^m , Y_{lm} und die Faktoren $(-1)^m$ werden in der Literatur nicht einheitlich verwendet.

$$\begin{array}{llll}
 Y_{2,2} & \equiv & d_{x^2-y^2} & = c' \frac{x^2-y^2}{r^2} \\
 Y_{2,1} & \equiv & d_{xz} & = 2c' \frac{xz}{r^2} \\
 \underline{l = 2 \text{ (d-Orbitale)}} : & Y_{2,-1} & \equiv & d_{yz} = 2c' \frac{yz}{r^2} \quad (\text{A.209}) \\
 & Y_{2,-2} & \equiv & d_{xy} = 2c' \frac{xy}{r^2} \\
 & Y_{2,0} & \equiv & d_{z^2} = c'/\sqrt{3} \frac{3z^2-r^2}{r^2}
 \end{array}$$

mit Normierungskonstanten $c = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$ und $c' = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}$.

Wegen $x^2 - y^2 = (x + y)(x - y)$ sieht $d_{x^2-y^2}$ genauso aus wie d_{xy} , aber mit um 45 Grad gedrehten Achsen $x + y$ und $x - y$. Die Funktionen aus den Beispielen sind in Abb. A.13.2 graphisch dargestellt.

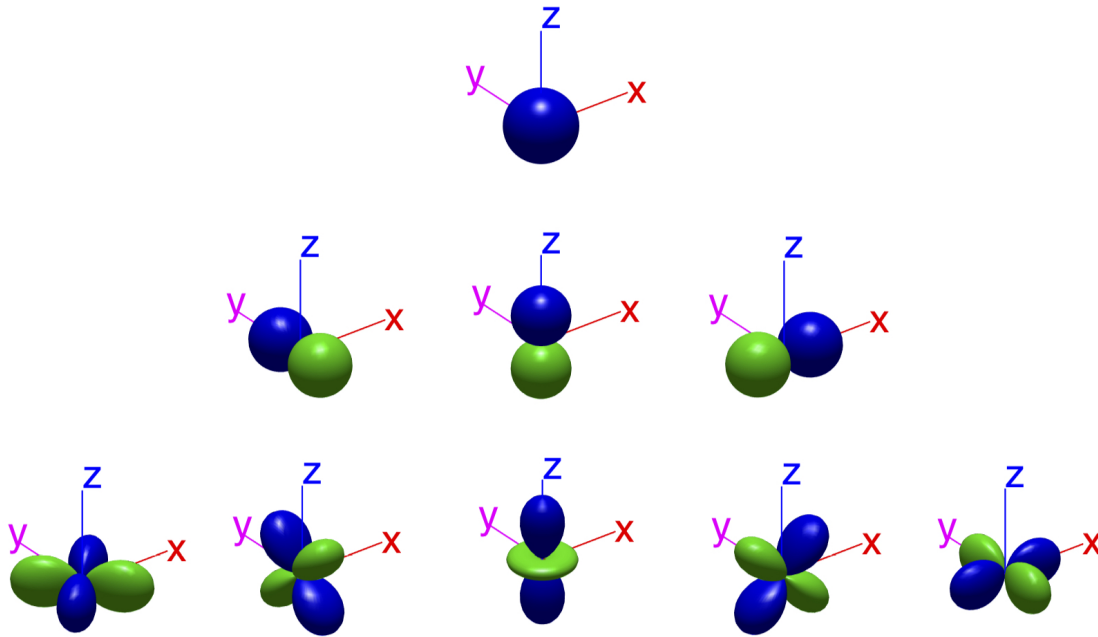


Abbildung A.8: Reelle Kugelflächenfunktionen Y_{lm} : s, p, und d Orbitale. Der Radius $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ der dargestellten Flächen ist proportional zu $|Y_{lm}|$, die Farben geben das Vorzeichen der Funktion wieder.

(Von <https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/43856-real-complex-spherical-harmonic-transform-gaunt-coefficients-and-rotations>, 23.6.2019)

A.13.3 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Zu den untersten Radialwellenfunktionen $R_{nl}(r)$ für Wasserstoff ($Z = 1$) aus Kap. 7.3.4 zeigt die Abbildung die Wahrscheinlichkeitsdichten $r^2 R^2(r)$, das Elektron beim Radius r zu finden. Man beachte die unterschiedlichen Skalen.

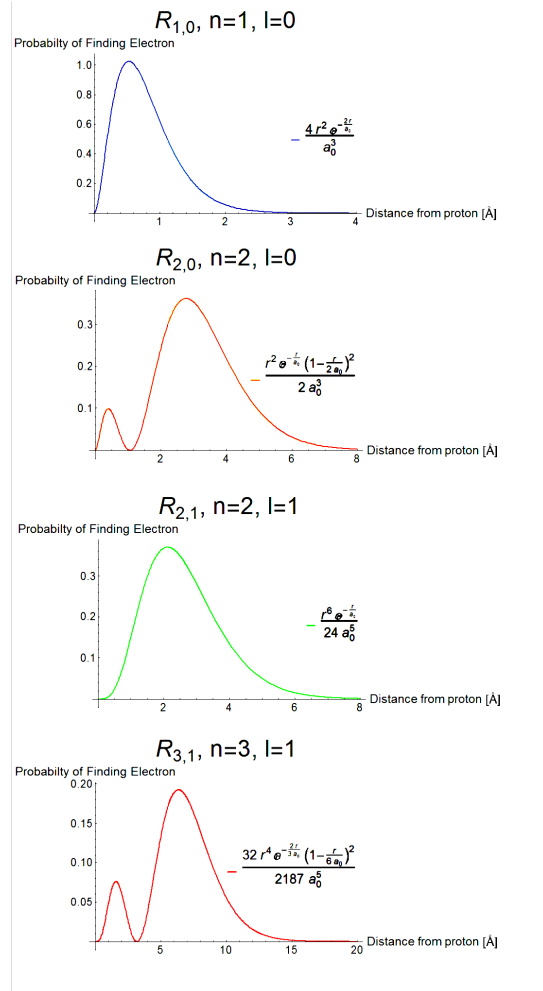


Abbildung A.9: Wahrscheinlichkeitsdichten $r^2 R^2(r)$, das Elektron im Wasserstoffatom beim Radius r zu finden.

(Von https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d7/Radial_Wave_function_Probability_for_Hydrogen_Atom.png, 23.6.2019)