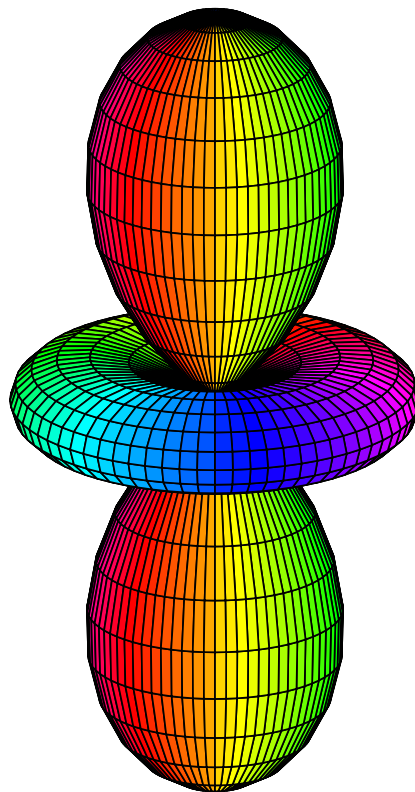


Skriptum

# QUANTENTHEORIE I

1. Auflage September 2023

von Jakob Weiß, Helmut Hörner und Tobias Schäfer  
basierend auf der Vorlesung von Prof. Andreas Grüneis, Prof. Stefan Rotter  
für das Bachelorstudium **Technische Physik**  
an der **Technischen Universität Wien**



Version 1.0

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Nicht kommerziell  
- Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz. 

## 0 Vorwort

**Vorwort zur nullten Auflage** Dieses Skriptum basiert auf den Inhalten der Lehrveranstaltung **Quantentheorie I**, welche für Studierende des Bachelorstudiums Technische Physik an der Technischen Universität Wien angeboten wird. Die Hauptthemen dieses Skriptums lassen sich in folgende Bereiche unterteilen: (i) Versagen der klassischen Physik und Anfänge der Quantentheorie, (ii) Grundlagen und formale Struktur der nichtrelativistischen Quantentheorie, (iii) Anwendungen der Quantentheorie auf fundamentale Probleme und Fragestellungen. Die letzten beiden Themengebiete sind besonders umfangreich. Das Skriptum verwendet häufig die Dirac-Notation, welche eine elegante und kompakte Schreibweise der mathematischen Ausdrücke ermöglicht. Besonders intensiv beschäftigen wir uns mit der quantentheoretischen Beschreibung des harmonischen Oszillators und des Wasserstoffatoms, wobei wir im Zuge des letzteren auf die Theorie des Drehimpulses und des Spins näher eingehen. Das Thema der Näherungsverfahren wird nur kurz angeschnitten, da eine genauere Behandlung in der Fortsetzungsvorlesung **Quantentheorie II** im Masterstudium erfolgt.

**Zur Gestaltung dieses Skriptums** Um den Lesefluss nicht zu behindern, werden in diesem Skriptum unterschiedliche Textboxen verwendet. Wir unterscheiden zwischen **Motivationsboxen**, **Vertiefungsboxen** und **Beispielboxen** der Form:

### Motivation

Soll näher auf die Motivation hinter verschiedenen Konzepten der Quantentheorie eingehen.

### Vertiefung

Soll Kontext zu verschiedenen Konzepten der Quantentheorie beziehungsweise mathematische Vertiefung bieten.

### Beispiel

Soll die genauere Ausarbeitung von konkreten Beispielen ermöglichen.

Der Inhalt der Motivations- und Vertiefungsboxen dient zu Lernunterstützung und muss nicht als zusätzlicher Teststoff betrachtet werden – die Beispielboxen dienen vor allem dazu, verschiedene Problemstellungen näher zu untersuchen. Um die Lesbarkeit in komplexen Formeln und Herleitungen zu verbessern, werden sich kürzende Terme **rot** gefärbt (z.B.  $b + a - a = b$ ). Verwenden wir  $+0$  oder  $-1$  innerhalb einer Formel färben wir jene Terme **blau** ein (z.B.  $b = a - a + b$ ).

Zudem werden wichtige Formeln, zentrale Aussagen eines Abschnittes beziehungsweise fundamentale Ergebnisse ausdrücklich hervorgehoben – der Leser sei angehalten, besonderes Augenmerk auf Formeln der folgenden Form zu legen:

$$E = mc^2 \quad (0.1)$$

Das Skriptum ist an die Vorlesung **Quantentheorie I** der Technischen Universität Wien von Prof. A. Grüneis und Prof. S. Rotter angepasst. Sinn und Zweck soll sein, das Skriptum zusätzlich beziehungsweise ergänzend zum Tafelbild und Folien zu verwenden.

**Literatur** Zusätzlich werden zum weiterführenden Lernen die folgenden Bücher empfohlen:

- *QUANTUM MECHANICS, VOL. 1* von C. Cohen-Tannoudji
- *MODERN QUANTUM MECHANICS* von J.J. Sakurai
- *PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS* von R. Shankar
- *THEORETISCHE PHYSIK 3* von M. Bartelmann

**Zum Titelblatt** Am Titelblatt ist die Kugelflächenfunktion  $Y_1^0(\vartheta, \varphi)$  dargestellt. Wir werden die Kugelflächenfunktionen als die Eigenfunktionen im sphärisch-symmetrischen Ortsraum des Drehimpulses kennenlernen. Im speziellen Falle eines Elektrons im Wasserstoffatom (welches wir ausführlich behandeln werden) nutzen wir  $Y_1^0(\vartheta, \varphi)$  um mit gewisser Wahrscheinlichkeit das Elektron um das Proton zu lokalisieren.

**Vorwort zur ersten Auflage** In dieser aktualisierten Auflage wurden zahlreiche Korrekturen basierend auf den Rückmeldungen der Studierenden vorgenommen. Außerdem wurden die Kapitel 1, 7 und 8 („Versagen der klassischen Physik“, „Spin“ und „Störungstheorie“) überarbeitet und ausgebaut. Hinzugekommen ist zudem das neue Kapitel 9 („Konzepte der Quantentheorie“), in dem weiterführende Konzepte und technische Anwendungen der Quantentheorie erläutert werden. Die Autoren sind natürlich weiterhin für alle Rückmeldungen dankbar, die helfen, das Skriptum weiter zu verbessern!

**Mitarbeit auf GitHub** Eine Online-Variante des Skriptums ist frei verfügbar unter dem Link <https://github.com/Quantentheorie-1/>. Ebenso kann auf GitHub auch das Forum unter <https://github.com/Quantentheorie-1/Skriptum/issues> genutzt werden, um Fehler zu melden oder Anregungen zur Verbesserung des Skriptums zu geben. Die Autoren arbeiten die erhaltenen Anmerkungen und Anregungen gerne in das Skriptum ein und werden entsprechende aktualisierte Versionen auf GitHub bereit stellen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>1</b>	<b>Versagen der klassischen Physik</b>	<b>1</b>
1.1	Strahlung Schwarzer Körper . . . . .	1
1.1.1	Modendichte des Schwarzen Körpers . . . . .	2
1.1.2	Mittlere Energie des Schwarze Körpers . . . . .	4
1.2	Photoelektrischer Effekt . . . . .	6
1.3	Compton-Effekt . . . . .	8
1.4	De-Broglie-Hypothese für Materiewellen . . . . .	10
1.5	Diskrete Spektrallinien . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Schrödingergleichung</b>	<b>13</b>
2.1	Motivation der Schrödingergleichung . . . . .	13
2.1.1	Korrespondenzprinzip . . . . .	15
2.1.2	Aufenthaltswahrscheinlichkeit . . . . .	16
2.1.3	Wahrscheinlichkeitsstromdichte . . . . .	17
2.1.4	Zeitunabhängige Schrödingergleichung . . . . .	18
2.1.5	Eigenschaften der Schrödingergleichung . . . . .	20
2.2	Wellenpakete . . . . .	23
2.2.1	Berechnung des Wellenpaketes in Ortsdarstellung . . . . .	24
2.2.2	Heisenberg'sche Unschärferelation . . . . .	26
2.2.3	Erwartungswerte des Wellenpakets . . . . .	28
2.3	Teilchen im Potentialtopf . . . . .	29
2.3.1	Konvexitätsrelationen . . . . .	30
2.3.2	Symmetrierelationen . . . . .	31
2.3.3	Unendlich tiefer Potentialtopf . . . . .	31
2.3.4	Endlich tiefer Potentialtopf . . . . .	33
2.4	Teilchen an der Potentialbarriere . . . . .	35
2.4.1	Teilchen an der Potentialstufe . . . . .	36
2.4.2	Transfer- und Streumatrix . . . . .	37
2.4.3	Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Streuung . . . . .	39
2.4.4	Tunneleffekt . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Formale Struktur der Quantentheorie</b>	<b>45</b>
3.1	Dirac-Notation . . . . .	45
3.1.1	Hilbertraum und Ket-Vektoren . . . . .	45
3.1.2	Dualer Raum und Bra-Vektoren . . . . .	48
3.1.3	Das Skalarprodukt . . . . .	49
3.1.4	Vollständiges Orthonormalsystem und Dimension des Hilbertraums . . . . .	50
3.1.5	Operatoren in der Braket-Schreibweise . . . . .	51
3.2	Hermiteische Operatoren, Eigenfunktionen und Eigenwerte . . . . .	52
3.2.1	Reelle Eigenwerte von hermiteschen Operatoren . . . . .	52
3.2.2	Orthogonalität der Eigenzustände von hermiteschen Operatoren . . . . .	53
3.3	Matrixdarstellung eines Operators . . . . .	55
3.3.1	Projektionen und Spektraldarstellung . . . . .	55
3.4	Distributionsraum . . . . .	57
3.4.1	Orts- und Impulseigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	57
3.4.2	Vom abstrakten Ket-Vektor zur konkreten Wellenfunktion . . . . .	58
3.4.3	Orts- und Impulseigenfunktionen in Orts- und Impulsbasis . . . . .	59
3.4.4	Kontinuierliches Spektrum und Fouriertransformation . . . . .	62

3.4.5	Allgemeine Spektraldarstellung . . . . .	64
3.4.6	Direkte Summe und Tensorprodukt von Vektorräumen . . . . .	65
3.5	Operatoralgebra . . . . .	66
3.5.1	Kommutator . . . . .	67
3.5.2	Komplementarität, kanonische Vertauschungsrelation und Unschärfeprinzip . . . . .	69
3.5.3	Kompatibilität . . . . .	71
3.6	Messungen in der Quantentheorie und Kollaps der Wellenfunktion . . . . .	73
3.6.1	Messung an einem nicht-entartetem System . . . . .	74
3.6.2	Messung an einem entarteten System . . . . .	77
3.6.3	Messung an einem kontinuierlichen System . . . . .	77
3.6.4	Kollaps der Wellenfunktion und kompatible Operatoren . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Harmonischer Oszillator</b>	<b>79</b>
4.1	Analytische Lösung . . . . .	79
4.1.1	Der klassische harmonischer Oszillator . . . . .	79
4.1.2	Lösung der Schrödingergleichung mit dem Potential des harmonischen Oszillators . . . . .	80
4.1.3	Grenzfälle des harmonischen Oszillators . . . . .	86
4.2	Algebraische Lösung . . . . .	87
4.2.1	Leiteroperatoren . . . . .	87
4.2.2	Kommutatoren der Leiteroperatoren und Besetzungszahloperator . . . . .	89
4.2.3	Wirkung von Aufsteiger und Absteiger . . . . .	91
4.2.4	Heisenberg'sche Unschärferelation . . . . .	94
4.3	Zeitentwickelte Oszillatorzustände . . . . .	96
4.3.1	Zeitabhängige Oszillator-Wellenfunktionen . . . . .	96
4.3.2	Kohärente Glauber-Zustände . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Drehimpuls</b>	<b>103</b>
5.1	Drehimpulsoperator . . . . .	103
5.1.1	Kommutatorrelationen . . . . .	106
5.1.2	Polare und axiale Vektoroperatoren . . . . .	108
5.1.3	Kommutatorrelationen mit Skalaroperatoren . . . . .	109
5.1.4	Leiteroperatoren des Drehimpulses . . . . .	110
5.2	Eigensystem des Drehimpulses . . . . .	112
5.2.1	Konstruktion eines Drehimpulsmultipletts . . . . .	112
5.2.2	Drehimpulsunschärfe . . . . .	116
5.3	Drehimpuls im Ortsraum . . . . .	119
5.3.1	Drehimpuls in sphärischen Koordinaten . . . . .	120
5.3.2	Legendre-Polynome und Kugelflächenfunktionen . . . . .	126
5.3.3	Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen . . . . .	129
5.3.4	Darstellungen der Kugelflächenfunktionen . . . . .	131
<b>6</b>	<b>Wasserstoffatom</b>	<b>133</b>
6.1	Schrödingergleichung als Zwei-Körper-Problem . . . . .	133
6.1.1	Transformation ins Schwerpunktsystem . . . . .	133
6.1.2	Separationsansatz in sphärischen Koordinaten . . . . .	137
6.1.3	Effektives Potential und Form der Wellenfunktion . . . . .	138
6.2	Lösung für Radialwellenfunktionen . . . . .	139
6.2.1	Lösung mittels Frobenius-Methode . . . . .	141
6.2.2	Lösung über die Laguerre-Differentialgleichung . . . . .	146
6.3	Energieniveaus und Notation . . . . .	149

<b>7</b>	<b>Spin</b>	<b>153</b>
7.1	Magnetisches Moment . . . . .	153
7.1.1	Energie im Magnetfeld . . . . .	155
7.2	Stern-Gerlach-Apparat . . . . .	156
7.3	Postulat des Spins . . . . .	157
7.4	Eigensystem Spin . . . . .	157
7.4.1	Spin-Operatoren und -Kommutatoren . . . . .	158
7.4.2	Matrixdarstellung und Pauli-Matrizen . . . . .	159
7.4.3	Blochkugel . . . . .	163
7.5	Gesamtdrehimpuls . . . . .	166
7.5.1	Produktbasis und gekoppelte Basis . . . . .	166
7.5.2	Zustände in der Produktbasis und gekoppelten Basis . . . . .	169
7.5.3	Clebsch-Gordan-Koeffizienten . . . . .	171
<b>8</b>	<b>Störungstheorie</b>	<b>179</b>
8.1	Lösung nullter Ordnung . . . . .	180
8.2	Lösung erster Ordnung . . . . .	181
8.3	Lösung zweiter Ordnung . . . . .	182
<b>9</b>	<b>Konzepte der Quantentheorie</b>	<b>185</b>
9.1	Reihung von Stern-Gerlach-Apparaten . . . . .	185
9.2	Axiome der Quantentheorie . . . . .	187
9.3	Der Messprozess . . . . .	188
9.3.1	Separable und verschränkte Zustände . . . . .	188
9.3.2	Schrödingers Katze und die Grenze der Quantenmechanik . . . . .	191
9.4	Bell'sche Ungleichungen und verborgene Variablen . . . . .	193
9.4.1	Verborgene Variablen und spukhafte Fernwirkung . . . . .	194
9.4.2	Bell'sche Ungleichung . . . . .	195
9.5	Technologische Anwendungen . . . . .	201
9.5.1	Zufallszahlengeneratoren . . . . .	201
9.5.2	Quantencomputer . . . . .	201
9.5.3	„No-cloning“-Theorem . . . . .	202
9.5.4	Quantenkryptographie . . . . .	206
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>209</b>
10.1	Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik . . . . .	209
10.2	Hermite'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	211
10.2.1	Ableitung der Rodrigues-Formel für Hermite-Polynome . . . . .	211
10.2.2	Rekursive Darstellung der Hermite'schen Differentialgleichung . . . . .	212
10.2.3	Symmetrie . . . . .	213
10.2.4	Orthogonalität . . . . .	213
10.2.5	Normierbarkeit . . . . .	213
10.3	Legendre'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	213
10.3.1	Legendre-Polynome . . . . .	214
10.3.2	Assoziierte Legendre-Polynome . . . . .	215
10.3.3	Orthogonalität und Normierung . . . . .	217
10.4	Laguerre'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	218
10.4.1	Rodrigues-Formel der Laguerre-Differentialgleichung . . . . .	218
10.4.2	Orthogonalität und Normierbarkeit . . . . .	219
<b>11</b>	<b>Nützliche Beziehungen</b>	<b>221</b>

# 1 Versagen der klassischen Physik

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts schien die Physik größtenteils abgeschlossen zu sein. Die damals bekannten physikalischen Gesetze konnten beinahe alle Beobachtungen erklären, und lediglich in einzelnen, wenigen Bereichen gab es noch Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie. Daher wurde MAX PLANCK 1874 durch PHILIPP VON JOLLY sogar vom Studium der theoretischen Physik mit folgender Begründung abgeraten:

„[die theoretische Physik sei] eine hochentwickelte, nahezu voll ausgereifte Wissenschaft die nunmehr, nachdem ihr durch die Entdeckung der Energie gewissermaßen die Krone aufgesetzt sei, wohl bald ihre endgültige stabile Form angenommen haben würde. Wohl gäbe es vielleicht in einem oder dem anderen Winkel noch ein Stäubchen oder ein Bläschen zu prüfen und einzuordnen, aber das System als Ganzes stehe ziemlich gesichert da, und die theoretische Physik nähere sich merklich demjenigen Grade der Vollendung, wie ihn etwa die Geometrie schon seit Jahrhunderten besitzt.“

Man nahm an, dass sich diese verbleibenden Widersprüche bald mit den bestehenden Theorien der (nunmehr so genannten) klassischen Physik bald auflösen lassen würden. Stattdessen wurde mit dem Versuch, diese scheinbaren Kleinigkeiten abzuklären, eine Revolution in der Physik ausgelöst: Die Quantentheorie wurde geboren.

## 1.1 Strahlung Schwarzer Körper

### Motivation: Das Problem mit der Schwarzkörperstrahlung

Jeder reale Körper emittiert elektromagnetische (EM)-Strahlung in Abhängigkeit von seiner Temperatur  $T$ . Das Strahlungsspektrum hängt dabei sowohl von der Temperatur des Körpers ab, als auch vom Reflexionsvermögen der Oberfläche. Ein sogenannter *Schwarzer Körper* ist nun eine idealisierter realer Körper: Es wird angenommen, dass sämtliche auftreffende EM-Strahlung vollständig absorbiert wird. Daher hängt bei einem Schwarzen Körper das Spektrum der emittierten elektromagnetischen Strahlung nur mehr von der Temperatur  $T$  ab.

Zwar existiert kein realer Schwarzer Körper, man kann ihn aber experimentell durch einen Hohlraum mit undurchlässigen, hinreichend absorbierenden Innenwänden nachbilden. Wenn dieser Hohlraum ein kleines Loch hat, dann erfährt Strahlung, die durch das Loch eindringt, im Inneren des Hohlraums so viele Reflexionen an den absorbierenden Innenwänden, dass sie praktisch nicht mehr aus dem Loch austreten kann. Erwärmt man die Wände des Hohlraums auf eine Temperatur  $T$ , dann verhält sich das Loch wie ein Schwarzer Körper mit einer Oberfläche, welche dem Hohlraum gleicht. Die Schwarzkörperstrahlung wird daher auch synonym *Hohlraumstrahlung* genannt.

Das Problem ist nun: Versucht man mit den Gesetzen der klassischen Physik das Spektrum der Hohlraumstrahlung zu berechnen, ergibt sich das Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz (1.12). Dieses stimmt zwar bei niedrigen Frequenzen gut mit den Messungen überein, nicht aber bei hohen Frequenzen. Es besagt nämlich, dass die Energiedichte quadratisch mit der Frequenz zunimmt – ein Schwarzkörper müsste also unendlich viel Energie abstrahlen! Dieses Problem ist unter dem Begriff „Ultraviolett Katastrophe“ bekannt. Ein weiteres Strahlungsgesetz der klassischen Physik ist das Wien'sche Strahlungsgesetz (1.20), das mit den Methoden der statistischen Physik begründet wurde. Es kann zwar das Spektrum bei hohen Frequenzen befriedigend abbilden, versagt jedoch völlig bei niedrigen Frequenzen.



MAX PLANCK versuchte diese Strahlungsgesetze zu vereinigen. Es wollte ihm allerdings erst gelingen, als er im Dezember 1900 in einem „Akt der Verzweiflung“ die Hypothese aufstellte, dass Licht nur in diskreten Energiepaketen, sogenannten „Quanten“  $E = h\nu = \hbar\omega$  abgegeben wird. Dies war die Geburtsstunde der Quantenphysik. Die Naturkonstante  $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34}$  Js wird heute als das „Plancksche Wirkungsquantum“ bezeichnet, während wir  $\hbar = h/2\pi$  das „reduzierte Plancksche Wirkungsquantum“ nennen.

Die spektrale Energiedichte eines Schwarzen Körpers kann folgendermaßen definiert werden:

$$\varepsilon(\omega)d\omega = \langle E(\omega) \rangle n(\omega)d\omega \quad (1.1)$$

Dabei ist  $\langle E(\omega) \rangle$  die mittlere Energie der Schwingungsmoden des Strahlungsfeldes im Schwarzen Körper und  $n(\omega)$  die Modendichte als eine Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ .

### 1.1.1 Modendichte des Schwarzen Körpers

In einem abgeschlossenen Hohlraum können sich nur bestimmte Schwingungsmoden ausbilden. Die Modendichte  $n(\omega)$  beschreibt dabei die absolute Anzahl der Moden  $N(\omega)$  pro Volumen  $V$  in einem infinitesimalen Frequenzintervall  $d\omega$ :

$$n(\omega) = \frac{\text{Zahl der Moden}}{\text{Volumen} \cdot \text{Frequenzintervall}} = \frac{1}{V} \frac{dN(\omega)}{d\omega} \quad (1.2)$$

Im Folgenden soll die Modendichte abgeleitet werden: Man betrachtet dazu ein würfelförmiges Volumen  $V = L^3$  mit Kantenlänge  $L$ , in welchem sich ein stehendes elektromagnetisches Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  ausbildet. Der Oberfläche des Würfels soll perfekt leitend sein; sprich, das elektromagnetische Feld weist keine zur Oberfläche parallele Komponente auf. Lösen der Maxwell-Gleichungen innerhalb des Volumens liefert ein mögliches Feld der Form:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} E_x(\mathbf{r}) \\ E_y(\mathbf{r}) \\ E_z(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{x0} \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \\ E_{y0} \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \\ E_{z0} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Betrachten wir den Fall, dass  $x = L$  gilt; nach unseren Randbedingungen müssen die zur Würfeloberfläche parallelen Komponenten des Feldes  $\mathbf{E}(x = L, y, z)$  verschwinden, sprich es muss  $E_y = E_z = 0$  gelten. Demnach muss konsequenterweise der Term  $E_{x0} \sin(k_x x)$  verschwinden, was nur gilt, wenn  $E_{x0} \sin(n_x \pi x / L)$  mit  $n_i \in \mathbb{N}^+$ . Dies führt uns zu einer Quantisierung der entsprechenden Wellenzahl  $k_x = n_x \pi / L$ . Dasselbe gilt auch in  $y$ -Richtung und  $z$ -Richtung, sodass wir allgemein schreiben können:

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L}, \quad k_z = n_z \frac{\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^+ \quad (1.4)$$

Es können in der würfelförmigen Box daher nur jene Wellen  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  realisiert werden, deren Wellenvektor  $\mathbf{k}$  über die ganzzahligen Koeffizienten  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  definiert ist:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \stackrel{(1.4)}{=} \frac{\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^+ \quad (1.5)$$

Der Betrag dieses Wellenvektors kann daher ebenso über die Koeffizienten  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  ausgedrückt werden:

$$|\mathbf{k}| \stackrel{(1.5)}{=} \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

Jedem möglichen  $\mathbf{k}$ -Vektor („Zustand“) kann so ein Punkt in einem dreidimensionalen Raum mit den Achsen  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  (dem sogenannten  $\mathbf{k}$ -Raum) zugeordnet werden – zwei benachbarte

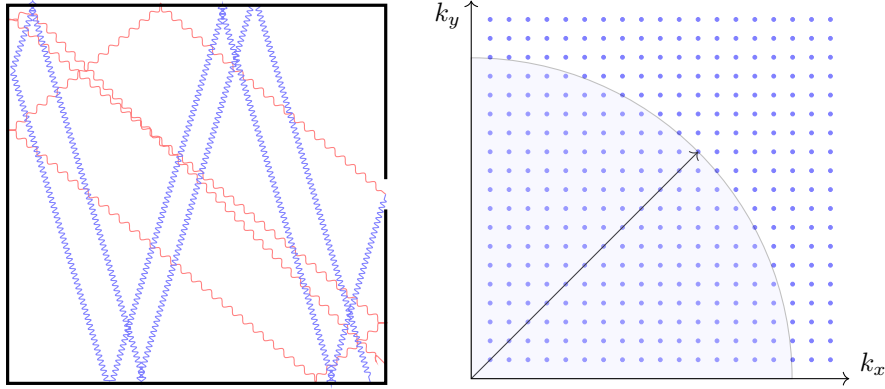
Werte von  $k_x$  haben wegen (1.4) immer den konstanten Abstand  $\Delta k_x = \pi/L$ . Dasselbe gilt auch für  $\Delta k_y$  und  $\Delta k_z$ :

$$\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = \frac{\pi}{L} \quad (1.6)$$

Wir wollen nun wissen, wie viele mögliche  $\mathbf{k}$ -Vektoren es gibt, deren Betrag  $|\mathbf{k}|$  kleiner ist, als eine gegebene Wellenzahl  $k_0$ . Dazu ordnen wir zunächst jedem Zustand  $\mathbf{k}(n_x, n_y, n_z)$ , den wir bisher nur als Punkt im  $k$ -Raum repräsentiert haben, nunmehr ein würfelförmiges Volumen  $V_{\mathbf{k}}$  zu. Da alle Punkte konstante Abstände haben, hat jeder Punkt dasselbe zugeordnete Volumen:

$$V_{\mathbf{k}} = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \stackrel{(1.6)}{=} \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \quad (1.7)$$

Um festzustellen, wie viele Zustände  $N(k_0)$  es gibt, welche die Bedingung  $|\mathbf{k}| < k_0$  erfüllen, überprüfen wir, wie oft das Volumen  $V_{\mathbf{k}}$  in das Volumen einer Kugel mit dem Radius  $k_0$  passt.



**Abb. 1:** (links) Strahlung bildet im Schwarzen Körper ein stehendes Wellenfeld aus, in welchem nur die Existenz bestimmter Wellenvektoren möglich ist. (rechts) Mögliche Zustände im Wellenvektorraum werden durch Punkte repräsentiert. In einer Kugel mit endlichem Radius  $k$  sind daher nur endlich viele Wellenzahlen erlaubt.

Dabei sei zu beachten, dass:

- $k_x, k_y$  und  $k_z$  nur positive Werte annehmen können. Wir betrachten daher nicht das ganze Kugelvolumen  $V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi k_0^3$ , sondern den positiven Oktanten mit  $V_{\text{okt}} = \frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi k_0^3$
- wegen der zwei möglichen Polarisationsrichtungen des elektromagnetischen Feldes  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  allen möglichen  $k_x, k_y$  und  $k_z$  *zwei* Zustände zugeordnet werden können. Das äußert sich in einem zusätzlichen Faktor 2.

Wir finden daher für die Anzahl der realisierbaren Zustände mit der Randbedingung  $|\mathbf{k}| < k_0$ :

$$N(k_0) = 2 \frac{V_{\text{okt}}}{V_{\mathbf{k}}} = 2 \frac{\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi k_0^3}{(\pi/L)^3} = \frac{\pi}{3} k_0^3 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

Da wir die Zahl der Moden aber nicht als Funktion der Wellenzahl  $k_0$ , sondern als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega = k_0 c$  darstellen wollen, substituieren wir im obigen Ausdruck  $k_0 = \omega/c$ , und erhalten:

$$N(\omega) = \frac{\pi}{3} \frac{\omega^3}{c^3} \frac{L^3}{\pi^3} = \frac{L^3}{3\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3} = \frac{V}{3\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3} \quad (1.8)$$

Aus (1.8) kann jetzt mithilfe (1.2) die Modendichte abgeleitet werden. Man erhält somit:

$$n(\omega) \stackrel{(1.2)}{=} \frac{1}{V} \frac{d}{d\omega} N(\omega) \stackrel{(1.8)}{=} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.9)$$

### 1.1.2 Mittlere Energie des Schwarze Körpers

#### Vertiefung: Klassische mittlere Energie des Schwarzen Körpers

Die mittlere frequenzabhängige Energie  $\langle E \rangle$  gemäß den Gesetzen der klassischen Physik kann über die Besetzungswahrscheinlichkeit berechnet werden. Wir verwenden die *Boltzmann-Verteilung*  $P(E) = e^{-\beta E}$  mit dem Boltzmann-Faktor  $\beta^{-1} = k_B T$ . Kann die Energie kontinuierlich verändert werden, wird die Mittelwertbildung über eine Integration durchgeführt – wir berechnen  $\langle E \rangle$  als das erste Moment von  $E$  nach folgender Relation:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE E \cdot P(E)}{\int_0^\infty dE P(E)} = \frac{\int_0^\infty dE E \cdot e^{-\beta E}}{\int_0^\infty dE e^{-\beta E}} \quad (1.10)$$

Das Integral im Nenner des Bruchs ist die Normierung und kann mittels trivialer Integration gelöst werden:

$$N = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} = -\frac{1}{\beta} [e^{-\beta E}]_{E=0}^\infty = -\frac{1}{\beta} (0 - 1) = \frac{1}{\beta}$$

Für die Auswertung des Integrals im Zähler kann entweder partiell integriert werden, oder man wendet den Feynman-Trick an, bei welchem durch geschicktes Differenzieren Integrationen vereinfacht werden können:

$$\bar{E} = \int_0^\infty dE E \cdot e^{-\beta E} = - \int_0^\infty dE \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta^2}$$

Man erhält im klassischen Fall für den Erwartungswert der Energie  $\langle E \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{\beta^2} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (1.11)$$

Pro Freiheitsgrad steht einer Schwingungsmode eine Energie von  $k_B T/2$  zur Verfügung, durch die zwei Moden der Polarisierung ergibt sich somit  $k_B T$  für die mittlere Energie. Die spektrale Energiedichte im klassischen Fall ist demnach gegeben als:

$$\varepsilon(\omega) \stackrel{(1.1)}{=} \langle E(\omega) \rangle n(\omega) \stackrel{(1.11)}{=} k_B T n(\omega) \stackrel{(1.9)}{=} \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.12)$$

Dies entspricht dem Rayleigh-Jean'schen Strahlungsgesetz. Es besagt, dass die Energiedichte  $\varepsilon$  quadratisch mit der Frequenz  $\omega$  zunimmt. Ein Schwarzkörper müsste also unendlich viel Energie abstrahlen! Man spricht daher von der Ultraviolett katastrophe.

MAX PLANCK traf nun die folgenschwere Annahme, dass wir es bei elektromagnetischer Strahlung nicht mit kontinuierlichen, sondern mit *diskreten* Energiewerten zu tun haben:

$$E_n = \hbar \omega n \quad (1.13)$$

Daher muss bei der Erwartungswertbildung  $\langle E \rangle$  das Integral durch eine Summe ersetzt werden.  $\langle E \rangle$  ist so gegeben durch:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^\infty E_n \cdot P(E_n)}{\sum_{n=0}^\infty P(E_n)} = \frac{\hbar \omega \sum_{n=0}^\infty n \cdot e^{-\beta \hbar \omega n}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\beta \hbar \omega n}} \quad (1.14)$$

Die Summe im Nenner des Bruchs ist erneut eine Normierung. Sie kann mit der geometrischen Summenformel bestimmt werden, da die Exponentialfunktion in allen Fällen kleiner als Eins ist. Im Folgenden substituieren wir  $x = e^{-\beta \hbar \omega}$ :

$$N_{\text{dis}} = \sum_{n=0}^\infty e^{-\beta \hbar \omega n} = \sum_{n=0}^\infty (e^{-\beta \hbar \omega})^n \stackrel{\text{subst}}{=} \sum_{n=0}^\infty x^n = \frac{1}{1-x} \quad (1.15)$$

Für den Zähler in (1.14) kann ein ähnlicher Trick wie in der Auswertung der mittleren Energie  $\bar{E}$  im Fall kontinuierlicher Energien verwendet werden:

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{dis}} &= \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta \hbar \omega n} = \sum_{n=0}^{\infty} n \left( e^{-\beta \hbar \omega} \right)^n \stackrel{\text{subst}}{=} \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \sum_{n=0}^{\infty} x n x^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x \frac{d}{dx} x^n = \\ &= x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n \stackrel{(1.15)}{=} x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = x (1-x)^{-2} = \frac{x}{(1-x)^2}\end{aligned}\quad (1.16)$$

Insgesamt ergibt die Mittelwertbildung für diskrete Energiewerte also:

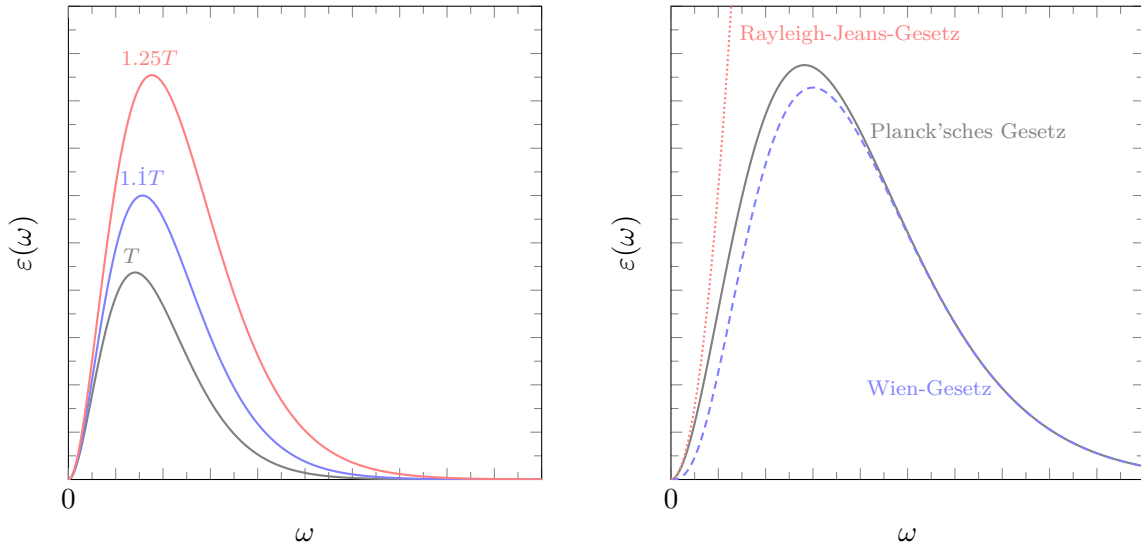
$$\langle E \rangle = \hbar \omega \frac{\bar{E}_{\text{dis}}}{N_{\text{dis}}} = \hbar \omega \frac{x/(1-x)^2}{1/(1-x)} = \hbar \omega \frac{x(1-x)}{(1-x)^2} = \frac{\hbar \omega}{1/x - 1} \stackrel{\text{subst}}{=} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.17)$$

Daraus folgt die schlussendlich für die spektrale Energiedichte  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) \stackrel{(1.1)}{=} \langle E(\omega) \rangle n(\omega) \stackrel{(1.17)}{=} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} n(\omega) \stackrel{(1.9)}{=} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Dieses Ergebnis ist nichts anderes als das berühmte *Planck'sche Strahlungsgesetz*:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.18)$$



**Abb. 2:** (links) Das Planck'sche Strahlungsgesetz als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  bei unterschiedlichen Temperaturen. (rechts) Das Planck'sche Strahlungsgesetz mitsamt der Näherungen bei kleinen und großen Energien.

Es können nun Näherungen für die Grenzfälle  $\omega \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow \infty$  untersucht werden. Betrachtet man nur kleine Frequenzen  $\omega \rightarrow 0$ , kommt man mit der Näherung  $e^{\beta \hbar \omega} \approx 1 + \beta \hbar \omega$  wieder zum klassischen *Rayleigh-Jeans'schen Strahlungsgesetz* (1.12):

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) \stackrel{(1.18)}{=} \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[ \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{1 + \beta \hbar \omega + \mathcal{O}(\omega^2) - 1} \approx \frac{\omega^2}{\beta \pi^2 c^3} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (1.19)$$

Bildet man den Limes für große Frequenzen, dann gilt in guter Näherung  $e^{\beta \hbar \omega} - 1 \approx e^{\beta \hbar \omega}$ , und man erhält das *Wien'sche Strahlungsgesetz*:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon(\omega) \stackrel{(1.18)}{=} \lim_{\omega \rightarrow \infty} \left[ \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] \approx \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta \hbar \omega} \quad (1.20)$$

Aus der Ableitung nach  $\omega$  folgt aus dem Wien'schen Strahlungsgesetz (1.20) auch das *Wien'sche Verschiebungsgesetz*. Dieses besagt, dass die Frequenz  $\omega_{\max}$ , bei der ein Schwarzer Körper mit Temperatur  $T$  seine intensivste Strahlung abgibt, direkt proportional zur Temperatur  $T$  ist:

$$0 = \frac{d}{d\omega} (\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}) = 3\omega^2 e^{-\beta\hbar\omega} - \hbar\omega^3 \beta e^{-\beta\hbar\omega} = \omega^2 (3 - \hbar\omega\beta) e^{-\beta\hbar\omega}$$

Der Wert  $\omega = \omega_{\max}$ , an welchem der letzte Klammerausdruck verschwindet, entspricht dem Intensitätsmaximum. Sowohl  $\hbar$  als auch  $k_B$  sind konstante Größen, wodurch das Wien'sche Verschiebungsgesetz vereinfacht als folgende Gleichung angeschrieben werden kann:

$$\frac{\omega_{\max}}{T} = \text{const.} \quad (1.21)$$

Wir konnten somit zeigen, dass das nach WILHELM WIEN benannte Verschiebungsgesetz direkt aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz folgt.

## 1.2 Photoelektrischer Effekt

### Motivation: Der photoelektrische Effekt

Bestrahlt man eine in Bezug auf ihre Umgebung negativ aufgeladene, isolierte Metallplatte mit Licht von hinreichend hoher Frequenz (z.B. UV-Licht), dann lösen sich Elektronen aus der Metallplatte. Nach den Gesetzen der klassischen Physik ist die Energie einer Lichtwelle durch ihre Intensität gegeben. Daher wäre zu erwarten, dass die kinetische Energie der aus der Platte gelösten Elektronen (und somit im nicht-relativistischen Grenzfall auch ihre Geschwindigkeit) proportional mit der Lichtintensität zunimmt.

Wie der Physiker PHILIP LENARD 1902 feststellte, ist dies aber nicht der Fall. Die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen hängt nicht von der Intensität, sondern von der *Frequenz* des einfallenden Lichts ab! Strahlt man z.B. monochromatisches Licht auf die Metallplatte, haben alle austretenden Elektronen dieselbe Geschwindigkeit. Erhöht man die Intensität, nimmt zwar die *Anzahl* der Elektronen zu, die *Geschwindigkeit* jedes Elektrons bleibt aber unverändert.

Im Jahre 1905 gelang es ALBERT EINSTEIN, diesen Effekt mit Hilfe der Lichtquantenhypothese zu erklären. Dazu stellt man sich das einfallende Licht aus einzelnen „Lichtquanten“ (Photonen) zusammengesetzt vor. Bei monochromatischem Licht hat jedes Photon dieselbe Energie  $E_\gamma = \hbar\omega$ , und kann daher nur diese Energie an das herausgeschlagene Elektron übertragen. Daher haben alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeit. Bei einem monochromatischen Lichtstrahl höherer Intensität treffen mehr Photonen pro Zeiteinheit auf die Metallplatte. Daher treten zwar mehr Elektronen aus, aber jedes Elektron hat immer noch dieselbe Geschwindigkeit.

Im Jahr 1921 erhielt ALBERT EINSTEIN für diese Lichtquantenhypothese den Nobelpreis, allerdings gegen den Widerstand zahlreicher Kollegen. So hat ironischerweise ausgerechnet auch der antisemitische Physiker PHILIPP LENARD, dessen Experimente ja erst den Anstoß zur Lichtquantenhypothese gaben, vergeblich gegen die Vergabe des Nobelpreises an Einstein protestiert.

Die Energiedichte  $\omega_{\text{EM}}$  elektromagnetischer Strahlung ist in der klassischen elektromagnetischen Theorie gegeben durch die elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$ , die elektrische Flussdichte  $\mathbf{D}$  sowie die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$  und die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$ . Mit der elektrischen und der magnetischen Feldkonstanten  $\varepsilon_0$  und  $\mu_0$  können wir die Flussdichten über ihre jeweiligen Feldstärken

ausdrücken. Wir finden somit eine Beziehung für  $\omega_{\text{EM}}$ , welche vom Quadrat der Feldstärken, also den *Intensitäten*, abhängig ist:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{EM}} &= \frac{1}{2}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}) = \left| \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}, \mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \right. \\ &= \frac{1}{2} \left( \varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 \mu_0} \mathbf{B}^2 \right) = \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \mathbf{E}^2 + \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \mathbf{B}^2 \right) = \left| \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} = c^2 \right. \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} (\mathbf{E}^2 + c^2 \mathbf{B}^2)\end{aligned}\quad (1.22)$$

Der elektromagnetischen Strahlung wird nach Einsteins quantenmechanischer Deutung Teilchencharakter zugeschrieben, man bezeichnet die „Elementarladungen“ des Feldes als *Photonen*. Diese tragen gemäß der heuristischen Annahme von Planck bei der Ableitung seines Strahlungsgesetzes folgende Energie  $E_\gamma$ :

$$E_\gamma = \hbar \omega \quad (1.23)$$

Die Energie von Lichtstrahlung (beziehungsweise elektromagnetischer Strahlung im Allgemeinen) kann nur ganzzahlige Vielfache der Energie eines Photons annehmen. Die Energie eines Photons ist aber ausschließlich durch die Frequenz des Photons bestimmt und völlig unabhängig von der Intensität des Lichtstrahls. Die *Anzahl* der Photonen bestimmt somit die Amplitude des Lichts und ist demnach für die Intensität der Strahlung verantwortlich.

Welchen Impuls hat nun ein einzelnes Photon? Gemäß der speziellen Relativitätstheorie gilt für ein bewegtes Teilchen mit einer Ruhemasse  $m_0$ :

$$p^2 c^2 = E^2 - m_0^2 c^4 \quad (1.24)$$

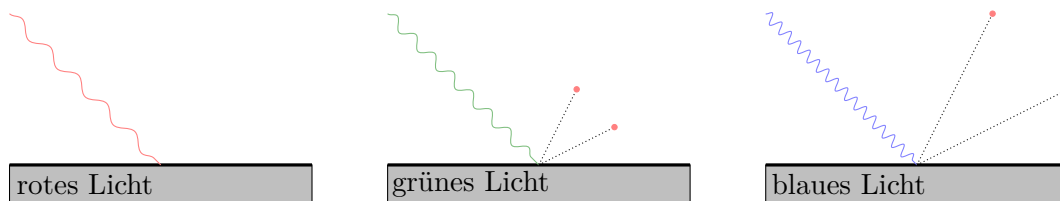
Ein Photon hat eine verschwindende Ruhemasse  $m_0 = m_\gamma = 0$ ; die relativistische Energiebeziehung (1.24) reduziert sich daher auf  $E^2 = p_\gamma^2 c^2$ . Dementsprechend kann auch der Impuls eines Photons durch das Ziehen der Wurzel berechnet werden als:

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} \stackrel{(1.23)}{=} \frac{\hbar \omega}{c} = \hbar |\mathbf{k}| = \frac{h}{\lambda} \quad (1.25)$$

Für den vektoriellen Impuls  $\mathbf{p}_\gamma$  eines einzelnen Photons gilt entsprechend:

$$\mathbf{p}_\gamma = \hbar \mathbf{k} \quad (1.26)$$

Trifft nun ein Photon auf ein gebundenes Elektron, kann es im Falle ausreichender Energie  $E_\gamma$  das Elektron aus dem Potential herauslösen.



**Abb. 3:** Photonen treffen auf eine Oberfläche auf und lösen abhängig von der Frequenz Elektronen aus dieser.  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen dieser ist direkt von der Lichtfrequenz abhängig.

Dabei muss die Photonenenergie  $E_\gamma = \hbar \omega$  die Austrittsarbeit  $W$  (also die Bindungsenergie des Elektrons) überschreiten, die Restenergie wird in Bewegungsenergie  $E_{\text{kin}}$  des nunmehr freien Elektrons umgewandelt:

$$E_{\text{kin}} = E_\gamma - W = \hbar \omega - W \quad (1.27)$$

Wird die Intensität des Lichts und somit die Anzahl der Photonen erhöht, kommt es zwar zur vermehrten Emission von Elektronen, die kinetische Energie (und somit der Geschwindigkeit) der Elektronen hängt aber ausschließlich von der Frequenz des Lichts ab! Falls  $E_\gamma = \hbar\omega < W$ , verlassen generell keine Elektronen die Metallplatte, auch nicht bei Steigerung der Bestrahlungsdauer und -intensität.

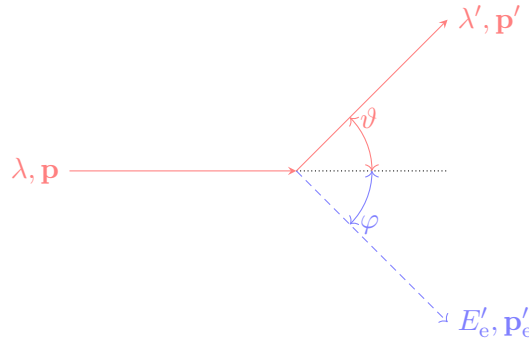
### 1.3 Compton-Effekt

#### Motivation: Der Compton-Effekt

Der amerikanische Physiker ARTHUR HOLLY COMPTON entdeckte 1922 folgendes Phänomen: Bestrahlt man ein beliebiges Material mit Röntgenstrahlen, dann erfährt die gestreute Strahlung eine Frequenzverschiebung hin zu kleineren Frequenzen (d.h. größeren Wellenlängen). Diese Verschiebung ist umso stärker, je größer der Streuwinkel ist, und nahezu unabhängig vom Material.

COMPTON konnte diesen Effekt mit dem Photonenmodell als elastischen Stoß zwischen einem Photon der Energie  $E_\gamma = \hbar\omega$  und dem Impuls  $\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}$  und einem schwach gebundenen Elektron des Streumaterials erklären. Er erhielt für seine – heute Compton-Effekt genannte – Entdeckung 1927 den Nobelpreis.

Der *Compton-Effekt* ist die elastische Streuung von Photonen an (nahezu) freien Elektronen, welche zur Rotverschiebung ( $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda > 0$ ) des gestreuten Lichts führt. Das Photon wird charakterisiert durch initiale und finale Wellenlängen ( $\lambda$  und  $\lambda'$ ), sowie durch einen initialen und finalen Impuls ( $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p}'$ ). Das Elektron mit Masse  $m_e$  soll vor der Wechselwirkung in Ruhe sein ( $E_e = m_e c^2$  und  $p_e = 0$ ). In Abbildung 4 ist die Streugeometrie skizziert.



**Abb. 4:** Der Compton-Effekt als die Streuung eines Photons an einem Elektron.

Die Beschreibung erfolgt im Sinne der speziellen Relativitätstheorie. Die Gesamtenergie des Elektrons vor dem Streuvorgang  $E_e$  und nach dem Streuvorgang  $E'_e$  ist daher gegeben durch:

$$E_e = m_e c^2 \quad \text{und} \quad E'_e = \sqrt{p_e'^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (1.28)$$

Es gilt während des Streuprozesses sowohl Energie- als auch Impulserhaltung. Die Energieerhaltung kann angeschrieben werden als:

$$E_\gamma + E_e = E'_\gamma + E'_e \quad (1.29)$$

Mit (1.23) können wir die Photonenenergien über ihre respektiven Frequenzen  $\omega$  und  $\omega'$  ausdrücken, während für die Elektronen die Größen aus (1.28) verwendet werden. Simples Umformen der Energieerhaltung (1.29) führt uns auf:

$$\hbar(\omega - \omega') + m_e c^2 = \sqrt{p_e'^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (1.30)$$



Um den Wurzel Ausdruck zu eliminieren werden beide Seiten quadriert. Mittels der Relation  $\omega = c|\mathbf{k}| = ck$  kann (1.30) nun wie folgt angegeben werden:

$$\begin{aligned} [c\hbar(k - k') + m_e c^2]^2 &= p_e'^2 c^2 + m_e^2 c^4 \implies \\ \hbar^2(k - k')^2 + m_e^2 c^2 + 2\hbar m_e c(k - k') &= p_e'^2 + m_e^2 c^2 \end{aligned} \quad (1.31)$$

Auch der Impuls ist erhalten, was wir in einer vektoriellen Beziehung wiedergeben können:

$$\mathbf{p}_\gamma + \mathbf{p}_e = \mathbf{p}_\gamma' + \mathbf{p}_e' \quad (1.32)$$

Das Elektron ist vor dem Streuvorgang in Ruhe, weswegen  $\mathbf{p}_e = 0$  gilt. Setzen wir dies in die Impulserhaltung (1.32) ein, folgt somit vereinfacht  $\mathbf{p}_\gamma = \mathbf{p}_\gamma' + \mathbf{p}_e'$ , wobei für den Photonenimpuls (1.26) gilt. Formen wir nach dem Impuls des gestreuten Elektrons  $\mathbf{p}_e'$  um, erhalten wir die Beziehung  $\mathbf{p}_e' = \mathbf{p}_\gamma - \mathbf{p}_\gamma' = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ . Damit folgt für Impulsbetrag  $p_e'^2 = |\mathbf{p}_e'|^2$ :

$$p_e'^2 = \mathbf{p}_e' \cdot \mathbf{p}_e' = \hbar^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}' - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') = \hbar^2(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\vartheta)) \quad (1.33)$$

Der Winkel  $\vartheta$  ist dabei der Streuwinkel des Photons gemäß Abbildung 4. Ausdruck (1.33) für das skalare  $p_e'^2$  kann nun in die Energieerhaltungsgleichung (1.31) eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} \hbar^2(k - k')^2 + m_e^2 c^2 + 2\hbar m_e c(k - k') &= \hbar^2(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\vartheta)) + m_e^2 c^2 \implies \\ \hbar(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\vartheta)) + 2m_e c(k - k') &= \hbar(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\vartheta)) \implies \\ -2\hbar k k' + 2m_e c(k - k') &= -2\hbar k k' \cos(\vartheta) \implies \\ m_e c(k - k') &= \hbar k k' - \hbar k k' \cos(\vartheta) \implies \\ m_e c(k - k') &= \hbar k k' (1 - \cos(\vartheta)) \end{aligned}$$

Eine trigonometrische Beziehung für den Kosinus-Term ist  $1 - \cos(\vartheta) = 2 \sin^2(\vartheta/2)$ ; wenden wir zudem die Beziehung  $k = \omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda$  an, kann man explizit auf die Wellenlängenänderung  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  schließen:

$$1 - \cos(\vartheta) = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = \frac{m_e c}{\hbar} \frac{k - k'}{kk'} = \frac{m_e c}{\hbar} \left(\frac{1}{k'} - \frac{1}{k}\right) = \frac{m_e c}{\hbar 2\pi} (\lambda' - \lambda) = \frac{m_e c}{h} \Delta\lambda$$

Insgesamt ändert sich also bei der Streuung von Photonen an Elektronen deren Wellenlänge in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\vartheta$  um:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = 2\lambda_c \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

Wir nennen  $\lambda_c = 2.4262 \times 10^{-11} \text{ m}$  die *Compton-Wellenlänge* des Elektrons; sprich, die Wellenlänge eines Photons mit einer Energie äquivalent zur Ruheenergie eines Elektrons. Insgesamt finden wir somit für die Wellenlängenverschiebung eines gestreuten Photons im Rahmen des Compton-Effekts:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_c \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \quad (1.34)$$

Es muss  $\Delta\lambda > 0$  gelten: Wäre  $\Delta\lambda < 0$  der Fall, würde die Wellenlänge nach der Streuung kleiner werden, was einer Energieerhöhung und somit einer Verletzung der Energieerhaltung entspräche. Der Energieverlust des Photons nach der Streuung geht in die Bewegungsenergie des Elektrons über.

Nach (1.34) ist die Frequenzverschiebung und somit auch der Energieübertrag auf das Elektron am größten, wenn das Photon am Elektron reflektiert wird und es zur Rückwärtsstreuung kommt ( $\vartheta = \pi$ ), und am kleinsten, wenn das Photon keine Winkeländerung erfährt, quasi Vorwärtsstreuung erfährt ( $\vartheta = 0$ ).





Wir können also einem Teilchen mit dem Impuls  $p = mv$  ( $p \equiv |\mathbf{p}|$  und  $v \equiv |\mathbf{v}|$ ) eine de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  zuzuordnen (wobei  $k \equiv |\mathbf{k}| = p/\hbar$ ):

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (1.41)$$

Ausgehend von den klassischen Newton'schen Beziehungen  $E = mv^2/2$  und  $p = mv$  ist es auch leicht, über die de-Broglie-Gleichungen eine Beziehung zwischen der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Wellenzahl  $k$  herzustellen:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \stackrel{(1.40)}{=} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \stackrel{!}{=} \hbar\omega$$

Dividiert man beide Seiten von der oberen Gleichung durch  $\hbar$ , erhält man die *Dispersionsrelation*  $\omega(\mathbf{k})$  für freie Materiewellen:

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (1.42)$$

Aus (1.42) kann die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{Ph}}$  sowie auch die Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{G}}$  abgeleitet werden:

$$v_{\text{Ph}} = \frac{\omega(\mathbf{k})}{k} \stackrel{(1.42)}{=} \frac{\hbar k}{2m} \quad \text{und} \quad v_{\text{G}} = \frac{\partial}{\partial k} \omega(\mathbf{k}) \stackrel{(1.42)}{=} \frac{\hbar k}{m} \quad (1.43)$$

Eine freie Materiewelle zeigt also eine quadratische Dispersionsrelation ( $E \propto k^2$ ) im Gegensatz zur linearen Dispersionsrelation der Photonen ( $E_{\gamma} \propto k$ ).

## 1.5 Diskrete Spektrallinien

### Motivation: Spektrallinien des Wasserstoffatoms

Wird ein Wasserstoffatom angeregt, emittiert es Licht nicht in einem kontinuierlichen Spektrum, sondern in einem Linienspektrum, bei dem nur ganz bestimmte Frequenzen vorkommen. Im umgekehrten Fall der Absorption werden ebenfalls nur diskrete Absorptionslinien an den gleichen Stellen im Spektrum beobachtet. Dieser Effekt ist mit der klassischen Physik nicht erklärbar. Trotzdem konnte bereits im Jahr 1888 der schwedische Physiker JOHANNES RYDBERG empirisch die folgende Formel aufstellen, die heute Rydberg-Formel genannt wird und das Wasserstoff-Linienspektrum sehr genau beschreibt:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

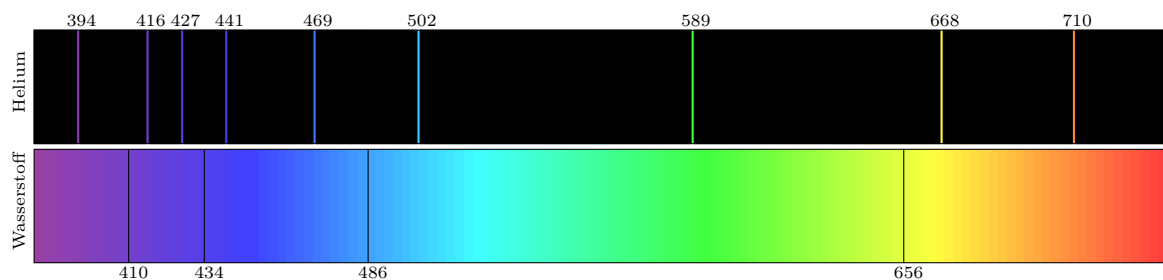
Die spektroskopische Größe  $R_{\text{H}} = 1.096\,775\,83 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  wird *Rydberg-Konstante* für Wasserstoff genannt, die Parameter  $n_1$  und  $n_2$  sind zwei ganze Zahlen größer Null, mit  $n_2 > n_1$ . Experimentell konnten bestimmte Serien von Spektrallinien gefunden werden, welche sich jeweils durch ihr  $n_1$  unterscheiden:  $n_1 = 1$  (Lyman-Serie),  $n_1 = 2$  (Balmer-Serie),  $n_1 = 3$  (Paschen-Serie), usw.

Erst mit Hilfe der Quantenphysik konnte die *Rydberg-Formel* begründet und hergeleitet werden. Man versteht heute, dass die Parameter  $n_1$  und  $n_2$  mögliche Werte der Hauptquantenzahl  $n$  repräsentieren, welche die quantisierten Energieniveaus des Elektrons in der Hülle des Wasserstoffatoms beschreibt. Die Spektrallinien entstehen also durch die diskreten „erlaubten“ Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus. Im Rahmen der Quantenphysik kann man die Rydberg-Formel wie folgt anschreiben:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\text{Ry}}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.44)$$

$R_y = 13.605\,693\,\text{eV}$  ist die Rydberg-Konstante in Energie-Einheiten. Die genaue Herleitung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms (und somit der Rydberg-Formel) erfolgt in einem späteren Kapitel dieses Skriptums.

In Abbildung 5 ist sowohl das Emissionsspektrum von Helium He, als auch das Absorptionsspektrum von H gezeigt. Das Emissionsspektrum entsteht, wenn einem Helium-Gas Energie zugeführt wird und es zu Anregungen kommt – eine sukzessive Abregung führt zur Emission von Photonen in bestimmten Frequenz nach (1.44), was sich in den diskreten Spektrallinien äußert. Dieser spektrale „Fingerabdruck“ ermöglicht die Identifikation von Elementen innerhalb eines Gases. Falls weißes Licht durch ein Gas gestrahlt wird, kommt es bei bestimmten Wellenlängen zur Anregung der Gasatome; Photonen jener Energie werden demnach absorbiert und treten nach dem Durchtreten des Gases nicht mehr im initialen Strahl auf.



**Abb. 5:** (oben) Das Emissionsspektrum von Helium; die Spektrallinien sind als Wellenlängen in nm angegeben. (unten) Das Absorptionsspektrum von Wasserstoff.

## 2 Schrödingergleichung

### Bedeutung der Schrödingergleichung

Wenn Teilchen und Materie nach der Hypothese von DE BROGLIE auch Welleneigenschaften besitzen, stellt sich die Frage, welche Wellengleichung diese Materiewellen beschreibt. Die Antwort gab ERWIN SCHRÖDINGER als er im Jahr 1926 die heute nach ihm benannte *Schrödingergleichung* (2.8) formulierte, die die grundlegende Gleichung der nicht-relativistischen Quantenmechanik darstellt. Die Schrödingergleichung erwies sich als so erfolgreich, unter anderem bei der Beschreibung des Wasserstoffatoms, dass ERWIN SCHRÖDINGER bereits im Jahr 1933 den Nobelpreis für seine Arbeit erhielt.

Ganz im Gegensatz zur klassischen Mechanik, in welcher der Zustand eines Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt durch die Positionen  $\mathbf{r}_i(t)$  und Impulse  $\mathbf{p}_i(t)$  aller Teilchen beschrieben werden kann, wird der Zustand eines quantenmechanischen Systems durch eine sogenannte *Wellenfunktion*  $\psi(\mathbf{r}, t)$  repräsentiert. Dabei ist die Schrödingergleichung die Differentialgleichung, mit der man die zeitliche Evolution dieser Wellenfunktion (und somit des quantenmechanischen Systems) bestimmen kann.

### 2.1 Motivation der Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung kann nicht direkt aus der klassischen Physik gefolgert werden. Ausgehend von der Idee der Materiewelle und der Quantisierung der Energie in Form von „Energiepaketen“  $E = \hbar\omega$ , kann man sie aber zumindest „motivieren“, wie wir im Folgenden demonstrieren wollen.

Wir betrachten ein sich bewegendes Masseteilchen (der Einfachheit halber vorerst nur in einer Dimension), und gehen dabei von DE BROGLIE'S Idee der Materiewelle im freien Raum aus. In anderen Worten, wir postulieren, dass sich das bewegte Masseteilchen durch eine Wellengleichung beschreiben lässt. Die allgemeine Lösung einer eindimensionalen Wellengleichung ist eine Superposition von ebenen Wellen der Form:

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.1)$$

Bilden wir die zweite Ortsableitung jener Wellenfunktion (2.1), erhalten wir:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = -k^2 C e^{i(kx - \omega t)} = -k^2 \psi(x, t) \quad (2.2)$$

Gemäß DE BROGLIE gilt für den Impuls von Materiewellen  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  nach (1.40) und somit  $p^2 = \hbar^2 k^2$  (mit  $|\mathbf{p}|^2 \equiv p^2$  und  $|\mathbf{k}|^2 \equiv k^2$ ). Daraus folgt  $k^2 = p^2/\hbar^2$ , was wir in (2.2) einsetzen können:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x, t)$$

Die kinetische Energie eines bewegten Teilchens lässt sich (im nicht-relativistischen Fall) darstellen als  $E_{\text{kin}} = mv^2/2 = m^2 v^2/(2m) = p^2/(2m)$ . Dies lässt sich umformen zu  $p^2 = 2mE_{\text{kin}}$ . Eingesetzt in die obere Gleichung, bekommt man folgende Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) &= -\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}}(x, t) \psi(x, t) \implies \\ E_{\text{kin}}(x, t) \psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Für die Gesamtenergie gilt hingegen  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ . Die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  stellen wir vorerst über ein zeitunabhängiges Energiepotential  $V(x)$  dar, woraus folgt:  $E = E_{\text{kin}}(x, t) + V(x)$ ,

beziehungsweise  $E_{\text{kin}}(x, t) = E - V(x)$ . Setzen wir wiederum in (2.3) ein, erhalten wir eine Differentialgleichung für die Gesamtenergie  $E$ :

$$\begin{aligned} [E - V(x)] \psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \implies \\ E\psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x)\psi(x, t) = \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Damit haben wir auch schon beinahe die (eindimensionale) Schrödingergleichung! Aber doch nur beinahe, denn es gibt zwar eine (zweite) Ableitung nach dem Ort, aber noch keine Zeitableitung. Zudem benötigen wir noch einen Ausdruck für die Gesamtenergie  $E$ . Hier kommt uns noch einmal DE BROGLIE zu Hilfe. Betrachten wir die Zeitableitung der Wellenfunktion (2.1):

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -i\omega C e^{i(kx - \omega t)} = -i\omega \psi(x, t) \quad (2.5)$$

Gemäß (1.35) postuliert DE BROGLIE für Materiewellen aber  $E = \hbar\omega$ , beziehungsweise  $\omega = E/\hbar$ . Damit können wir (2.5) umschreiben zu:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{i}{\hbar} E \psi(x, t) \implies E\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) \quad (2.6)$$

Setzen wir diese Erkenntnis nun in (2.4) ein, erhalten wir schließlich die fertige (eindimensionale) Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t) \quad (2.7)$$

Geht man von einer Dimension zum  $\mathbb{R}^3$  über, muss die zweite räumliche Ableitung durch den Laplace-Operator  $\Delta$  ersetzt werden. In kartesischen Koordinaten ist  $\Delta$  einfach definiert als:

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

Fasst man all die oberen Punkte zusammen, erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die Schrödingergleichung eines Teilchens:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.8)$$

Der kinetische und potentielle Energieterm auf der linken Seite in (2.8) führen zu einem Ausdruck, welcher der klassischen Hamiltonfunktion  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  entspricht. Diese Ähnlichkeit wird im Anhang 10.1 näher diskutiert werden.

Für ein freies Teilchen, sprich, für ein verschwindendes Potential ( $V(\mathbf{r}) = 0$ ), gilt im dreidimensionalen Raum ein vereinfachter Ausdruck:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

Für ein System bestehend aus  $N$  miteinander wechselwirkenden Teilchen in einem Potential  $V_1(\mathbf{r}_i)$  muss die Wechselwirkungskraft  $V_2(\mathbf{r}_{\text{rel}})$  zwischen den einzelnen Teilchen in Relation zueinander ( $\mathbf{r}_{\text{rel}} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ) ebenso miteinbezogen werden:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_1(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.10)$$

Betrachtet man lediglich ein System aus  $N$  Teilchen, welche nicht miteinander wechselwirken sollen, vereinfacht sich die Schrödingergleichung (2.10) wieder zu:

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_1(\mathbf{r}_i) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (2.11)$$

### 2.1.1 Korrespondenzprinzip

#### Motivation: Darstellung klassischer Messgrößen in der Quantenmechanik

In der klassischen Mechanik werden messbare Systemeigenschaften  $A$ , genannt *Observablen*, als eine Funktion des Phasenraums, also als Funktion aller (verallgemeinerten) Koordinaten  $q_i$  und Impulse  $p_i$  beschrieben:  $A(t) = A(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, t)$ .

Wie wir aber gesehen haben, wird ein quantenmechanisches System nicht durch die Koordinaten und Impulse aller Teilchen beschrieben, sondern durch eine Wellenfunktion. Wir brauchen also für jede klassische Observable  $A(t)$  anstelle einer Funktion, die  $q_i$  und  $p_i$  als Funktionsargumente hat, nunmehr einen mathematischen Formalismus, der es ermöglicht für eine gegebene Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  gesuchte physikalischen Observablen zu berechnen. Dies wird mit Hilfe von Operatoren auf Hilbert-Räumen erreicht, wobei bestimmte klassische Observablen durch die mit ihnen korrespondierenden quantenmechanischen Operatoren ersetzt werden.

Tatsächlich stellt sich heraus, dass es für jede klassische Observable  $A(t)$  einen äquivalenten Operator  $\hat{A}$  gibt, den man auf die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  wirken lassen kann:  $A(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, t) \leftrightarrow \hat{A}\psi(\mathbf{r}, t)$ . Dies nennt man das *Korrespondenzprinzip*. Die Eigenschaften solcher Operatoren werden in späteren Kapitel genauer diskutiert werden.

Obwohl wir Operatoren erst später rigoros definiert werden sollen, wollen wir an dieser Stelle einige wichtige Operatoren kurz vorstellen, welche die Darstellung zukünftiger Gleichungen vereinfachen.

Für die Energie  $E$  gilt die in (2.6) bereits hergeleitete Korrespondenz-Identität:

$$E \leftrightarrow \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.12)$$

Lassen wir  $\hat{E}$  auf eine Wellenfunktion wirken, erhalten wir die entsprechende Energie. Sehen wir uns als nächstes an, was der Operator  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  liefert (der in zweiter Ordnung in der Schrödingergleichung auftritt), wenn er direkt auf  $\psi(x, t)$  wirkt:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (C e^{i(kx - \omega t)}) = \hbar k (C e^{i(kx - \omega t)}) = \hbar k \psi(x, t)$$

Gemäß DE BROGLIE gilt aber  $p = \hbar k$ , wodurch  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  mit dem Impulsoperator assoziiert wird:

$$p \leftrightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.13)$$

Für den Impulsoperator im dreidimensionalen Raum  $\mathbb{R}^3$  finden wir analog:

$$\mathbf{p} \leftrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (2.14)$$

Im Anbetracht der dreidimensionalen Schrödingergleichung (2.8) finden wir für den quadratischen Impulsoperator  $\hat{\mathbf{p}}^2$  den folgenden Zusammenhang:

$$\mathbf{p}^2 \leftrightarrow \hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2 \Delta \quad (2.15)$$

Betrachten wir jetzt noch einmal die Schrödingergleichung (2.8). Wie wir in (2.12) festgehalten haben, liefert die rechte, zeitabhängige Seite die Gesamtenergie  $E$ . Aber dann muss natürlich die linke Seite von (2.8) ebenfalls die Gesamtenergie liefern! Somit ist der folgende Ausdruck ebenfalls ein Energieoperator, welchen wir fortan als den *Hamiltonoperator*  $\hat{H}$  bezeichnen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Für ein Teilchen mit Masse  $m$  in einem beliebigen Potential  $V(\mathbf{r})$  kann  $\hat{H}$  mit Hilfe von (2.14) angeschrieben werden als:

$$E \leftrightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \stackrel{(2.15)}{=} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.17)$$

Auf diese Art und Weise lässt sich die Schrödingergleichung aus (2.8) kompakt anschreiben als:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.18)$$

### 2.1.2 Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , welche über den Ausdruck  $\rho(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$  beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  in einem infinitesimal kleinen Volumsbereich  $d\mathbf{r}$  aufhält, kann aus der Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  wie folgt berechnet werden:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.19)$$

Man sieht, dass aus experimentell ermittelten Werten von  $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \rho$  die zugrunde liegende Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  nie vollständig rekonstruiert werden kann, da das Betragsquadrat sämtliche Phaseninformationen eliminiert: Eine Wellenfunktion  $\tilde{\psi} = \psi e^{i\varphi}$  mit reeller Phase  $\varphi$  liefert genau dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wie  $\psi$ . Konjugiert man (2.19) komplex, erhält man die Beziehung:

$$\rho^* = (\psi(\mathbf{r}, t)^*\psi(\mathbf{r}, t))^* = \psi(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)^* = \psi(\mathbf{r}, t)^*\psi(\mathbf{r}, t) = \rho$$

Dies muss natürlich so sein, denn die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  ist eine reelle Zahl. Im eindimensionalen Fall ist die Wahrscheinlichkeit  $w(t)$ , dass sich ein Teilchen zum Zeitpunkt  $t$  in einem bestimmten Bereich zwischen  $x = a$  und  $x = b$  befindet, gegeben durch:

$$w(t) = \int_a^b dx \rho(x, t) = \int_a^b dx |\psi(x, t)|^2 \quad (2.20)$$

Da sich das betrachtete Teilchen (im eindimensionalen Fall) mit absoluter Sicherheit zu jedem Zeitpunkt irgendwo zwischen  $x = -\infty$  und  $x = +\infty$  befindet, muss im Sinne einer Wahrscheinlichkeitsinterpretation die Integration von  $\rho(x, t)$  von  $x = -\infty$  bis  $x = +\infty$  genau 1 ergeben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = 1 \quad (2.21)$$

Im dreidimensionalen Fall muss analog die Integration über den gesamten Raum  $V$  wieder genau 1 ergeben:

$$\int_V dV \rho(\mathbf{r}, t) = \int_V dV |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (2.22)$$

Es ist zu beachten, dass sich diese Normierung *nicht* automatisch aus der Schrödingergleichung ergibt. Vielmehr muss die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  in einem eigenen Rechenschritt mit einer entsprechenden Konstante versehen werden, um die Normierungsbedingungen (2.21) beziehungsweise (2.22) zu erfüllen.

Damit eine Normierung der Wellenfunktion mit einer passenden Konstanten überhaupt möglich ist, müssen alle gültigen Wellenfunktionen zu den sogenannten *quadratintegrablen Funktionen* gehören, d.h. folgende Bedingung erfüllen:

$$\int_V dV |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 < \infty \quad (2.23)$$

Dass  $w(t)$  als eine Wahrscheinlichkeit angesehen werden kann, motivieren wir mit zwei Annahmen:  $w(t)$  ist reell und positiv definit ( $w(t) \geq 0$ ). Die erste Bedingung folgt aus  $\rho^* = \rho$ :

$$w^* = \int_a^b dx \rho^* = \int_a^b dx \rho = w$$

Dadurch, dass  $w^* = w$  ist, muss  $w$  reell sein. Zusammen mit dem Postulat der positiv definiten Metrik, ist  $w(t)$  konform mit der Interpretation als eine Wahrscheinlichkeit.

### Beispiel: Berechnung einer Wahrscheinlichkeitsdichte

Man gehe von einer Wellenfunktion  $\psi$  aus, welche sich aus der Superposition von zwei separaten Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zusammensetzt. Es gilt:

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte kann nun durch das Betragsquadrat gebildet werden:

$$\begin{aligned} |\psi|^2 &= \psi^* \psi = (a^* \psi_1^* + b^* \psi_2^*)(a\psi_1 + b\psi_2) = |a|^2 |\psi_1|^2 + |b|^2 |\psi_2|^2 + a^* \psi_1^* b \psi_2 + b^* \psi_2^* a \psi_1 = \\ &= |a|^2 |\psi_1|^2 + |b|^2 |\psi_2|^2 + 2\text{Re}(a\psi_1 b^* \psi_2^*) \end{aligned}$$

Neben den zu erwartenden Termen, welche die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der jeweiligen Wellenfunktion  $\psi_1$  und  $\psi_2$  beschreiben, erhält man einen weiteren Ausdruck, welcher als *Interferenzterm* bezeichnet wird. Dieser ist verantwortlich für spezielle Phänomene der Quantenmechanik, beispielsweise erklärt er das Interferenzmuster beim Doppelspaltexperiment. Die Form des Interferenzterms soll anhand zweier komplexer Zahlen  $\alpha = a\psi_1$  und  $\beta = b\psi_2$  verstanden werden:

$$\alpha^* \beta + \alpha \beta^* = (\alpha \beta^*)^* + \alpha \beta^* = \text{Re}(\alpha \beta^*) - i\text{Im}(\alpha \beta^*) + \text{Re}(\alpha \beta^*) + i\text{Im}(\alpha \beta^*) = 2\text{Re}(\alpha \beta^*)$$

Eine andere Rechenmöglichkeit für die komplexen Zahlen wäre:

$$\begin{aligned} \alpha^* \beta + \alpha \beta^* &= [\text{Re}(\alpha) - i\text{Im}(\alpha)][\text{Re}(\beta) + i\text{Im}(\beta)] + [\text{Re}(\alpha) + i\text{Im}(\alpha)][\text{Re}(\beta) - i\text{Im}(\beta)] = \\ &= 2\text{Re}(\alpha)\text{Re}(\beta) + 2\text{Im}(\alpha)\text{Im}(\beta) = 2[\text{Re}(\alpha\beta) + \text{Im}(\alpha\beta)] \end{aligned}$$

### 2.1.3 Wahrscheinlichkeitsstromdichte

#### Motivation: Wahrscheinlichkeit als Erhaltungsgröße

Wie wir bereits festgestellt haben, muss die Wahrscheinlichkeit, ein beobachtetes Teilchen irgendwo im gesamten Raum anzutreffen, stets Eins sein. Streng genommen ist dies eine Beschränkung der Schrödinger'schen Quantenmechanik. In der Hochenergiephysik können Teilchen sehr wohl erzeugt oder vernichtet werden – ein Aspekt, welcher in der Quantenfeldtheorie (QFT) berücksichtigt wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann zu einem Zeitpunkt  $t_1$  in einem Raumbereich zwar höher sein als in einem anderen Raumbereich, und zu einem späteren Zeitpunkt  $t_2$  kann es sich umgekehrt verhalten. Aber die Gesamtwahrscheinlichkeit über den gesamten Raum beträgt immer Eins, weswegen die Gesamtwahrscheinlichkeit eine Erhaltungsgröße ist!



Der gesamte Raum gleicht daher in gewisser Weise einem Behälter, in dem die Wahrscheinlichkeitsdichte zwar von einer Stelle zu einer anderen „strömen“ kann, aber es wird nie zusätzliche Wahrscheinlichkeit „erzeugt oder vernichtet“. Es muss daher eine Kontinuitätsgleichung geben, und eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte definierbar sein.

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte haben wir bereits zuvor die folgende Größe definiert:  $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ .  $\rho$  ist dabei eine positiv definite Größe. Leitet man diese nach der Zeit ab, kann man die Definition der Schrödingergleichung (2.18) für ein freies Teilchen verwenden und einsetzen. Wir müssen zusätzlich beachten, dass der Hamiltonoperator (hier vereinfacht durch das Fehlen eines Potentialterms) sich bei einer komplexen Konjugation nicht ändert und so  $\hat{H} = \hat{H}^*$  gilt. Wir erhalten also für die zeitliche Ableitung von  $\rho$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi = \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \left( \psi^* \cdot \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* \cdot \psi \right) = \\
 &= \frac{\hbar}{2im} (\Delta \psi^* \cdot \psi - \psi^* \cdot \Delta \psi) = \\
 &= \frac{\hbar}{2im} (\nabla(\nabla \psi^* \cdot \psi) + \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla(\psi^* \cdot \nabla \psi) - \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi) = \\
 &= \frac{\hbar}{2im} \nabla(\nabla \psi^* \cdot \psi - \psi^* \cdot \nabla \psi) = \\
 &= -\nabla \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi^* \cdot \psi) = \\
 &= -\nabla \operatorname{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right)
 \end{aligned}$$

Im Falle eines vorhandenen Potentialterms  $V(\mathbf{r})$ , müssen wir zwingend annehmen, dass dieser reell sein ist (da ansonsten  $\hat{H} \neq \hat{H}^*$ )! Wir definieren die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \operatorname{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi^* \cdot \psi) \quad (2.24)$$

$\rho$  und  $\mathbf{j}$  erfüllen die Kontinuitätsgleichung – die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte hat die räumliche Änderung der Stromdichte zur Folge:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.25)$$

Aus (2.25) folgt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten bleibt. Um dies zu zeigen, wenden wir den Satz von Gauß an (mit der Flächennormale  $\mathbf{n}$ ):

$$-\int_V dV \nabla \cdot \mathbf{j} = -\oint_{\partial V} dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = 0$$

Ist  $\psi(\mathbf{r}, t)$  eine quadratintegrable Funktion, kann sie normiert werden, sodass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rand des Systems verschwindet. Daraus folgt die Normerhaltung bei reellen Potentialen.

### 2.1.4 Zeitunabhängige Schrödingergleichung

In diesem Kapitel zeigen wir, dass man die Schrödingergleichung lösen kann, indem man die Wellenfunktion in einen raum- und einen zeitabhängigen Anteil separiert, und wie die nur ortsabhängige Lösung mit der sogenannten *zeitunabhängigen Schrödingergleichung* zusammenhängt.

Die Schrödingergleichung (2.8) und die resultierende Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  sind offenbar zeit- und ortsabhängig:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)$$

Solange das Potential  $V(\mathbf{r})$ , nur vom Ort abhängt, können wir einen Ansatz wählen, bei dem die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  in einen raum- und einen zeitabhängigen Teil faktorisiert ist:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) \quad (2.26)$$

Setzen wir nun den Ansatz (2.26) für diese speziellen Lösungen in die Schrödingergleichung (2.8) ein, gelingt uns durch Umformen eine Trennung der Orts- und Zeitvariablen:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta (\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)) + V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \chi(t) \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) &= i\hbar \tilde{\psi}(\mathbf{r}) \frac{d\chi(t)}{dt} \quad | \div \tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\tilde{\psi}(\mathbf{r})} \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) &= i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die linke Seite von (2.27) hängt nur von  $\mathbf{r}$  ab, die rechte Seite nur von  $t$ . Damit die Gleichung für alle  $\mathbf{r}$  und  $t$  erfüllt ist, müssen sowohl die linke als auch die rechte Seite einer Konstanten entsprechen. Wir nennen diese Konstante in weiser Voraussicht  $E$ , und betrachten zunächst die rechte Seite von Gleichung (2.27), welche zuvor mit  $\chi(t)$  multipliziert wird:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi(t) = E\chi(t) \quad (2.28)$$

Ein Vergleich mit (2.12) zeigt: Da  $\hat{E} = i\hbar \frac{d}{dt}$  der Energieoperator ist, handelt es sich bei der Konstanten  $E$  offenbar um die Gesamtenergie. Eine Lösung für  $\chi(t)$  kann leicht gefunden werden:

$$\frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)} = -i \frac{E}{\hbar} \implies \int \frac{d\chi(t)}{\chi(t)} = -i \frac{E}{\hbar} \int dt \implies \chi(t) = N e^{-iEt/\hbar}$$

Die Konstante  $N$  wählen wir mit  $N = 1$ , weil wir aufgrund des Ansatzes  $\psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)$  die gesamte Normierung in  $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$  verlagern können. Es gilt  $E = \hbar\omega$  beziehungsweise  $\omega = E/\hbar$ , wodurch wir die Lösung für  $\chi(t)$  anschreiben können als:

$$\chi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} = e^{-i\omega_n t} \quad (2.29)$$

Aufgrund der mathematischen Form von  $\chi_n(t)$  entspricht der zeitabhängige Anteil der Lösung einem *Phasenfaktor*. Der Index  $n$  soll andeuten, dass es – wie wir noch sehen werden – im Allgemeinen viele (oft unendlich viele) Lösungen der Schrödingergleichung mit unterschiedlichen Energien  $E_n$  gibt. Betrachten wir noch die linke, ausschließlich ortsabhängige, Seite von Gleichung (2.27) und setzen sie erneut gleich der konstanten Energie  $E$ . Nach multiplizieren mit  $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$  gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = E\tilde{\psi}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Gleichung (2.30) ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung. Wir können diese mithilfe des Hamiltonoperators (2.17) kompakt anschreiben als:

$$\hat{H}\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) = E_n\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

Wieder verwenden wir den Index  $n$ , um anzudeuten, dass es mehrere Lösungen mit unterschiedlichen Energien geben kann. Bei der zeitunabhängigen Schrödingergleichung handelt es sich im

Allgemeinen um eine lineare, elliptische, partielle Differentialgleichung, deren Lösung die Aufgabe der folgenden Kapitel sein wird.

Wir haben also gezeigt, dass man – ein zeitunabhängiges Potential  $V(\mathbf{r})$  vorausgesetzt – spezielle Lösungen der Schrödingergleichung in einen ortsabhängigen Teil  $\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})$  und einen zeitabhängigen Teil  $\chi_n(t)$  faktorisieren kann, so dass gilt:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\chi_n(t) \stackrel{(2.29)}{=} \tilde{\psi}_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t} \quad (2.32)$$

Der Index  $n$  charakterisiert dabei verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Energien  $E_n$ . Betrachtet man jede einzelne dieser speziellen Lösungen genauer, stellt man fest, dass die ihnen entsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeitunabhängig (stationär) ist:

$$\rho = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}\tilde{\psi}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = |\tilde{\psi}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.33)$$

Man spricht dementsprechend von *stationären Lösungen* der Schrödingergleichung, die durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.31) bestimmt werden können und die jeweils einer wohldefinierten Energie  $E_n$  zugehörig sind.

**Superposition von Zuständen** Wann ist es aber nicht ausreichend, nur die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2.31) zu lösen? Da die Schrödingergleichung eine lineare Differentialgleichung ist (das heißt,  $\psi$  kommt nur in erster Potenz vor), ist das Superpositionsprinzip anwendbar: Beliebige Linearkombinationen von Lösungen sind wieder eine Lösung. Wir können demnach an Lösungen interessiert sein, die eine Superposition von mehreren stationären Lösungen darstellen, wie beispielsweise:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N(\psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t)) = N(\tilde{\psi}_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t}) \quad (2.34)$$

Die Konstante  $N$  ist dabei eine Normierungskonstante, die so zu wählen ist, dass die Normierungsbedingung (2.22) erfüllt ist. Berechnet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  für  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , dann sieht man, dass diese *nicht* mehr zeitunabhängig ist:

$$\begin{aligned} \rho &= \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= |N|^2 \left( \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r})e^{i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r})e^{i\omega_2 t} \right) \left( \tilde{\psi}_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t} \right) \\ &= |N|^2 \left( |\tilde{\psi}_1(\mathbf{r})|^2 + |\tilde{\psi}_2(\mathbf{r})|^2 + \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + \tilde{\psi}_1(\mathbf{r})\tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r})e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , die keiner wohldefinierten Energie  $E_n$  zugeordnet werden kann, ist keine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und ihre Zeitentwicklung ergibt sich durch Superposition von mehreren stationären Lösungen (mit zeitabhängigen Phasenfaktoren) oder durch direkte Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

### 2.1.5 Eigenschaften der Schrödingergleichung

Eine exakte Lösung der Schrödingergleichung ist nur für sehr wenige Systeme möglich. Mithilfe einer gründlichen mathematischen Klassifizierung der Schrödingergleichung, lassen sich dennoch hilfreiche Erkenntnisse über mögliche Lösungen ableiten. Eigenschaften der Schrödingergleichung sind:

- **Sturm-Liouville Problem:** Die eindimensionale, zeitunabhängige Schrödingergleichung kann als ein Sturm-Liouville Eigenwertproblem verstanden werden. Daraus folgt, dass wir reelle, geordnete Eigenwerte  $\lambda_n$  finden können ( $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots$ ), deren Eigenfunktionen  $n - 1$  Nullstellen haben werden – diese „Knoten“ führen uns zum *Knotensatz*, welcher eine Reihung der Eigenwerte ermöglicht. Die Eigenfunktionen stehen aufeinander normal und bilden eine vollständige Basis.

- **Partielle Differentialgleichung:** Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist eine partielle Differentialgleichung, weil sie sowohl partielle Ableitungen nach dem Ort  $\mathbf{r}$ , als auch nach der Zeit  $t$  beinhaltet. Allerdings ist die Zeitableitung eine einfache Ableitung, während nach dem Ort zweimal abgeleitet wird: Sie ist also eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit und 2. Ordnung im Raum. Das Fehlen der Symmetrie in Ort- und Zeitableitungen steht im Widerspruch mit einer relativistischen Anwendung der Schrödingergleichung, da in der Relativistik Raum- und Zeitkoordinaten gleichberechtigt behandelt werden. Dieses Problem wird durch die Diracgleichung gelöst, die allerdings nicht im Rahmen dieser Vorlesung behandelt wird.
- **Parabolische Differentialgleichung:** Die zeitabhängige Schrödingergleichung gehört zur Klasse der parabolischen Differentialgleichungen, da die Zeitkomponente durch eine erste zeitlich Ableitung beeinflusst wird. Durch die Abhängigkeit vom Ort und von der Zeit ist das Lösen der Schrödingergleichung sowohl ein Randwert- als auch ein Anfangswertproblem. Eine weitere parabolische Differentialgleichung ist die Wärmeleitungsgleichung.
- **Lineare Differentialgleichung:** Die Schrödingergleichung ist eine lineare Differentialgleichung, dementsprechend kommt  $\psi$  nur in erster Potenz vor. Das bedeutet wiederum, dass auch eine Superposition von Lösungen wieder eine Lösung der Schrödingergleichung sein muss. Um dies zu zeigen nehme man an, dass  $\psi$  und  $\phi$  valide Wellenfunktionen darstellen – gleiches muss nun für  $\Psi = \alpha\psi + \beta\phi$  gelten:
$$\left(\hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \Psi = \left(\hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) (\alpha\psi + \beta\phi) = \alpha \left(\hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi + \beta \left(\hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) \phi = 0 \quad \square$$
- **Homogene Differentialgleichung:** Die Homogenität der Schrödingergleichung ist Voraussetzung dafür, dass die Wellenfunktion zu allen Zeiten normierbar ist. Wird diese Annahme fallengelassen ist die Normerhaltung der Schrödingergleichung verletzt (ebenso ist dies der Fall, wenn das Potential imaginäre Terme enthält).
- **Born'sche Wahrscheinlichkeitsinterpretation:** Die Wellenfunktionen  $\psi(\mathbf{r}, t)$  als Lösungen der Schrödingergleichung entziehen sich einer direkten physikalischen Interpretation – jedoch kann  $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$  aus (2.19) als Wahrscheinlichkeitsdichte verstanden werden.

### Beispiel: Keine Normerhaltung mit komplexem Potential

Es soll eine Schrödingergleichung mit komplexem Potential  $V(\mathbf{r})$  betrachtet werden:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t)$$

Dadurch, dass  $V(\mathbf{r})$  imaginäre Anteile besitzt, gilt nicht mehr die Eigenschaft des Hamiltonoperators  $\hat{H} \neq \hat{H}^*$ , da auch  $V(\mathbf{r}) \equiv V \neq V^*$  ( $\hat{H}$  ist nicht mehr *hermitesch*). Analog wie bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\mathbf{j}$  in (2.24) soll die Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  mit der Zeit berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[ \psi^* \cdot \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V^*\right)\psi - \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\psi^* \cdot \psi \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{2im} \left( \Delta\psi^* \cdot \psi - \psi^* \cdot \Delta\psi + \psi^* \cdot \frac{2mV^*}{\hbar^2} \psi - \frac{2mV}{\hbar^2} \psi^* \cdot \psi \right) = \\
&= -\nabla \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla\psi - \nabla\psi^* \cdot \psi) + \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \cdot V^* \psi - V \psi^* \cdot \psi) = \\
&= -\nabla \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla\psi - \nabla\psi^* \cdot \psi) + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \psi (V^* - V) = \\
&= -\nabla \operatorname{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla\psi \right) - \frac{2}{\hbar} \rho \operatorname{Im}(V)
\end{aligned}$$

Für das Potential gilt die allgemeine Form:  $V = \operatorname{Re}(V) + i\operatorname{Im}(V)$ . Zieht man sämtliche Konstanten in das Potential ( $V = \hbar\tilde{V}/2$ ) und formt man die Gleichung wieder um zur Kontinuitätsgleichung erhält man:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = -\operatorname{Im}(\tilde{V})\rho \quad (2.36)$$

Die Kontinuitätsgleichung enthält einen Term, welcher abhängig vom Vorzeichen von  $\operatorname{Im}(\tilde{V})$  einer Absorption oder Verstärkung entspricht. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dadurch im Allgemeinen *nicht* erhalten.

### Beispiel: Keine Normerhaltung mit inhomogener Schrödingergleichung

Wir gehen von einer Schrödingergleichung mit einer (komplexen) Inhomogenität  $s(\mathbf{r}, t)$  aus:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) + s(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)$$

Der Einfachheit halber soll  $\hat{H}$  ein freies Teilchen beschreiben, wodurch wieder zumindest gilt, dass  $\hat{H} = \hat{H}^*$  (der Hamiltonoperator ist hermitesch). Für die Inhomogenität gilt dieser Zusammenhang allerdings nicht ( $s(\mathbf{r}, t) \equiv s \neq s^*$ ) und es folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \\
&= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi + s)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi + s) = \\
&= \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \hat{H}\psi - (\hat{H}\psi)^* \psi) - \frac{1}{i\hbar} (\psi s^* - \psi^* s) = \\
&= -\nabla \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla\psi - \nabla\psi^* \cdot \psi) - \frac{1}{i\hbar} (\psi s^* - (\psi s^*)^*) = \\
&= -\nabla \operatorname{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla\psi \right) - \frac{2}{\hbar} \operatorname{Im}(\psi s^*)
\end{aligned}$$

Wie man den Imaginärteil des komplexen Ausdrucks  $\psi s^* = \psi \tilde{s}^* \hbar/2$  erhält, soll in einer Nebenrechnung mit einer allgemeinen komplexen Zahl  $\alpha$  verdeutlicht werden:

$$\alpha - \alpha^* = \operatorname{Re}(\alpha) + i\operatorname{Im}(\alpha) - \operatorname{Re}(\alpha) + i\operatorname{Im}(\alpha) = 2i\operatorname{Im}(\alpha)$$

Fassen wir die oberen Rechnungen zusammen, erhalten wir den folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = -\operatorname{Im}(\psi \tilde{s}^*) \quad (2.37)$$

Wieder enthält die Kontinuitätsgleichung einen absorbierenden oder verstärkenden Anteil, welcher die Normerhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte bricht.

## 2.2 Wellenpakete

### Motivation: Beschreibung klassischer Vorgänge mit der Quantenphysik

Wir haben bereits gezeigt, dass die eindimensionale Schrödingergleichung (2.7) durch ebene Wellen der Form  $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$  gelöst wird. Wenn wir damit aber selbst etwas so einfaches wie beispielsweise die Bewegung eines einzelnen Teilchens im Raum darstellen wollen, stoßen wir auf mehrere Probleme:

- Klassische Teilchen sind genau lokalisierbar. Auch von der Quantentheorie erwarten wir, dass sie den Ort eines Teilchens zumindest mit der entsprechenden quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit darstellen kann.
- Im Gegensatz zu dieser Erwartung sind ebene Wellen jedoch völlig delokalisiert: Die Wahrscheinlichkeitsdichte einer ebenen Welle  $\rho = |\psi(x, t)|^2 = |Ae^{i(kx - \omega t)}|^2$  ist an jedem Punkt im Raum konstant  $\rho = |A|^2$ .
- Damit ist  $\psi(x, t)$  nicht entsprechend der Normierungsbedingung (2.21) normierbar: Das Integral einer Konstanten über ein unendliches Raumgebiet geht gegen unendlich!

Wie wir in diesem Kapitel zeigen werden, besteht die Lösung dieser Probleme darin, eine unendliche Anzahl von ebenen Wellen in einer Superposition zu vereinen, so dass die Gesamtlösung am Ende ein im Raum lokalisiertes Wellenpaket ergibt, welches man mit einem Teilchen identifizieren kann, das (wenn auch mit entsprechender „Quantenunschärfe“) die Gesetze der klassischen Physik in bestimmten Grenzfällen erfüllt.

Wir suchen also eine geeignete Superposition von Lösungen der Schrödingergleichung. Man könnte daher folgenden Ansatz versuchen ( $A$  ist hierbei die gesamte Normierungskonstante):

$$\phi(x, t) = A \sum_i a_i \psi_i(x, t) = A \sum_i a_i e^{i(k_i x - \omega_i t)} \quad (2.38)$$

Die Summe in (2.38) stellt eine diskrete Superposition von ebenen Wellen dar. Die verschiedenen Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  sind dabei komplexe Zahlen, welche die Gewichtungen der Einzellösungen in der Superposition definieren. Eine derartige diskrete Superposition führt jedoch nie zu einer im Raum lokalisierten Lösung. Dies können wir mit einer kontinuierlichen Superposition der folgenden Gestalt erreichen:

$$\phi(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) \psi_k(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (2.39)$$

Anstelle der diskreten Gewichtungskoeffizienten  $a_i$  in (2.38), muss bei der kontinuierlichen Superposition (2.39) eine Gewichtungsfunktion  $a(k)$  verwendet werden. Es stellt sich heraus, dass folgende Gewichtungsfunktion für die Bildung von lokalisierten Wellenpaketen gut geeignet ist:

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(k-k_0)^2 d^2} \quad (2.40)$$

Dies entspricht einer verschobenen Gaußfunktion.  $a(k)$  hat somit klar die Eigenschaft, im Unendlichen gegen Null zu streben und somit vielleicht über den gesamten Raum Normierbarkeit zu garantieren. Setzen wir das in (2.39) ein, erhalten wir:

$$\phi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (2.41)$$

Weiters gilt  $E_k = \hbar \omega_k$  und daher  $\omega_k = E_k / \hbar$ ; aufgrund  $E = p^2 / 2m$  und  $p = \hbar k$  können wir die Kreisfrequenz  $\omega_k$  als Funktion von der Wellenzahl  $k$  weiter umformen zu:

$$\omega_k = \frac{E_k}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Nach Einsetzen dieser Beziehung in (2.41) erhalten wir schließlich das Wellenpaket  $\phi(x, t)$ :

$$\phi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{\zeta} \quad (2.42)$$

Setzen wir wiederum (2.42) in die Schrödingergleichung (2.7) ein, kann man sich vergewissern, dass das Wellenpaket aus (2.42) für alle Zeiten  $t$  eine gültige Lösung der Schrödingergleichung ist. Wir haben somit eine Lösung für die Zeitentwicklung des Wellenpakets gefunden, ohne die Schrödingergleichung als Differentialgleichung explizit lösen zu müssen.

### 2.2.1 Berechnung des Wellenpaketes in Ortsdarstellung

Im Folgenden soll nun das Integral ausgeführt werden – zur leichteren Übersicht wird der Exponent  $\zeta$  der Exponentialfunktion in  $\phi(x)$  aus (2.42) umgeschrieben und erweitert zu:

$$\begin{aligned} \zeta &= i \left( kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t \right) - (k^2 + k_0^2 - 2kk_0) d^2 = \\ &= - \left( \frac{i\hbar t}{2m} + d^2 \right) k^2 + (ix + 2k_0 d^2) k - k_0^2 d^2 = \\ &= -ak^2 + 2bk - c = \\ &= -ak^2 + 2bk - \frac{b^2}{a} + \frac{b^2}{a} - c = \\ &= -a \left( k - \frac{b}{a} \right)^2 + a \left( \frac{b}{a} \right)^2 - c \end{aligned}$$

Sämtliche Konstanten wurden zusammengefasst in den Platzhaltern  $a$ ,  $b$  und  $c$ ; die Integrationsvariable  $k$  kommt nur noch im Klammerausdruck vor. Das hat nun den Vorteil, dass sämtliche, nicht von  $k$  abhängigen Terme aus dem Integral gezogen werden können und das der verbleibende Term der Integration über eine Gaußkurve entspricht. Das ermöglicht uns bei geeigneter Substitution –  $\xi = \sqrt{a}(k - b/a)$  und somit  $d\xi = \sqrt{a}dk$  – eine einfache Integration:

$$\begin{aligned} \phi(x, t) &= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( \frac{b^2}{a} - c \right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dk \exp \left[ -a \left( k - \frac{b}{a} \right)^2 \right] = \quad | \xi = \sqrt{a}(k - b/a) \\ &= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( \frac{b^2}{a} - c \right) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{a}} \exp(-\xi^2) = \\ &= \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( \frac{b^2}{a} - c \right) \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \\ &= \frac{A}{\sqrt{2a}} \exp \left( \frac{b^2}{a} - c \right) = \\ &= \frac{A}{\sqrt{2 \left( d^2 - \frac{i\hbar t}{2m} \right)}} \exp \left[ \frac{\left( \frac{ix}{2} + k_0 d^2 \right)^2}{\frac{i\hbar t}{2m} + d^2} - k_0^2 d^2 \right] \equiv \\ &\equiv N \cdot e^{\varphi(x, t)} \end{aligned}$$

Da sich experimentelle Ortsmessungen ausschließlich auf die Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschränken, werten wir im Folgenden das Betragsquadrat  $|\phi(x, t)|^2$  aus. Für den Vorfaktor gilt hierbei:

$$|N|^2 = \frac{AA^*}{\sqrt{2 \left( d^2 - \frac{i\hbar t}{2m} \right)} \sqrt{2 \left( d^2 + \frac{i\hbar t}{2m} \right)}} = \frac{|A|^2}{2\sqrt{d^4 + \left( \frac{\hbar t}{2m} \right)^2}} = \frac{|A|^2}{2d^2 \sqrt{1 + \left( \frac{\hbar t}{2md^2} \right)^2}} = \frac{|A|^2}{2d^2 \sqrt{1 + \Delta^2(t)}}$$

Wir definieren die Größe  $\Delta^2(t) = \hbar t / 2md^2$ . Der Exponent  $\varphi(x, t)$  kann zudem mit der Gleichung  $|e^{\alpha+i\beta}|^2 = e^{\alpha-i\beta} e^{\alpha+i\beta} = e^{2\alpha}$  für eine allgemeine komplexe Zahl  $z = \alpha + i\beta$  vereinfacht werden – wir sparen uns daher die explizite Berechnung des Betragsquadrates und betrachten im Folgenden nur den Realteil  $2\text{Re}(\varphi)$  des Exponenten:

$$\begin{aligned}
 \text{Re}(\varphi(x, t)) &= 2\text{Re} \left[ \frac{(\frac{ix}{2} + k_0 d^2)^2}{d^2 + \frac{i\hbar t}{2m}} - k_0^2 d^2 \right] = \\
 &= 2\text{Re} \left[ \frac{(\frac{ix}{2} + k_0 d^2)^2 (d^2 - \frac{i\hbar t}{2m})}{(d^2 + \frac{i\hbar t}{2m})(d^2 - \frac{i\hbar t}{2m})} - k_0^2 d^2 \right] = \\
 &= 2\text{Re} \left[ \frac{(-\frac{x^2}{4} + k_0^2 d^4 + ixk_0 d^2)(d^2 - \frac{i\hbar t}{2m})}{d^4 + (\frac{\hbar t}{2m})^2} - k_0^2 d^2 \right] = \\
 &= 2\text{Re} \left[ \frac{-\frac{x^2 d^2}{4} + k_0^2 d^6 + \textcolor{red}{ixk_0 d^4} + \textcolor{red}{i} \frac{x^2 \hbar t}{8m} - \textcolor{red}{i} \frac{k_0^2 d^4 \hbar t}{2m} + \frac{xk_0 d^2 \hbar t}{2m}}{d^4 + \Delta^2(t) d^4} - k_0^2 d^2 \right] = \\
 &= 2 \left[ \frac{-\frac{x^2 d^2}{4} + k_0^2 d^6 + \frac{\hbar t x k_0 d^2}{2m}}{d^4 (1 + \Delta^2(t))} - k_0^2 d^2 \right] = \\
 &= 2 \left[ \frac{-\frac{x^2}{4} + \textcolor{red}{k_0^2 d^4} + \frac{\hbar t x k_0}{2m} - k_0^2 d^4 (1 + \Delta^2(t))}{d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right] = \\
 &= 2 \left[ \frac{-\frac{x^2}{4} + \frac{\textcolor{blue}{d^2}}{\textcolor{blue}{d^2}} \frac{\hbar t x k_0}{2m} - k_0^2 d^4 \Delta^2(t)}{d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right] = \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{-x^2 + 4d^2 x k_0 \Delta(t) - 4d^4 k_0^2 \Delta^2(t)}{d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right]
 \end{aligned}$$

Es gilt für das Elektron die Impulsbeziehung  $\hbar k_0 = mv_0$ . Man kann die Hilfsgröße  $\Delta(t)$  damit umschreiben zu:

$$k_0 \Delta(t) = \frac{mv_0}{\hbar} \frac{\hbar t}{2md^2} = \frac{v_0 t}{2d^2}$$

Setzt man dies wiederum in den bereits für  $\text{Re}(\varphi(x, t))$  gefundenen Ausdruck ein, erhält man:

$$\begin{aligned}
 \text{Re}(\varphi(x, t)) &= \frac{1}{2} \left[ \frac{-x^2 + 4d^2 x k_0 \Delta(t) - 4d^4 k_0^2 \Delta^2(t)}{d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right] = \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{-x^2 + 2xv_0 t - v_0^2 t^2}{d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right] = \\
 &= \frac{-(x - v_0 t)^2}{2d^2 (1 + \Delta^2(t))} \equiv \\
 &\equiv \frac{-(x - \mu_0)^2}{2\sigma^2}
 \end{aligned}$$

In Analogie zur Gaußfunktion findet man für den Erwartungswert  $\mu_0 = v_0 t$  und für die Standardabweichung  $\sigma = d\sqrt{1 + \Delta^2(t)}$ . Setzt man die gefundenen Beziehungen in Norm des Wellenpakets aus (2.42) ein, folgt daraus für die Ortsdarstellung des Wellenpakets:

$$|\phi(x, t)|^2 = \frac{|A|^2}{2d^2 \sqrt{1 + \Delta^2(t)}} \exp \left[ \frac{-(x - v_0 t)^2}{2d^2 (1 + \Delta^2(t))} \right] = \frac{|A|^2}{2d\sigma} \exp \left[ \frac{-(x - \mu_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

Abgesehen von der Normierung stimmt  $\phi(x, t)$  somit mit einer eindimensionalen Gaußfunktion beziehungsweise Normalverteilung  $N(x; \mu_0, \sigma^2)$  überein:

$$N(x; \mu_0, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-\mu_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.43)$$



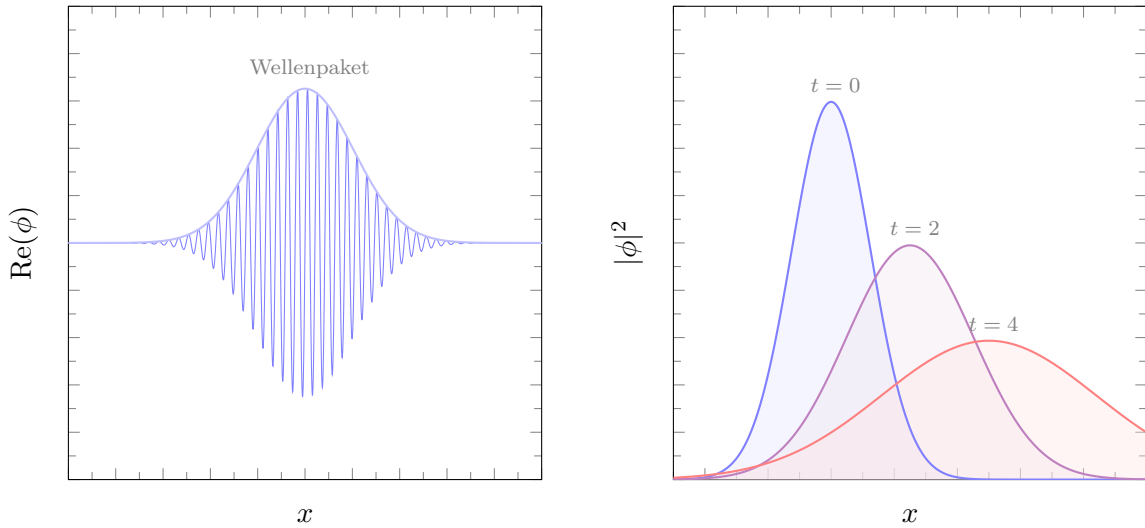
Bei Integration über den gesamten eindimensionalen Raum  $x \in [-\infty, +\infty]$  muss (2.43) als Wahrscheinlichkeitsdichte die Einheit ergeben. Dasselbe gilt auch für das Wellenpaket (2.42); da der Exponentialfaktor bereits mit dem der Normalverteilung übereinstimmt, muss nur noch die Normierung  $A$  angepasst werden:

$$\frac{|A|^2}{2d\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \Rightarrow |A|^2 = \frac{2d\sigma}{\sqrt{2\pi}\sigma} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}d$$

Insgesamt kann so die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpakets beschrieben werden durch den folgenden Ausdruck:

$$|\phi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2(1 + \Delta^2(t))}} e^{\frac{-(x-v_0 t)^2}{2d^2(1 + \Delta^2(t))}} \quad (2.44)$$

Der Erwartungswert (sprich, das Maximum) des Wellenpakets wandert also mit  $\mu_0 = v_0 t$  zu größeren  $x$ -Werten, was genau der klassischen Formel  $x(t) = v_0 t$  für ein sich bewegendes, freies Teilchen entspricht.



**Abb. 6:** (links) Darstellung des Realteils eines Wellenpakets als Superposition von ebenen Wellen, wobei die Einhüllende das Absolutquadrat  $|\phi(x, t)|^2$  ist. (rechts) Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs eines Wellenpakets: Mit fortschreitender Zeit kommt es zwar zu einer Verschiebung des Maximums, allerdings ebenso zu einer Verbreiterung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum. Die Norm der Wahrscheinlichkeitsdichte bleibt erhalten.

Während sich das Wellenpaket in Richtung größerer  $x$ -Werte bewegt, vergrößert sich jedoch die Standardabweichung  $\sigma^2 = d^2(1 + \Delta^2(t))$  mit fortschreitender Zeit  $t$ , was bedeutet, dass das Wellenpaket in der Ortsdarstellung „zerfließt“.

## 2.2.2 Heisenberg'sche Unschärferelation

### Motivation: Gedankenexperimente zur Unschärferelation

In diesem Abschnitt zeigen wir eine weitere fundamentale Eigenschaft der Quantenphysik: Der Ort und der Impuls eines Teilchens sind sogenannte „komplementäre Observablen“, was bedeutet, dass es nicht möglich ist, beide Observablen beliebig genau zu bestimmen. Dies ist nicht etwa auf technische Unzulänglichkeiten der verwendeten Messgeräte zurückzuführen. Vielmehr handelt es sich um eine fundamentale Eigenschaft von Quantensystemen.

Eine Möglichkeit, dieses Phänomen anschaulich zu verstehen, ist, sich den Vorgang einer Ortsmessung zu veranschaulichen: Die offensichtlichste Art, den Ort eines Teilchens zu bestimmen, ist, das Teilchen zu beobachten. Das heißt jedoch zwangsläufig, mit dem Teilchen in Wechselwirkung zu treten. Denn, selbst wenn man ein Teilchen einfach nur „betrachtet“, muss man es beleuchten – das Licht tritt mit dem Teilchen in Wechselwirkung und verändert seinen Impuls. In der klassischen Physik kann man die Wechselwirkung beliebig klein machen, indem man die Lichtintensität beliebig reduziert. In der Quantenphysik ist man aber gezwungen, mindestens ein Photon mit dem Impuls  $|\mathbf{p}| = \hbar k = h/\lambda$  auf den vermuteten Ort des Teilchens zu schießen und dann festzustellen, ob das Photon abgelenkt wurde. Damit ist die Wechselwirkung bei der Ortsmessung nicht beliebig reduzierbar! Eine Experimentatorin könnte zwar auf die kluge Idee kommen, ein Photon mit größerer Wellenlänge zu verwenden, um den Impulsübertrag auf das Teilchen zu verringern. Diese Idee hat nur einen Haken: Damit nimmt auch die Ortsauflösung der Messung ab, weil ein Photon mit größerer Wellenlänge weniger stark lokalisiert ist.

Doch was ist, wenn wir einen Strom von Teilchen in  $z$ -Richtung auf eine Platte mit einem sehr kleinen Loch schießen? Nehmen wir an, alle Teilchen hätten, bevor sie die Platte treffen, einen sehr genau bestimmten Impuls. Hinter der Platte kann man natürlich nur mehr die Teilchen finden, die zufälligerweise genau das Loch getroffen haben. Damit hätte man den Ort (zumindest in  $x$ - und  $y$ -Richtung, also transversal zur Flugrichtung) genau bestimmt und der Impuls war ja schon vor der Ortsmessung bekannt! Doch es stellt sich heraus: Auch dieser Versuch, die Gesetze der Quantenphysik zu umgehen, scheitert. Dadurch, dass der Ort aller Teilchen, die es durch das Loch geschafft haben, in transversaler Richtung so genau bekannt ist, ist der Impuls dieser Teilchen in transversaler Richtung nun besonders schlecht festgelegt. Jedes Teilchen fliegt nach dem Loch in eine andere transversale Richtung davon. Und das ist eigentlich genau ein Effekt, den wir von der Streuung einer Welle an einer kleinen Öffnung erwarten würden! Man erkennt an diesem Gedankenexperiment, dass jedes Quantenteilchen auf ganz fundamentaler Ebene keinen wohldefinierten Impuls mehr hat, sobald der Ort sehr genau bekannt ist.

Betrachtet man das Betragsquadrat des Wellenpaket aus (2.42), vor allem die Gewichtsfunktion  $a(k)$  nach (2.40), und vergleicht mit der Normalverteilung (2.43), kann auch für den Zustand im  $k$ -Raum eine Standardabweichung  $\sigma_k$  gefunden werden. Es gilt also für den Orts- und für den  $k$ -Raum:

$$\sigma_x = d\sqrt{1 + \Delta^2(t)} \quad \text{und} \quad \sigma_k = \frac{1}{2d} \quad (2.45)$$

$\sigma_k$  hängt nicht von der Zeit ab. Bilden wir das Produkt beider Standardabweichungen, können wir dessen minimale Größe abschätzen:

$$\sigma_x \sigma_k = \frac{1}{2d} d\sqrt{1 + \Delta^2(t)} \geq \frac{1}{2} \quad (2.46)$$

Wechselt man von der Standardabweichung  $\sigma_k$  im  $k$ -Raum zur Standardabweichung  $\sigma_p$  im Impulsraum, erhält man wegen  $p = \hbar k$  einen zusätzlichen Faktor  $\hbar$  in der Gewichtsfunktion  $a(k)$  aus (2.40). Wir erhalten also die nach WERNER HEISENBERG benannte *Heisenberg'sche Unschärferelation*:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.47)$$

Diese bedeutet: Je kleiner beispielsweise  $\sigma_x$  ist (also je genauer der Ort bestimmt wird), desto größer muss  $\sigma_p$  werden, damit die Unschärferelation (2.47) erfüllt ist. Wir können also Ort und Impuls nicht beliebig genau bestimmen, eine genauere Messung einer Observable hat zur Folge, dass die komplementären Größe ungenauer bestimmt ist.

### 2.2.3 Erwartungswerte des Wellenpakets

Es wurde bereits  $\mu_0 = v_0 t \equiv \langle x \rangle$  als der Erwartungswert des Gaußschen Wellenpakets in der Ortsdarstellung charakterisiert. Dies soll nun explizit im Formalismus der Quantenmechanik gezeigt werden, indem wir  $x$  über den gesamten eindimensionalen Raum mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(x, t)$  integrieren:

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 x = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 (x - v_0 t + v_0 t) = \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 (x - v_0 t) + v_0 t \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 \stackrel{(2.44)}{=} \quad | \zeta = x - v_0 t \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta \zeta \exp\left(\frac{-\zeta^2}{2\sigma^2}\right) + v_0 t = \\
 &= v_0 t
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Wie bereits aus der Gauß-Form des Wellenpakets ersichtlich, ist der räumliche Erwartungswert  $\langle x \rangle = v_0 t$ , wodurch klar wird, dass sich der Schwerpunkt des Wellenpakets mit fortschreitender Zeit in jene Richtung bewegt, die durch das Vorzeichen von  $v_0$  festgelegt ist. Es wurde in (2.48) verwendet, dass  $|\phi(x, t)|^2$  normiert ist und dass die Integration eines Produktes aus gerader und ungerader Funktion ( $\zeta$  und  $\exp(-\zeta^2)$ ), wobei  $\zeta = x - v_0 t$  über ein symmetrisches Intervall verschwindet.

Zur Berechnung des Impuls-Erwartungswertes verwenden wir den zuvor motivierten (eindimensionalen) Impulsoperator  $\hat{p}$  aus (2.13):

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$\hat{p}$  wirkt nun auf Wellenfunktionen, welche funktional von der Ortskoordinate  $x$  abhängen, wodurch  $\phi(x, t)$  aus (2.42), an dieser Stelle als Fouriertransformation interpretiert, verwendet werden kann. Es gilt:

$$\hat{p}\phi(x, t) = -i\hbar \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} e^{-i\omega t} = \frac{\hbar A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{ikx} e^{-i\omega t}$$

Dies soll zur Berechnung des Impuls-Erwartungswertes  $\langle p \rangle$  angewandt werden, wobei wir für die komplex-konjugierte Wellenfunktion  $\phi^*(x, t)$  die Parameter  $k'$  und  $\omega'$  verwenden:

$$\begin{aligned}
 \langle p \rangle &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) = \\
 &= \frac{\hbar |A|^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dk' k e^{-[(k'-k_0)^2 + (k-k_0)^2]d^2} e^{i(k-k')x} e^{-i(\omega-\omega')t} \stackrel{(2.49)}{=} \\
 &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dk' k e^{-[(k'-k_0)^2 + (k-k_0)^2]d^2} \delta(k' - k) e^{-i\hbar(k^2 - k'^2)t/2m} = \\
 &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk k e^{-[(k-k_0)^2 + (k-k_0)^2]d^2} = \\
 &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk k e^{-2(k-k_0)^2 d^2}
 \end{aligned}$$

Wir ersetzen die Wellenzahl mit  $\omega_k = \hbar k^2/2m$ ; zudem wird die Fouriertransformation der eindimensionalen Delta-Distribution  $\delta(k)$  verwendet:

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \tag{2.49}$$

Die  $\delta$ -Funktion erlaubt es der Einfachheit halber durch die Integration sämtliche  $k'$  durch  $k$  zu ersetzen. Wir fahren fort:

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk (k - k_0 + k_0) e^{-2(k-k_0)^2 d^2} = \\ &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk (k - k_0) e^{-2(k-k_0)^2 d^2} + \hbar k_0 |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-2(k-k_0)^2 d^2} = \\ &= \hbar k_0 |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-2(k-k_0)^2 d^2} \stackrel{(2.52)}{=} \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$= \hbar k_0 = p_0 \quad (2.51)$$

Im letzten Schritt wird wieder das gleiche Argument wie in (2.48) angewandt: Die Integration über das Produkt einer geraden und ungeraden Funktion verschwindet, während der zweite Term durch Normierung auf die Einheit reduziert werden kann. Die Normierung ist eine Folge der *Parseval'schen Gleichung*:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dk |\tilde{\phi}(k, t)|^2 \quad (2.52)$$

Die Normierung eines Zustandes  $\phi(x, t)$  soll auch nach einer Fouriertransformation zu  $\tilde{\phi}(k, t)$  erhalten bleiben (und umgekehrt). Da in (2.44) die Ortswellenfunktion so konstruiert wurde, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zur Einheit führt, muss also auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Impulsraum zum gleichen Ergebnis führen.

Man erhält für die Erwartungswerte des Orts und des Impulses die folgenden Ergebnisse:

$$\langle x \rangle = v_0 t \quad \text{und} \quad \langle p \rangle = \hbar k_0 = m v_0 = m \frac{d \langle x \rangle}{dt}$$

Diese Relationen erfüllen die Bewegungsgleichungen  $p = mv = m\dot{x}$  der klassischen Mechanik. In der Vorlesung **Quantentheorie II** werden wir sehen, dass diese Eigenschaft mit dem nach PAUL EHRENFEST benannten Ehrenfest-Theorem zusammenhängt, welches besagt, dass bei speziellen Systemen die Mittelwerte quantenmechanischer Observablen mit den klassischen Größen der Bewegung übereinstimmen. Insbesondere ist dies der Fall, wenn wir es mit Potentialen  $V(x)$  zu tun haben, welche maximal Polynome bis zur zweiten Ordnung von  $x$  zulassen (also  $V(x) \propto x^0, x^1, x^2$ ) – für ein Potential der Form  $V(x) \propto x^3$  wäre das Ehrenfest-Theorem nicht mehr erfüllt und es kommt zu Abweichungen zwischen quantenmechanischer und klassischer Messgröße. Im Falle unseres Wellenpakets haben wir die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen gelöst ( $V(x) = 0$ ), wodurch das Ehrenfest-Theorem erfüllt ist.

## 2.3 Teilchen im Potentialtopf

### Motivation: Ein einfaches Modell für gebundene Teilchen enthüllt verblüffende Quanteneigenschaften

Der Begriff *Potentialtopf* steht für eine örtliche Region, in der ein Potential  $V(\mathbf{r})$  beziehungsweise, im eindimensionalen Fall,  $V(x)$  ein lokales Minimum hat. Das Gravitationsfeld der Erde ist ein Beispiel für einen solchen Potentialtopf in der klassischen Physik. Das Potential der starken Kernkraft, welches bewirkt, dass Protonen im Atomkern zusammenbleiben, ist ein Beispiel für einen Potentialtopf in der Quantenphysik.

In diesem Abschnitt betrachten wir zwei einfache eindimensionale, modellhafte Potentialtöpfe: den unendlich tiefen Potentialtopf und den endlich tiefen Potentialtopf. Beide sind geeignet, um wesentliche Unterschiede zwischen klassischer Physik und Quantenphysik zu demonstrieren.

Der „unendlich tiefe Potentialtopf“ wird durch ein Potential gebildet, welches nur in einem beschränkten Ortsbereich gleich Null, und ansonsten unendlich ist. Man kann sich nun vorstellen, dass ein Quantenteilchen in diesem Potentialtopf perfekt eingeschlossen wird. Wenn ein Quantenteilchen aber auf einem bestimmten Ortsbereich beschränkt wird, dann ist natürlich auch sein Ort bis zu einem gewissen Grad bestimmt: Es befindet sich schließlich sicher *im* Potentialtopf, und nicht außerhalb. Wie wir zuvor erläutert haben, bedeutet das aber, dass sein Impuls nicht mehr genau bestimmbar ist! Das heißt, bei jeder Messung würden wir feststellen, dass das Teilchen einen gewissen Impuls in negativer oder positiver  $x$ -Richtung hätte. Es ist für ein Quantenteilchen sozusagen völlig unmöglich einfach „völlig unbewegt“ auf dem Grund eines Potentialtopfs zu liegen! Es hat immer eine kinetische Mindestenergie, und daher (anders als ein klassisches Teilchen) eine sogenannte *Grundzustandsenergie*, die ungleich Null ist. Außerdem werden wir sehen, dass (anders als in der klassischen Physik) nur diskrete (quantisierte) Energiezustände erlaubt sind.

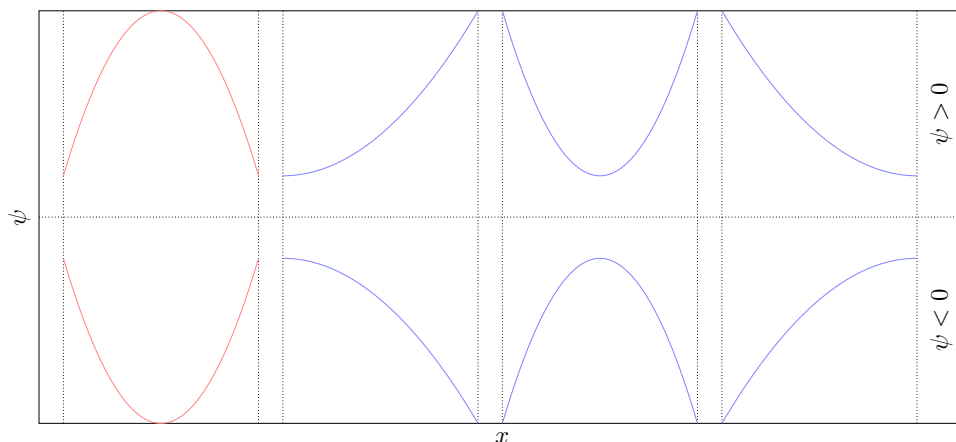
Ähnliche Effekte kann man (allerdings mit anderen Zahlenwerten) auch beim endlich tiefen Potentialtopf beobachten, bei dem das Potential wiederum in einem beschränkten Ortsbereich gleich Null ist, aber ansonsten einen endlichen positiven Wert annimmt. Bei einem solchen endlich tiefen Potentialtopf ist jedoch noch ein weiterer Effekt zu beobachten, den es in der klassischen Physik nicht gibt: Ein im Topf gefangenes Teilchen kann in die Wände des Potentialtopfs eindringen!

### 2.3.1 Konvexitätsrelationen

Basierend auf der stationären Schrödingergleichung und auf der Form des Potentials, können bestimmte Aussagen über die Charakteristik der Wellenfunktion  $\psi(x)$  getroffen werden. Im Folgenden soll weiterhin die zeitunabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung für stationäre Zustände behandelt werden:

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

Die linke Seite der Differentialgleichung steht im Zusammenhang mit der kinetischen Energie (da hier die Ortsdarstellung des quadratischen Impulsoperators verwendet wird und  $\hat{p}^2 \propto \hat{E}_{\text{kin}}$  gilt) und kann im Rahmen einer Analyse der Wellenfunktion herangezogen werden, um das Krümmungsverhalten von  $\psi(x)$  zu beschreiben.



**Abb. 7:** Krümmungsverhalten von Wellenfunktionen bei verschiedenen Energien. Während die rote Funktion  $E > V(x)$  entspricht, betreffen die blauen Funktionen den Fall  $E < V(x)$ .

Unterschieden wird, ob sich die Wellenfunktion zur  $x$ -Achse hin oder von der  $x$ -Achse weg krümmt. Bestimmt wird dies bei fixem  $E$  über die Energie des Potentials und über das Vorzeichen der Wellenfunktion (die hier als reelle Funktion angenommen wird); sprich, wir unterscheiden die Fälle in welchem die Größe des Potentials größer oder kleiner als die Energie des Teilchens ist. Konkret können die folgenden Fälle unterschieden werden:

- a.)  $V(x) < E$ : Übertrifft die Energie des Teilchens das jeweilige Potential, spricht man von einem klassisch erlaubtem Gebiet, und die Wellenfunktion krümmt sich zur Achse hin. Ob die Wellenfunktion nun konkav oder konvex ist, bestimmt das Vorzeichen von  $\psi(x)$ :
  - 1.)  $\psi(x) > 0$ : Man erhält eine konkave Wellenfunktion, die Krümmung erfolgt in Richtung der Achse.
  - 2.)  $\psi(x) < 0$ : Man erhält eine konvexe Wellenfunktion. Untersucht man nun den Übergang zwischen negativer und positiver Wellenfunktion findet man an dieser Stelle einen Wendepunkt.
- b.)  $V(x) > E$ : Die Energie des Potential überwiegt der des Teilchens und man spricht vom klassisch verbotenen Gebiet. Wie aber in den folgenden Kapiteln gezeigt werden wird, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch in solchen Gebieten nicht verschwindend. Das Konvexitätsverhalten wird erneut durch das Vorzeichen der Wellenfunktion bestimmt:
  - 3.)  $\psi(x) > 0$ : Man erhält eine konvexe Wellenfunktion.
  - 4.)  $\psi(x) < 0$ : Man erhält eine konkave Wellenfunktion.

### 2.3.2 Symmetrielerelationen

Neben der Energie des Systems und dem Vorzeichen der Wellenfunktion kann auch die eigentliche Form des Potentials  $V(\mathbf{r})$  untersucht werden. Besonders interessant ist hier der Fall, in welchen das Potential vollkommen symmetrisch ist, da sich ebendiese Eigenschaft direkt auf die Wellenfunktionen als Lösung der Schrödingergleichung übertragen wird. Sprich, wollen wir die Schrödingergleichung mit einem symmetrischen Potential  $V(\mathbf{r})$  lösen, werden wir Wellenfunktionen  $\psi(x)$  erhalten, welche entweder symmetrisch (gerade) oder antisymmetrisch (ungerade) sind:

- $\psi(x) = \psi(-x)$ : Die Wellenfunktion ist symmetrisch beziehungsweise gerade.
- $\psi(x) = -\psi(-x)$ : Die Wellenfunktion ist antisymmetrisch beziehungsweise ungerade.

Warum die Symmetrieeigenschaften des Potential  $V(\mathbf{r})$  die Wellenfunktionen genau auf diese Art beeinflussen, wird in späteren Kapitel beziehungsweise in der Vorlesung **Quantentheorie II** rigoroser erläutert.

### 2.3.3 Unendlich tiefer Potentialtopf

Anstatt ein freies Teilchen zu betrachten, wird nun erstmals die Wechselwirkung mit einem eindimensionalen Potential  $V(x)$  eingeführt. Dieses hat die einfache Form:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.53)$$

Der Potentialtopf ist  $\Delta x = L$  breit und wird durch unendlich hohe Potentialwände begrenzt. Im Inneren des Topfes ist  $V(x) = 0$  und die Schrödingergleichung würde sich zu (2.9) vereinfachen, allerdings mit dem Unterschied, dass nun die Begrenzung durch die Potentialform für Randbedingungen sorgt. Die Wellenfunktion  $\psi(x)$  kann *nicht* in die unendlich hohen Wände eindringen, diese physikalische Gegebenheit motiviert also Dirichlet-Randbedingungen:

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (2.54)$$

Für den zeitunabhängigen Fall können wir als Lösungsansatz der Schrödingergleichung die *ebene Welle* wählen, welche sowohl nach links als auch nach rechts laufen:

$$\psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx} \quad (2.55)$$

Die Wellenzahl  $k$  kann mithilfe des de-Broglie-Formalismus mit der Energie assoziiert werden:  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Eingesetzt in (2.9) erhält man also:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (Ae^{+ikx} + Be^{ikx}) = \frac{-\hbar^2}{2m} (-k^2) (Ae^{+ikx} + Be^{ikx}) \stackrel{(2.55)}{=} E\psi(x)$$

Die Wellenfunktion  $\psi(x)$  verschwindet am Rand des Potentials, wodurch die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $k$  bestimmt werden können. Es gilt:

$$\psi(0) = A + B = 0 \implies A = -B$$

Auch bei  $x = L$  verschwindet die Wellenfunktion; wir nutzen zudem sofort das Ergebnis  $A = -B$ :

$$\psi(L) = A(e^{+ikL} - e^{-ikL}) = 2iA \sin(kL) = C \sin(kL) = 0 \implies k_n = \frac{n\pi}{L}$$

Die Sinusfunktion verschwindet nur, wenn das Argument  $kL$  ganzzahlige Vielfache von  $\pi$  annimmt, wobei  $n \in \mathbb{N}^+$  (auch  $n = 0$  ist keine valide Lösung, da in diesem Fall  $\psi(x)$  nicht normierbar wäre). Wir bezeichnen  $n$  als eine *Quantenzahl* – das bedeutet, dass  $n$  den mikroskopischen Zustand eines Quantensystems festlegt, aber nur diskrete Werte annehmen kann. Die Konstante  $C$  muss nun durch die Normierung von  $\psi(x)$  bestimmt werden: Das Teilchen befindet sich mit absoluter Sicherheit im Inneren des Potentialtopfs, da es nicht in dessen Wände eindringen kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt also:

$$\frac{1}{C^2} \stackrel{!}{=} \int_0^L dx \sin^2(k_n x) = \frac{1}{2} \int_0^L dx [1 - \cos(2k_n x)] = \frac{L}{2}$$

Die Wellenfunktion, welche das Teilchen im Potentialtopf beschreibt, ist demnach gegeben durch folgende reelle Funktion:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (2.56)$$

Anhand (2.56) und der graphisch dargestellten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abbildung 8 erkennt man auch das Konvexitätsverhalten der Wellenfunktion: Da für den unendlich hohen Potentialtopf nur ein klassisch-erlaubter Bereich möglich ist, krümmt sich  $\psi(x)$  immer zur Achse hin.

Die quantisierten Werte von  $k_n$  sind eine Konsequenz der Randbedingungen und übertragen sich entsprechend auf die Energien der stationären Zustände  $n$ :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (2.57)$$

Die Energie  $E_n$  wächst demnach quadratisch mit  $n$  an und es können nur Energieniveaus bei einem erlaubten  $n$  existieren.

Die Menge dieser Eigenzustände  $\psi_n(x)$  bildet ein vollständiges Orthonormalsystem. Die Orthogonalität der Wellenfunktionen soll im Folgenden gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \psi_n(x)\psi_m(x) &= \frac{2}{L} \int_0^L dx \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi m x}{L}\right) = \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L dx \left[ \cos\left(\frac{\pi(n-m)x}{L}\right) - \cos\left(\frac{\pi(n+m)x}{L}\right) \right] = \\ &= \frac{1}{L} \left[ \frac{L \sin(\pi(n-m)x/L)}{\pi(n-m)} - \frac{L \sin(\pi(n+m)x/L)}{\pi(n+m)} \right]_0^L = \\ &= \frac{\sin(\pi(n-m))}{\pi(n-m)} - \frac{\sin(\pi(n+m))}{\pi(n+m)} \end{aligned}$$

Diese Relation verschwindet für alle  $n \neq m$ , da in jeder Sinusfunktion ein natürliches Vielfaches von  $\pi$  auftritt – nur falls gilt  $n = m$  muss der erste Term näher betrachtet werden. Da in diesem Fall Null durch Null dividiert wird, kann die Regel von de L'Hospital angewandt werden (es soll  $x = n - m$  sein):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{dx} \sin(\pi x)}{\frac{d}{dx} \pi x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\pi \cos(\pi x)}{\pi} = 1$$

Nur wenn die Indizes gleich sind und es sich damit um die gleiche Wellenfunktion handelt, verschwindet das Produkt *nicht* und man kann von Orthogonalität sprechen. Wegen der Tatsache, dass  $\psi_n(x)$  zudem normiert ist, gilt sogar Orthonormalität:

$$\psi_n(x) \psi_m(x) = \delta_{nm} \quad (2.58)$$

Die Anzahl der Nulldurchgänge  $\tilde{n}_0$  von  $\psi_n(x)$  kann herangezogen werden um eine energetische Hierarchie des Systems zu erstellen (*Knotensatz*). Je größer  $\tilde{n}_0$  wird, desto höher ist die Frequenz des Eigenzustandes und somit auch die jeweilige Energie. Die *Haupt-* oder *Energiequantenzahl*  $n$  kann bestimmt werden über:

$$n = \tilde{n}_0 + 1 \quad (2.59)$$

Zählen wir die Nulldurchgänge (oder *Knoten*) der Wellenfunktion, können wir somit die Quantenzahl  $n$  eines Zustandes im unendlich tiefen Potentialtopf festlegen.

### 2.3.4 Endlich tiefer Potentialtopf

Wieder soll ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialtopf gefangen sein, allerdings hat dieser nun eine endliche Tiefe:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -L \leq x \leq L \\ V_0 > 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.60)$$

Hier können grundsätzlich zwei Fälle unterschieden werden: Die Energie des Teilchens  $E$  überschreitet oder unterschreitet die Energie des Potentials  $V_0$ . Der Fall, in welchem  $E > V_0$ , soll im Folgenden nicht behandelt werden, da es zu keinem Bindungszustand sondern zu einem nicht normierbaren Streuzustand kommt. Ist  $E < V_0$  kann das Teilchen den Potentialtopf nicht verlassen und es existieren bei diskreten Energien normierbare Eigenzustände.

Anders als in (2.54) kann die Wellenfunktion des Teilchens jetzt aber in die endlich hohe Potentialbarriere eindringen – für einen Lösungsansatz kann der gesamte Raum in drei Gebiete aufgeteilt werden:  $\psi_I(x)$  in  $(-\infty, -L)$ ,  $\psi_{II}(x)$  in  $[-L, L]$  und  $\psi_{III}(x)$  in  $(L, \infty)$ . Die Wellenfunktion  $\psi_{II}(x)$  entspricht der eines freien Teilchens und man findet für die Wellenzahl  $k$  die bekannte de-Broglie-Beziehung:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.61)$$

Für die Wellenfunktionen  $\psi_I(x)$  und  $\psi_{III}(x)$  muss (in beiden Fällen auf die gleiche Weise) das endliche Potential miteinbezogen werden. Die Schrödingergleichung entspricht in diesem Fall:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{I,III}(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi_{I,III}(x)$$

Die Energieterme der rechten Seite der Gleichung können durch eine Konstante ersetzt werden, welche durch  $E < V_0$  mit Sicherheit eine positive Größe ist – für die Lösung der Differentialgleichung wird daher eine reelle Exponentialfunktion gewählt. Für die Konstante  $\kappa$  gilt:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.62)$$



Ein allgemeiner Ansatz für eine Lösung kann im Folgenden angegeben werden:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-\kappa x} + A_2 e^{+\kappa x}, & x < -L \\ B_1 e^{-ikx} + B_2 e^{+ikx}, & -L \leq x \leq L \\ C_1 e^{-\kappa x} + C_2 e^{+\kappa x}, & L < x \end{cases} \quad (2.63)$$

Für die Wellenfunktionen  $\psi_I(x)$  und  $\psi_{III}(x)$  im Potential muss  $A_1 = C_2 = 0$  gelten, da die Wellenfunktion nicht exponentiell ansteigen darf (sie würde sich sonst nicht mehr normieren lassen). An den Schnittpunkten  $x = -L$  und  $x = L$  muss allerdings gelten:

$$\begin{aligned} \psi_I(-L) &= \psi_{II}(-L) \quad \text{und} \quad \psi_{II}(L) = \psi_{III}(L) \\ \psi'_I(-L) &= \psi'_{II}(-L) \quad \text{und} \quad \psi'_{II}(L) = \psi'_{III}(L) \end{aligned} \quad (2.64)$$

Der Übergang soll ohne Sprungstellen erfolgen, beziehungsweise stetig differenzierbar sein. Eine weitere Vereinfachung des Problems kann vorgenommen werden, wenn die Symmetrie des Potentials miteinbezogen wird. Das Potential in (2.60) ist um  $x = 0$  symmetrisch, was dazu führt, dass der gesamte Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ebendiese Symmetrieeigenschaften aufweist. In späteren Kapiteln soll gezeigt werden, dass die Symmetrie des Hamiltonoperators Auswirkungen auf die Eigenzustände haben wird: Es können nur noch symmetrische oder antisymmetrische Eigenzustände existieren und es wird klar, dass  $A_2 = C_1 = A$  sein muss. Für die symmetrische oder gerade Lösung gilt allgemein  $f(x) = f(-x)$ , wodurch die Wellenfunktion  $\psi_+(x)$  angeschrieben werden kann als:

$$\psi_+(x) = \begin{cases} A e^{+\kappa x}, & x < -L \\ B \cos(kx), & -L \leq x \leq L \\ A e^{-\kappa x}, & L < x \end{cases}$$

Für die antisymmetrische oder ungerade Lösung gilt allgemein  $f(x) = -f(-x)$ , wodurch die Wellenfunktion  $\psi_-(x)$  ergibt:

$$\psi_-(x) = \begin{cases} -A e^{+\kappa x}, & x < -L \\ B \sin(kx), & -L \leq x \leq L \\ A e^{-\kappa x}, & L < x \end{cases}$$

Die Randbedingungen ermöglichen es  $A$  durch  $B$  auszudrücken;  $B$  lässt sich später durch die Normierungsbedingungen bestimmen:

$$\psi_{II,+}(L) = \psi_{III,+}(L) \iff B \cos(kL) = A e^{-\kappa L} \quad \text{somit} \quad A = B \cos(kL) e^{+\kappa L}$$

Zuzüglich der differentiellen Randbedingung ist es uns erlaubt, einen Zusammenhang zwischen  $k$  und  $\kappa$  zu knüpfen:

$$\frac{\psi'_{II,+}(L)}{\psi_{II,+}(L)} = \frac{\psi'_{III,+}(L)}{\psi_{III,+}(L)} \iff \frac{-k \sin(kL)}{\cos(kL)} = \frac{-\kappa A e^{-\kappa L}}{A e^{-\kappa L}} \quad \text{somit} \quad k \tan(kL) = \kappa$$

Durch die vorgegebenen Parameter  $E$  und  $V_0$  können mithilfe von (2.61) und (2.62) Einschränkungen für  $k$  und  $\kappa$  definiert werden – es sind durch  $V_0$  nur bestimmte (aber beliebig viele) Paare von  $k$  und  $\kappa$  gleichzeitig möglich:

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 = \eta^2$$

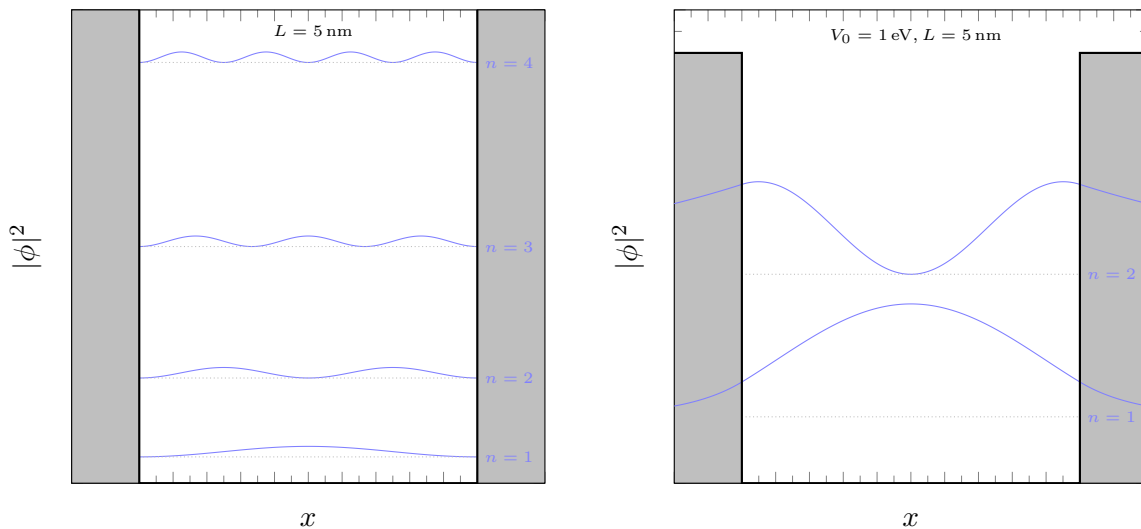
Man hat somit zwei Bedingungen für  $k$  und  $\kappa$  zur Verfügung, um konkrete Werte zu berechnen. Für die geraden Eigenfunktionen gilt somit:

$$k \tan(kL) = \kappa \quad \text{und} \quad k^2 + \kappa^2 = \eta^2 \quad (2.65)$$

Je nach Tiefe  $V_0$  und Breite  $L$  des Potentials lassen sich nur endlich viele Paare von  $k$  und  $\kappa$  finden. Für die ungeraden Eigenfunktionen erhält man eine ähnliche Beziehung:

$$-k \cot(kL) = \kappa \quad \text{und} \quad k^2 + \kappa^2 = \eta^2 \quad (2.66)$$

Sowohl (2.65) als auch (2.66) liefern nur nach einer numerischen (beziehungsweise einer grafischen) Auswertung Lösungen für  $k$  und  $\kappa$ . Die Eigenenergien folgen so im Gegensatz zur quadratischen Abhängigkeit von  $n$  beim unendlichen Potentialtopf aus (2.57) keinem klaren Verlauf einer Quantenzahl  $n$ .



**Abb. 8:** (links) Unendlich tiefer Potentialtopf mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der stationären Zustände mit den vier niedrigsten Eigenenergien. (rechts) Der endliche Potentialtopf hat bei gegebener Potentialtiefe  $V_0$  und -breite  $L$  lediglich eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit hier abgebildet ist.

Je breiter der Potentialtopf wird, desto geringer wird der Abstand zwischen den Energieniveaus und die Anzahl der möglichen Eigenzustände nimmt zu. Letzteres ist ebenso der Fall, wenn  $V_0$  zunimmt. Ein gerechnetes Beispiel für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten eines Teilchens bei zwei möglichen Zuständen ist in Abbildung 8 gegeben. Die grafische Reihung der Wellenfunktion ist nach (2.59) durch die Knotenanzahl (beziehungsweise im Falle der Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch die Nullstellen) begründet.

## 2.4 Teilchen an der Potentialbarriere

### Motivation: Streuphänomene und Tunneleffekt

Während wir uns in den bisherigen Abschnitten mit Potentialtöpfen auseinander gesetzt haben, bei denen ein Teilchen in einem bestimmten Ortsbereich gebunden ist, betrachten wir im Folgenden die Effekte, die auftreten, wenn Teilchen, die aus dem Unendlichen kommen, auf einfache *Potentialbarrieren* beziehungsweise Potentialstufen treffen.

In den nächsten Abschnitten werden nicht nur wichtige mathematische Werkzeuge zur Behandlung solcher Fälle (wie beispielsweise die Transfer- und Streumatrix) vorgestellt, sondern es wird auch das verblüffende Phänomen des Tunneleffekts beschrieben, bei dem ein Teilchen – obwohl es nach den Gesetzen der klassischen Physik dafür nicht ausreichend Energie hat – eine Potentialbarriere durchdringen (gleichsam „durchtunneln“) kann.

### 2.4.1 Teilchen an der Potentialstufe

Es sei als einfachster Fall ein eindimensionales Potential  $V(x)$  mit der energetischen Höhe  $V_0$  gegeben, das die folgende Stufenform besitzt:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.67)$$

Es wird vorausgesetzt, dass für die kinetische Energie  $E > V_0$  gilt (man spricht hierbei von *Superbarrierenstreuung*). Der gesamte Raum kann in zwei Teilgebiete unterteilt werden:  $\psi_I(x)$  in  $(-\infty, 0)$  und  $\psi_{II}(x)$  in  $[0, +\infty)$ . Aus den Streurandbedingungen folgt, dass  $\psi_I(x)$  durch eine ein- und auslaufende Welle beschrieben werden kann, während  $\psi_{II}(x)$  nur durch eine auslaufende Welle charakterisiert wird. Wir wählen den Ansatz:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{+ik'x}, & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.68)$$

Die Wellenzahl  $k$  ist äquivalent zu dem Ausdruck, welcher bereits in (2.61) gefunden wurde, während man für  $k'$  aus der Schrödingergleichung in Analogie zu (2.62) folgende Relation erhält:

$$k' = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \quad (2.69)$$

Die Randbedingungen (Stetigkeit der Wellenfunktion und derer Ableitung) lauten wie folgt:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad \text{und} \quad \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \quad (2.70)$$

Aus der ersten dieser Bedingungen in (2.70) folgt direkt ein Zusammenhang zwischen den Amplituden der Wellenfunktionen:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \iff A + B = C$$

Die differentielle Randbedingung aus (2.70) liefert eine weitere Beziehung:

$$\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \iff ik(A - B) = ik'C \quad \text{somit} \quad A - B = \frac{k'}{k}C$$

Die Amplituden  $B$  und  $C$  sollen in Abhängigkeit von der Amplitude  $A$  der einfallenden Welle ausgedrückt werden – das Gleichsetzen beider Gleichungen ergibt:

$$A - B = \frac{k'}{k}(A + B) \implies B = \frac{k - k'}{k + k'}A$$

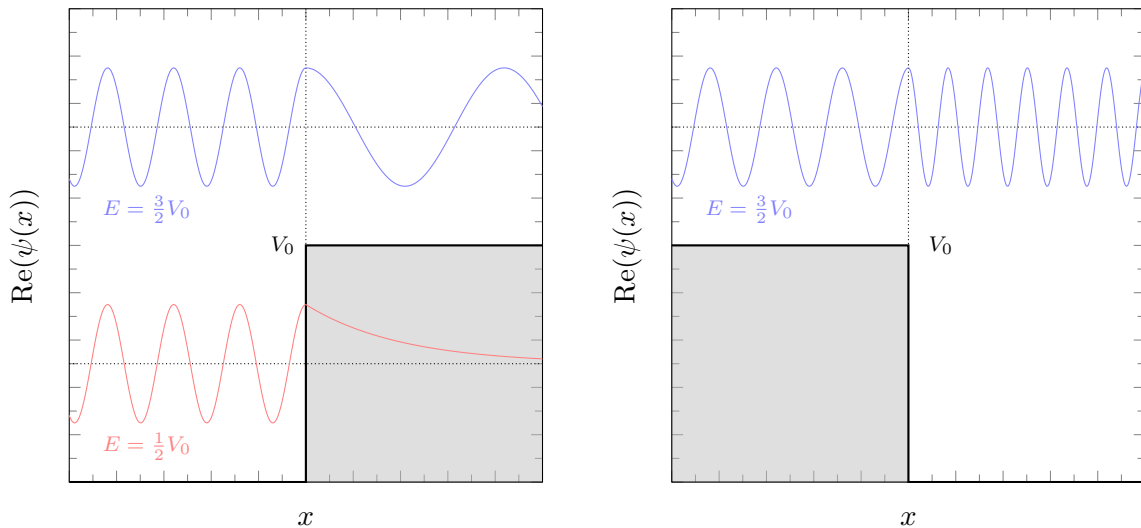
Eingesetzt in die erste Randbedingung erhält man einen Ausdruck für  $C$  als Amplitude der auslaufenden Welle:

$$C = A + \frac{k - k'}{k + k'}A = \frac{2k}{k + k'}A$$

Da sich eine ebene Welle über den gesamten Raum nicht normieren lässt, bleibt  $A$  unbestimmt. Die Lösung der Schrödingergleichung kann somit zusammengefasst werden zu:

$$\psi(x) = \begin{cases} A \left( e^{+ikx} + \frac{k - k'}{k + k'} e^{-ikx} \right), & x < 0 \\ A \frac{2k}{k + k'} e^{+ik'x}, & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.71)$$

Wie können wir die Wellenfunktion  $\psi(x)$  aus (2.71) verstehen? Im Gebiet  $x < 0$  haben wir es mit einer Superposition von einer sich nach rechts bewegten, einlaufenden Welle und einer nach links bewegten, reflektierten Welle zu tun.



**Abb. 9:** (links) Eine von links einlaufende Teilchenwelle wechselwirkt mit einer positiven Potentialstufe, je nach Energie  $E$  kommt es entweder zu einer Frequenzverringern oder zum exponentiellen Abfall. (rechts) Betrachtet man eine negative Potentialstufe kommt es zur Erhöhung der Frequenz.

Man beachte jedoch, dass die Bewegungsrichtung der ebenen Wellen erst im Kontext der zeitabhängigen Schrödingergleichung klar wird, welche nach (2.29) einen Phasenfaktor  $e^{-i\omega t}$  liefert (daher ist  $e^{i(kx-\omega t)}$  eine nach *rechts* laufende Welle). Die Amplitude des reflektierten, nach links laufenden Teils, ist vom Verhältnis der Energie  $E$  sowie der Stufenhöhe  $V_0$  abhängig. Im Bereich des Potentials ( $x \geq 0$ ) kommt es zu einer Änderung der Frequenz des nicht-reflektierten Anteils der ebenen Welle, je nach dem Vorzeichen des Potentials  $V_0$  entweder zu einer Erhöhung oder Erniedrigung. Mit dem Wellenvektor  $k'$  aus (2.69) erhält man:

$$\nu' = \frac{c}{\lambda'} = \frac{c}{2\pi} k' = \frac{c}{2\pi\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (2.72)$$

### 2.4.2 Transfer- und Streumatrix

Gegeben sei eine eindimensionale Potentialbarriere  $V(x)$  mit endlicher Breite  $L$  und Höhe  $V_0$ :

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.73)$$

In diesem Beispiel nehmen wir an, dass  $E < V_0$ , wodurch es in der Barriere zu einem exponentiellen Abfall der Wellenfunktion kommt (man spricht auch von *Subbarrierenstreuung*). Der Raum wird wieder in drei unterschiedliche Gebiete eingeteilt:  $\psi_I(x)$  in  $(-\infty, 0)$ ,  $\psi_{II}(x)$  in  $[0, L]$  und  $\psi_{III}(x)$  in  $(L, \infty)$ . Wie im vorherigen Kapitel können wieder Konstanten  $k$  und  $\kappa$  bestimmt werden, welche auch in diesem Fall mit (2.61) und (2.62) übereinstimmen. Es wird der folgende Lösungsansatz der Schrödingergleichung für die Potentialbarriere gewählt:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{-\kappa x} + De^{+\kappa x}, & 0 \leq x \leq L \\ Fe^{+ikx} + Ge^{-ikx}, & x > L \end{cases} \quad (2.74)$$

Es gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0) \quad \text{und} \quad \psi_{II}(L) = \psi_{III}(L) \\ \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0) \quad \text{und} \quad \psi'_{II}(L) = \psi'_{III}(L) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Die Randbedingung für  $x = 0$  führt zu:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & \psi_{\text{I}}(0) = \psi_{\text{II}}(0) \implies A + B = C + D \\ \text{(II)} \quad & \psi'_{\text{I}}(0) = \psi'_{\text{II}}(0) \implies ik(A - B) = \kappa(D - C) \end{aligned}$$

Addition beider Gleichungen beziehungsweise die Subtraktion der zweiten Gleichung von der ersten ergeben repspektive:

$$\begin{aligned} \text{(I)+(II)} \quad & 2A = C + D + \frac{\kappa}{ik}(D - C) = \frac{ik - \kappa}{ik}C + \frac{ik + \kappa}{ik}D \\ \text{(I)-(II)} \quad & 2B = C + D - \frac{\kappa}{ik}(D - C) = \frac{ik + \kappa}{ik}C + \frac{ik - \kappa}{ik}D \end{aligned}$$

Dies kann kompakter als eine Matrix angeschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{2ik} \begin{pmatrix} ik - \kappa & ik + \kappa \\ ik + \kappa & ik - \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + i\frac{\kappa}{k} & 1 - i\frac{\kappa}{k} \\ 1 - i\frac{\kappa}{k} & 1 + i\frac{\kappa}{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (2.76)$$

Für die Randbedingung bei  $x = L$  sind die gefundenen Ausdrücke durch die nicht-verschwindende Exponentialfunktion deutlich komplizierter – zur Vereinfachung des nächsten Schrittes wird zudem die erste Gleichung mit  $\kappa$  multipliziert:

$$\begin{aligned} \text{(III)} \quad & \kappa\psi_{\text{II}}(L) = \kappa\psi_{\text{III}}(L) \implies \kappa C e^{-\kappa L} + \kappa D e^{-\kappa L} = \kappa F e^{+ikL} + \kappa G e^{-ikL} = \\ \text{(IV)} \quad & \kappa\psi'_{\text{II}}(L) = \kappa\psi'_{\text{III}}(L) \implies -\kappa C e^{-\kappa L} + \kappa D e^{-\kappa L} = ik F e^{+ikL} - ik G e^{-ikL} \end{aligned}$$

Addition beider Gleichungen beziehungsweise die Subtraktion der zweiten Gleichung von der ersten ergeben:

$$\begin{aligned} \text{(III)+(IV)} \quad & 2C\kappa e^{-\kappa L} = (\kappa - ik)F e^{+ikL} + (\kappa + ik)G e^{-ikL} \\ \text{(III)-(IV)} \quad & 2D\kappa e^{+\kappa L} = (\kappa + ik)F e^{+ikL} + (\kappa - ik)G e^{-ikL} \end{aligned}$$

Einfaches Umformen ergibt die folgenden Ausdrücke für  $C$  und  $D$ :

$$\begin{aligned} C &= \frac{\kappa - ik}{2\kappa} F e^{+ikL + \kappa L} + \frac{\kappa + ik}{2\kappa} G e^{-ikL + \kappa L} \\ D &= \frac{\kappa + ik}{2\kappa} F e^{+ikL - \kappa L} + \frac{\kappa - ik}{2\kappa} G e^{-ikL - \kappa L} \end{aligned}$$

Auch hier kann man in der Matrixschreibweise eine übersichtlichere Form des Gleichungssystems wiedergeben:

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - i\frac{k}{\kappa})e^{+L(ik+\kappa)} & (1 + i\frac{k}{\kappa})e^{-L(ik-\kappa)} \\ (1 + i\frac{k}{\kappa})e^{+L(ik-\kappa)} & (1 - i\frac{k}{\kappa})e^{-L(ik+\kappa)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (2.77)$$

Setzt man (2.76) mit (2.77) in Beziehung erhält man einen Zusammenhang zwischen der einlaufenden und der auslaufenden Welle:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = P \cdot Q \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (2.78)$$

Für die *Transfermatrix*  $M$  läuft die Welle von links nach rechts, bei  $M^{-1}$  wird die Bewegungsrichtung umgekehrt. Man kann aber auch eine Matrizengleichung anschreiben, welche die von der Barriere weglauende Welle mit der zur Barriere einlaufende Welle in Verbindung setzt:

$$\begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix} \quad (2.79)$$

Die Komponenten der *Streumatrix*  $S$  können durch die Komponenten der Transfermatrix  $T$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & A = M_{11}F + M_{12}G \implies F = M_{11}^{-1}(A - M_{12}G) \\ \text{(b)} \quad & B = M_{21}F + M_{22}G \\ \text{(c)} \quad & B = S_{11}A + S_{12}G \\ \text{(d)} \quad & F = S_{21}A + S_{22}G \end{aligned}$$

Setzt man die Beziehung für  $F$  aus der ersten Zeile (a) in die Gleichung für  $B$  in der zweiten Zeile (b) ein, erhält man für  $B$  die Abhängigkeit von  $A$  und  $G$  was jener aus der Streumatrix (2.79) entspricht. Die neue Beziehung für  $F$  kann ebenso herangezogen werden, um  $S_{21}$  und  $S_{22}$  auszudrücken:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & F = \frac{1}{M_{11}}A - \frac{M_{12}}{M_{11}}G = S_{21}A + S_{22}G \\ \text{(b} \leftarrow \text{a)} \quad & B = \frac{M_{21}}{M_{11}}A - \frac{M_{21}M_{12}}{M_{11}}G + M_{22}G = \frac{M_{21}}{M_{11}}A + \frac{M_{22}M_{11} - M_{21}M_{12}}{M_{11}}G = S_{11}A + S_{12}G \end{aligned}$$

Für die Streumatrix, ausgedrückt in Komponenten der Transfermatrix, gilt somit:

$$S = \frac{1}{M_{11}} \begin{pmatrix} M_{21} & M_{22}M_{11} - M_{21}M_{12} \\ 1 & -M_{12} \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

Ein Teilchen bewegt sich nun von links nach rechts auf eine Potentialbarriere zu, es kommt zu einer Transmission und Reflexion – dadurch, dass nur eine Bewegungskomponente zur Barriere hinführt, kann  $G = 0$  gesetzt werden. Man erhält:

$$\begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix} = \frac{1}{M_{11}} \begin{pmatrix} M_{21} \\ 1 \end{pmatrix} A \quad (2.81)$$

Diese vereinfachte Streugleichung ermöglicht es, die Transmissionsamplitude  $t$  zu definieren, das Betragsquadrat jener Größen führt zur *Transmissionswahrscheinlichkeit*  $T$ :

$$t = \frac{F}{A} = S_{21} = \frac{1}{M_{11}} \quad \text{und} \quad T = |t|^2 = |S_{21}|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.82)$$

Gleiches gilt auch für die Reflexionsamplitude  $r$ , aus der in äquivalenter Weise die *Reflexionswahrscheinlichkeit*  $R$  folgt:

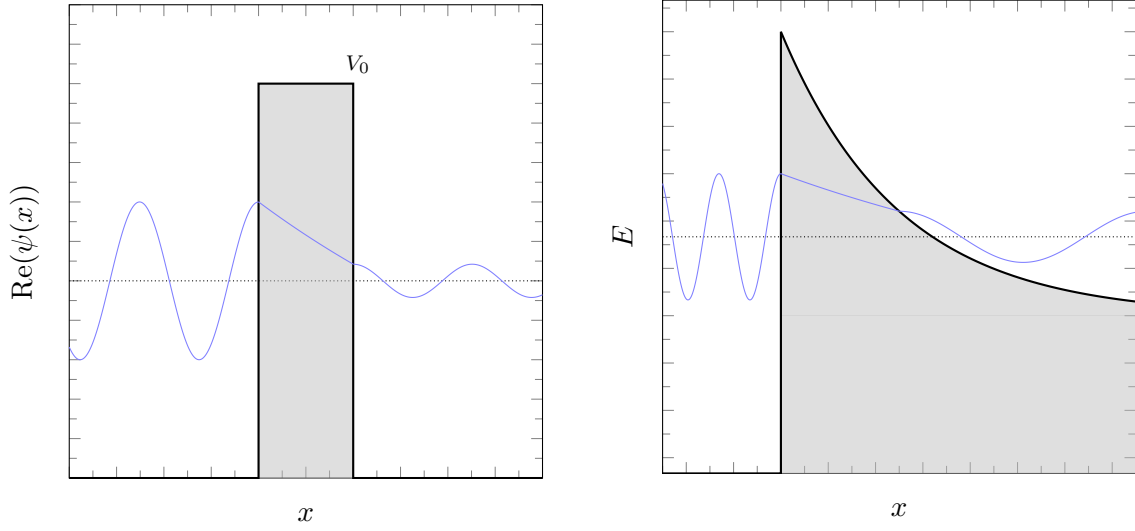
$$r = \frac{B}{A} = S_{11} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad \text{und} \quad R = |r|^2 = |S_{11}|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (2.83)$$

Für die Transmissionsamplitude  $t \in \mathbb{C}$  gilt, dass  $\psi_{\text{III}}(x) = te^{+ikx}$  (im Falle einer ausschließlich von links einlaufenden Welle). Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T \in \mathbb{R}$  muss in einem Intervall  $T \in [0, 1]$  liegen.

### 2.4.3 Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Streuung

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $j(x)$  muss auch bei der Transmission durch die Potentialbarriere erhalten sein, da es innerhalb des Potential zu keiner Absorption oder Verstärkung kommt ( $V(x)$  ist rein reell). Für  $j(x)$  gilt nach (2.24) in diesem eindimensionalen, zeitunabhängigen Fall:

$$j(x) = \text{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi \right)$$



**Abb. 10:** (links) Transmission durch eine rechteckige Potentialbarriere. Während die Amplitude nach der Transmission deutlich abgenommen hat, kommt es in diesem Fall zu keiner Energieänderung des Teilchens. (rechts) Transmission eines, durch die starke Kernkraft gebundene,  $\alpha$ -Teilchens durch die Coulomb-Barriere. Neben der Abnahme der Amplitude kommt es zu einer Verringerung der kinetischen Energie des Teilchens.

Für die Wellenfunktionen  $\psi_I(x)$  in  $(-\infty, 0)$  und  $\psi_{III}(x)$  in  $(L, \infty)$  gelten im Sinne der Streumatrix (2.79) beziehungsweise (2.81), für eine von links einlaufende ebene Welle, die Lösungen:

$$\begin{aligned}\psi_I(x) &= e^{+ikx} + S_{11}e^{-ikx} \\ \psi_{III}(x) &= S_{21}e^{+ikx}\end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte auf der linken Seite der Barriere ergibt:

$$\begin{aligned}j_I(x) &= \text{Re} \left( \psi_I^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi_I \right) = \\ &= \text{Re} \left[ \left( e^{-ikx} + S_{11}^* e^{+ikx} \right) \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \left( e^{+ikx} + S_{11} e^{-ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ \left( e^{-ikx} + S_{11}^* e^{+ikx} \right) \left( e^{+ikx} - S_{11} e^{-ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left( 1 - S_{11} e^{-2ikx} + S_{11}^* e^{+2ikx} - S_{11}^* S_{11} \right) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ 1 + \text{Im} \left( S_{11}^* e^{+2ikx} \right) - |S_{11}|^2 \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \left( 1 - |S_{11}|^2 \right) = \frac{\hbar k}{m} (1 - R)\end{aligned}$$

Auf der rechten Seite der Barriere finden wir nach analoger Rechnung:

$$\begin{aligned}j_{III}(x) &= \text{Re} \left( \psi_{III}^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi_{III} \right) = \\ &= \text{Re} \left[ S_{21}^* e^{-ikx} \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \left( S_{11} e^{+ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left( S_{21}^* e^{-ikx} S_{11} e^{+ikx} \right) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} |S_{21}|^2 = \frac{\hbar k}{m} T\end{aligned}$$

Nachdem durch die Teilchenerhaltung bei einem Streuprozess auch die Stromdichte erhalten sein muss, gilt  $j_I(x) = j_{III}(x)$  und damit:

$$1 = R + T \quad (2.84)$$

Aufgrund der funktionalen Abhängigkeit von  $R$  und  $T$  von den Komponenten der Transfermatrix nach (2.82) und (2.83), ist es im Falle einer Resonanz möglich, dass  $T = 1$  und  $R = 0$  (dies ist der Fall, wenn  $M_{21} = 0$ ). Ganz im Gegensatz zur klassischen Intuition muss bei einer endlichen Potentialbarriere immer  $T \neq 0$  gelten, da  $M_{11}$  nicht verschwinden darf (ansonsten divergiert  $T$ ). In der klassischen Physik ist der Fall  $R = 1$  bei  $E < V_0$  allerdings sehr wohl möglich.

Aus der Wahrscheinlichkeitsdichte folgt auch die Unitarität der Streumatrix; die Inverse  $S^{-1}$  stimmt also mit der Adjungierten  $S^\dagger = S^{T*}$  überein:

$$S^{-1} = S^\dagger \quad \text{und} \quad SS^{-1} = SS^\dagger = \mathbb{1} \quad (2.85)$$

Der Beweis von (2.85) folgt über die Wahrscheinlichkeitsstromdichtenerhaltung auf der linken und rechten Seite der Barriere, wobei wir von einem Ansatz der Form (2.74) ausgehen. Setzen wir (2.74) in die eindimensionale Variante von (2.24) ein, folgt:

$$\begin{aligned} j_I(x) &= \text{Re} \left( \psi_I^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi_I \right) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ \left( A^* e^{-ikx} + B^* e^{+ikx} \right) \left( A e^{+ikx} - B e^{-ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ |A|^2 + |B|^2 - \text{Im} \left( AB^* e^{+2ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \left( |A|^2 + |B|^2 \right) \\ j_{III}(x) &= \text{Re} \left( \psi_{III}^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi_{III} \right) = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ \left( F^* e^{-ikx} + G^* e^{+ikx} \right) \left( F e^{+ikx} - G e^{-ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \text{Re} \left[ |F|^2 + |G|^2 - \text{Im} \left( FG^* e^{+2ikx} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m} \left( |F|^2 + |G|^2 \right) \end{aligned}$$

Es muss  $j_I(x) = j_{III}(x)$  gelten; wir finden daher nach Kürzen der Konstanten den vereinfachten Ausdruck:

$$|A|^2 - |B|^2 = |F|^2 - |G|^2 \implies |B|^2 + |F|^2 = |A|^2 + |G|^2$$

Die Koeffizienten  $A$  und  $G$  entsprechen den auf die Barriere einlaufenden Wellen  $\psi_{\text{in}}(x)$ , während  $B$  und  $F$  den auslaufenden Wellen  $\psi_{\text{aus}}(x)$  zugeordnet werden können. Beispielsweise gilt:  $\psi_{\text{in}}^*(x)\psi_{\text{in}}(x) = |A|^2 + |G|^2$ . Es folgt die aus der Beziehung  $S\psi_{\text{in}}^* = \psi_{\text{aus}}^*$  die Gleichheitsrelation:

$$\psi_{\text{in}}^*(x)\psi_{\text{in}}(x) = \psi_{\text{aus}}^*(x)\psi_{\text{aus}}(x) \stackrel{(2.79)}{=} \psi_{\text{in}}^*(x)S^\dagger S\psi_{\text{in}}(x) \stackrel{!}{=} \psi_{\text{in}}^*(x)\psi_{\text{in}}(x)$$

Damit diese Gleichung erfüllt werden kann, muss Streumatrix  $S$  eine unitäre Matrix sein.

#### 2.4.4 Tunneleffekt

Ausgehend von einer Transmissionsmatrix  $M$  aus (2.76) und (2.77) können wir die Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine Barriere der Länge  $\Delta x = L$  berechnen. Dabei erkennen wir: Das klassisch verbotene Durchdringen in eine Barriere wie in Abbildung 12 ist *nicht* verboten – wir nennen dieses Phänomen den *Tunneleffekt*. Ist  $E/V_0 < 1$  wäre klassisch  $T = 0$ , abhängig von der Stärke des Potentials ( $\propto \alpha$ ) erkennen wir jedoch unter Berücksichtigung der Quantentheorie



eine endliche Transmission  $T$ . Bei  $E/V_0 > 1$  ist auch klassisch Transmission erlaubt ( $T = 1$ ), in unserer Berechnung erkennen wir allerdings, dass es (fast) immer auch zusätzlich zur Reflexion  $R > 0$  kommt (Fabry-Perot-Interferenzen).

### Beispiel: Transmissionswahrscheinlichkeit durch Barriere

Die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Teilchens (2.82) durch eine allgemeine Barriere ist gegeben durch:

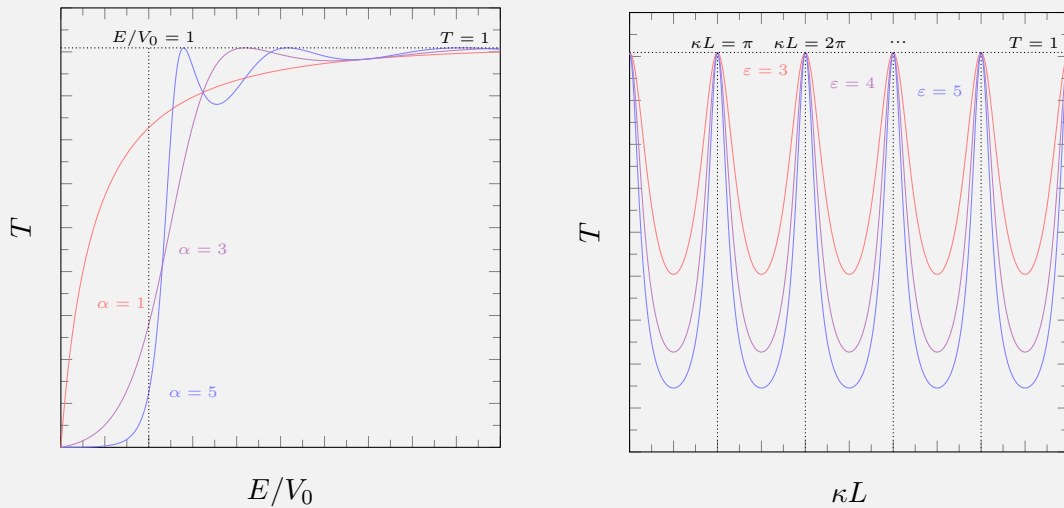
$$T = \frac{1}{|M_{11}|^2}$$

Im Falle einer Barriere mit der Höhe  $V_0$ , wobei vorerst  $E < V_0$ , und einer Breite von  $L$  erhält man für die Komponente der Transfermatrix  $M_{11}$  einen Wert aus dem Matrixprodukt von (2.76) und (2.77):

$$\begin{aligned} M_{11} &= \frac{1}{4} \left[ \left(1 + i\frac{\kappa}{k}\right) \left(1 - i\frac{k}{\kappa}\right) e^{+L(ik+\kappa)} + \left(1 - i\frac{\kappa}{k}\right) \left(1 + i\frac{k}{\kappa}\right) e^{+L(ik-\kappa)} \right] = \\ &= \frac{1}{4} \left[ \left(2 + i\frac{\kappa}{k} - i\frac{k}{\kappa}\right) e^{+\kappa L} + \left(2 - i\frac{\kappa}{k} + i\frac{k}{\kappa}\right) e^{-\kappa L} \right] e^{+ikL} = \\ &= \frac{1}{4} \left[ 2(e^{+\kappa L} + e^{-\kappa L}) + i\left(\frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}\right)(e^{+\kappa L} - e^{-\kappa L}) \right] e^{+ikL} = \\ &= \left[ \frac{1}{2}(e^{+\kappa L} + e^{-\kappa L}) + \frac{i\varepsilon}{4}(e^{+\kappa L} - e^{-\kappa L}) \right] e^{+ikL} = \\ &= \left( \cosh(\kappa L) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(\kappa L) \right) e^{+ikL} \end{aligned}$$

Es wurde die Größe  $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$  definiert. Mit dem Betragsquadrat von  $|M_{11}|^2$  erhält man die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$ :

$$T = \frac{4}{4 \cosh^2(\kappa L) + \varepsilon^2 \sinh^2(\kappa L)} = \frac{4}{4 + (\varepsilon^2 + 4) \sinh^2(\kappa L)}$$



**Abb. 12:** (links) Darstellung der Transmissionswahrscheinlichkeit für verschiedene Energieverhältnisse  $E/V_0$ . (rechts) Bei festen Potentialcharakteristika  $V_0$  und  $L$  erkennt man die  $n\pi$ -periodische Struktur der Resonanzen.

$k$  und  $\kappa$  sind äquivalent zu den Ausdrücken, welche in (2.61) und (2.62) gefunden wurden, allerdings soll  $\kappa$  jetzt über das Verhältnis der Energie des einfallenden Teilchens zum

Potential  $x = E/V_0$  dargestellt werden:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mV_0(1 - x)}{\hbar^2}} = \alpha\sqrt{1 - x}$$

In  $\alpha$  werden sämtliche Konstanten zusammengefasst.  $\varepsilon$  kann daher als Funktion von  $x$  angeschrieben werden:

$$\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} = \sqrt{\frac{V_0(1 - x)}{E}} - \sqrt{\frac{E}{V_0(1 - x)}} = \sqrt{\frac{1 - x}{x}} - \sqrt{\frac{x}{1 - x}} = \frac{1 - 2x}{\sqrt{x(1 - x)}}$$

Für  $E < V_0$  gilt weiterhin die bereits abgeleitete Formel für  $T$ , bei  $E > V_0$  muss allerdings beachtet werden, dass die Wurzel in der hyperbolischen Funktion imaginär wird. Nutzt man die Relation  $\sinh(ix) = -i \sin(x)$  erhält man eine gestückelte Transmissionswahrscheinlichkeit als Funktion des Verhältnisses  $x = E/V_0$  der Form:

$$T(x) = \begin{cases} \frac{4}{4 + \left(\frac{(1-2x)^2}{x(1-x)} + 4\right) \sinh^2(\alpha\sqrt{1-x})}, & x < 1 \\ \frac{4}{4 - \left(\frac{(1-2x)^2}{x(1-x)} + 4\right) \sin^2(\alpha\sqrt{x-1})}, & x > 1 \end{cases}$$



### 3 Formale Struktur der Quantentheorie

#### Motivation: Dirac-Notation und Hilbertraum

In den vorhergegangenen Kapiteln haben wir gezeigt, dass der Zustand eines Quantensystems zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einer normierten Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  beschrieben werden kann. Betrachtet man den Raum aller Zustände, die ein Quantensystem annehmen kann, so ist dies also ein Raum von Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ , für die (wegen der Normierung) gilt:  $\int d^3\mathbf{r} |\psi_N(\mathbf{r})|^2 = 1$  (das  $N$  steht für „normiert“). Um dies zu erreichen, werden die (nicht normierten) Wellenfunktionen mit einem Normierungsfaktor  $N$  versehen, so dass  $\psi_N = N\psi$ .

Damit eine Wellenfunktion allerdings überhaupt normiert werden kann, muss sie quadratintegrierbar sein. Daher gehören Wellenfunktionen zum Raum  $L^2$  der quadratintegrierbaren Funktionen im  $\mathbb{R}^3$ , wo für alle Funktionen gilt:  $\int d^3\mathbf{r} |f(\mathbf{r})|^2 < \infty$ . Man kann zeigen, dass der  $L^2$  – mit gewissen Zusatzbedingungen – einen Hilbertraum  $\mathcal{H}$  bildet.

Im Folgenden werden wir die Eigenschaften dieses Hilbertraums beschreiben, und zeigen, wie man, unter anderem mit Hilfe der sogenannten *Dirac-Notation*, die Eigenschaften des Hilbertraums nutzen kann, um sehr elegant und kompakt Quantenzustände darzustellen und zu berechnen.

#### 3.1 Dirac-Notation

Der Ursprung der von PAUL DIRAC eingeführten Dirac-Notation wird deutlich, wenn man sich vorstellt, wie das Skalarprodukt von zwei Wellenfunktionen  $\phi(\mathbf{r})$  und  $\psi(\mathbf{r})$  angeschrieben werden kann:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

In der Dirac-Notation verwendet man die beiden Hälften von  $\langle \phi | \psi \rangle$  auch außerhalb des Skalarprodukts: Den Quantenzustand, welcher der Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  entspricht, schreibt man mit  $|\psi\rangle$  an, und nennt ihn einen **Ket-Vektor**. Der linke Teil von  $\langle \phi | \psi \rangle$  kann ebenfalls für sich als  $\langle \phi |$  angeschrieben werden. Man spricht dann von einem **Bra-Vektor**. Bra und Ket zusammen ergeben eine vollständige Klammer, englisch „**Bra-c-ket**“. Man nennt die Dirac-Notation daher auch „Braket-Schreibweise“. Dass man von Vektoren spricht, ist – wie wir sehen werden – deshalb gerechtfertigt, weil alle Elemente eines Hilbertraums als Vektoren verstanden werden können.

Es ist bei dieser Notation Folgendes zu beachten: Die Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  hängt explizit vom Ort  $\mathbf{r}$  ab. Man könnte aber *genau denselben* Quantenzustand beispielsweise auch mittels einer Wellenfunktion  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$  darstellen, welche vom Impuls  $\mathbf{p}$  abhängt. Die Wellenfunktion sieht dann gänzlich anders aus. Die notwendige Abstraktion liefert die Dirac-Notation: Der Quantenzustand wird mit  $|\psi\rangle$  angeschrieben, und diese Schreibweise ist unabhängig davon, wie man in weiterer Folge die Wellenfunktion konkret darstellt.

##### 3.1.1 Hilbertraum und Ket-Vektoren

Der physikalische Quantenzustand eines System wird also durch den Zustands-Vektor  $|\psi\rangle$  beschrieben, welcher als ein Element des Hilbertraums  $\mathcal{H}$  interpretiert wird:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (3.2)$$

Da ein Hilbertraum ein Vektorraum ist, gelten für einen Ket-Zustand sämtliche Eigenschaften eines Vektorraums, wie Assoziativität, Kommutativität, Distributivität und die Existenz eines

neutralen sowie inversen Elements. Die Definition eines Vektorraums bedeutet im Wesentlichen, dass es Vektoren und Skalare geben muss, dass wir die Vektoren „auf sinnvolle Art“ addieren können und dass wir Skalare und Vektoren „auf sinnvolle Art“ multiplizieren können. Wir können uns nun vergewissern, dass die oben angeführten Eigenschaften auch für Ket-Zustandsvektoren und komplexe Zahlen im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  zutreffen.

### Vertiefung: Definition eines Vektorraums

Ein Vektorraum über einem Körper  $\mathbb{K}$  ist die Menge  $\mathcal{V}$ , für welche zusammen mit der Addition  $\mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$  und der Skalarmultiplikation  $\mathcal{V} \times \mathbb{K} \rightarrow \mathcal{V}$  die folgenden Eigenschaften gelten müssen ( $u, v, w \in \mathcal{V}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{K}$ ):

- $u + (v + w) = (u + v) + w$  (Assoziativgesetz für Vektoraddition)
- $u + v = v + u$  (Kommutativgesetz für Vektoraddition)
- $u + \mathbf{0} = \mathbf{0} + u = u$  ( $\exists$  neutrales Vektorelement  $\mathbf{0}$ )
- $u + (-u) = (-u) + u = \mathbf{0}$  ( $\forall u : \exists$  inverses Vektorelement  $-u$ )
- $\alpha \cdot (u + v) = \alpha \cdot u + \alpha \cdot v$  (1. Distributivgesetz für Skalarprodukt)
- $(\alpha + \beta) \cdot u = \alpha \cdot u + \beta \cdot u$  (2. Distributivgesetz für Skalarprodukt)
- $(\alpha \cdot \beta) \cdot u = \alpha \cdot (\beta \cdot u)$  (Assoziativgesetz für Skalarprodukt)
- $\mathbf{1} \cdot u = u$  (der neutrale Skalar  $\mathbf{1}$  wird vom Skalarprodukt „sinnvoll“ verarbeitet)

Für die Ket-Vektoren  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle \in \mathcal{H}$  und Skalare  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt nun:

- $|\psi_1\rangle + (|\psi_2\rangle + |\psi_3\rangle) = (|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) + |\psi_3\rangle$  (Assoziativgesetz für Vektoraddition)
- $|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle = |\psi_2\rangle + |\psi_1\rangle$  (Kommutativgesetz für Vektoraddition)
- $|\psi_1\rangle + |0\rangle = |0\rangle + |\psi_1\rangle = |\psi_1\rangle$  ( $\exists$  neutraler Zustandsvektor  $|0\rangle$ )
- $|\psi_1\rangle + (-|\psi_1\rangle) = (-|\psi_1\rangle) + |\psi_1\rangle = |0\rangle$  ( $\forall |\psi\rangle : \exists$  inverser Zustandsvektor  $-|\psi\rangle$ )
- $\alpha(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \alpha|\psi_1\rangle + \alpha|\psi_2\rangle$  (1. Distributivgesetz für Skalarprodukt)
- $(\alpha + \beta) \cdot |\psi_1\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_1\rangle$  (2. Distributivgesetz für Skalarprodukt)
- $(\alpha\beta)|\psi_1\rangle = \alpha(\beta|\psi_1\rangle)$  (Assoziativgesetz für Skalarprodukt)
- $1 \cdot |\psi_1\rangle = |\psi_1\rangle$  (Die Multiplikation von 1 mit einem Vektor lässt diesen unverändert)

Dass alle diese Punkte erfüllt sind, wird intuitiv klar, wenn man die (abstrakten) Ket-Vektoren gedanklich durch konkrete Wellenfunktionen ersetzt: Selbstverständlich kann man mehrere Funktionen addieren, wobei es nicht auf die Reihenfolge ankommt. Wenn wir die Regeln der Quantenphysik gleich mitberücksichtigen wollen, können wir in dieser Definition den „normalen“ Additionsoperator durch einen ersetzen, der auch die Normierung berücksichtigt. Natürlich kann man eine Funktion mit einer (komplexen) Zahl multiplizieren, etc. Und der „neutrale Zustandsvektor“  $|0\rangle$  entspricht einfach der Null-Funktion, die überall im Raum Null zurückliefert, wobei wir hier von der Erfordernis der Normierbarkeit ausnahmsweise abweichen müssen; aber wir befinden uns jedenfalls im  $L^2$ . Physikalisch entspricht  $|0\rangle$  einem Zustand „ohne Teilchen“. Daher ist es ausnahmsweise in Ordnung, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen irgendwo im Raum anzutreffen, gleich null ist.

### Vertiefung: Wellenfunktionen als Vektoren im Hilbertraum

Wir haben also soeben gezeigt, dass Ket-Vektoren und alle Wellenfunktionen, die solche Ket-Vektoren repräsentieren, zusammen mit den komplexen Zahlen die Definition eines Vektorraums erfüllen. Ket-Vektoren und Wellenfunktionen repräsentieren daher Vektoren im Hilbertraum. Wie kann man sich diesen Sachverhalt nun konkret vorstellen? Was bedeutet es „wirklich“ (anschaulich), wenn beispielsweise ein Ket-Vektor orthogonal auf einen anderen Ket-Vektor steht, insbesondere wenn diese Ket-Vektoren Wellenfunktionen repräsentieren?

Um das zu verstehen, hilft es, sich den Zusammenhang zwischen Ket-Vektoren und einfachen Vektoren beispielsweise im  $\mathbb{R}^3$  zu veranschaulichen. Einen einfachen Vektor  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$  kann man sich als Pfeil mit Richtung und Länge vorstellen, der unabhängig vom gewählten Koordinatensystem existiert:  $\mathbf{v}$  repräsentiert damit den „Vektor an sich“, ohne Bezug auf irgendein Koordinatensystem. Schreibt man den Vektor  $\mathbf{v}$  hingegen als Zahlentripel  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)^\top$  an, dann hat man sich für ein bestimmtes Koordinatensystem entschieden. Man kann ein und denselben Vektor in einem anderen Koordinatensystem auch durch ein anderes Zahlentripel  $\mathbf{v} = (\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3)^\top$  darstellen. Der Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  im Hilbertraum entspricht nun dem Vektor  $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^3$ . Er repräsentiert den Vektor im Hilbertraum „an sich“, ohne dass man sich auf ein Koordinatensystem festlegt. Eine zum Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  gehörige Wellenfunktion  $\psi(x)$  entspricht der Darstellung des Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  in einem bestimmten Koordinatensystem. Wir können ein und denselben Vektor  $|\psi\rangle$  auch in einem anderen Koordinatensystem repräsentieren, beispielsweise mit der Wellenfunktion  $\tilde{\psi}(p)$ .

Aber wie kann eine Funktion  $\psi(x)$  im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  das Analogon zum einem Zahlentripel  $(v_1, v_2, v_3)^\top$  im  $\mathbb{R}^3$  sein? Um das zu verstehen, überlegen wir zunächst, dass wir das Zahlentripel mit den drei Zahlen  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v_3$  ebenso durch eine Funktion  $v(i)$  ersetzen könnten, was uns erlauben würde, den Vektor (in diesem Koordinatensystem) als  $(v(1), v(2), v(3))^\top$  anzuschreiben. Es gilt für  $v(i)$ , dass  $i$  nur die Werte 1, 2 oder 3 annehmen kann. Da wir aber über den  $\mathbb{R}^3$  hinausgehen wollen, nehmen wir im nächsten Schritt einen unendlich-dimensionalen Raum  $\mathbb{R}^\infty$  an. Spätestens hier wird klar, dass wir einen Vektor nicht mehr durch das Anschreiben von einfachen Zahlentupeln  $(v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, \dots)^\top$  mit unendlich vielen Einträgen anschreiben können. Es gibt keine sinnvolle Alternative dazu, als die unendlich vielen Werte  $v_i$  durch die Funktion  $v(i)$  darzustellen. Im letzten Schritt zur Verallgemeinerung nehmen wir an, dass unser Vektorraum so groß wird, dass nicht einmal die abzählbar unendliche Anzahl von Werten  $v(i)$  mit  $i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  ausreicht, um den Vektor darzustellen. So gibt es zwischen dem Wert von  $v(1)$  und  $v(2)$  noch ein unendliches Kontinuum an Werten, beispielsweise  $v(1.5)$ ,  $v(1.3333)$ ,  $v(\sqrt{2})$ , etc. Unser Vektor wird nunmehr endgültig durch eine Funktion  $v(i)$  mit  $i \in \mathbb{R}$  dargestellt!

Der Vektorraum wurde so vergrößert, dass wir mit den abzählbaren Werten  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ , etc. nicht mehr auskommen. Statt  $\mathbf{v}$  schreiben wir nun  $|\psi\rangle$  (um zu verdeutlichen, dass wir uns in einem vielfach höher-dimensionalen Raum – dem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  – befinden), zudem tauschen wir  $v_i \equiv v(i)$  oder  $\tilde{v}_i \equiv \tilde{v}(i)$  durch (beispielsweise)  $\psi(x)$  oder  $\tilde{\psi}(p)$  aus. Mit dieser Veranschaulichung kann man sich nun auch leichter vorstellen, wie zwei Vektoren im Hilbertraum orthogonal aufeinander stehen können, und wie man dies berechnet. Verbildlichen wir zunächst wieder zwei Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  im  $\mathbb{R}^3$ , dann folgt für das innere Produkt:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 a_i b_i = \sum_{i=1}^3 \tilde{a}_i \tilde{b}_i \quad (3.3)$$

Ist dieser Wert gleich Null, dann sind  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  orthogonal. Der Wert des inneren Produkts ist dabei unabhängig vom verwendeten Koordinatensystem. Wenn wir mit  $\Delta i$  den Abstand zwischen den möglichen Indexwerten  $i$  meinen, dann ist  $\Delta i = 1$ , und es gilt für  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  im  $\mathbb{R}^3$  beziehungsweise im  $\mathbb{R}^\infty$ :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 \Delta i a_i b_i = \sum_{i=1}^3 \Delta i \tilde{a}_i \tilde{b}_i \quad \text{und} \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta i a(i) b(i) = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta i \tilde{a}(i) \tilde{b}(i) \quad (3.4)$$

Im Falle des  $\mathbb{R}^\infty$  schreiben wir die Werte  $a_i$  und  $b_i$  nicht mehr an, sondern drücken diese nur mehr mit den Funktionen  $a(i)$  und  $b(i)$  aus. Wechselt man vom  $\mathbb{R}^\infty$  in den  $\mathbb{C}^\infty$ , muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass jeweils einer der Zahlenwerte komplex zu konjugieren ist:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta i a^*(i) b(i) = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta i \tilde{a}^*(i) \tilde{b}(i) \quad (3.5)$$

Im Hilbertraum der quadratintegriblen Funktionen, wo es keine abzählbaren Indizes mehr gibt, berechnen wir das innere Produkt zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  schließlich so:

$$\langle a|b\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx a^*(x) b(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{a}^*(p) \tilde{b}(p) \quad (3.6)$$

Der „Index“ heißt jetzt beispielsweise  $x$  oder  $p$  anstatt  $i$ , die „Indexgrenzen“ gehen nun kontinuierlich über den ganzen Raum; schlussendlich wird die Summe zu einem Integral.

### 3.1.2 Dualer Raum und Bra-Vektoren

Wir haben in der Einleitung beschrieben, dass man in der Dirac-Notation das Skalarprodukt  $\langle\phi|\psi\rangle$  gewissermaßen zerlegt, und nicht nur dem rechten Teil  $|\psi\rangle$  als „Ket-Vektor“ eine eigenständige Identität gibt, sondern auch dem linken Teil  $\langle\phi|$  als „Bra-Vektor“. Für das grundlegende Verständnis reicht es meistens völlig aus, sich den Bra-Vektor einfach als „linken Teil des Skalarprodukts“ vorzustellen. Da wir die Bra-Vektoren aber doch als eigenständige Objekte betrachten, macht es Sinn, sich zu überlegen, zu welchem Raum die Bra-Vektoren gehören, und welche Eigenschaften sie haben.

Was ist also ein Bra-Vektor? Die Antwort liefert das Skalarprodukt, aus dem wir den Bra-Vektor ursprünglich „extrahiert“ haben: Immer wenn wir einen Bra-Vektor  $\langle\phi|$  mit einem Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  verbinden, dann erhalten wir ein Skalarprodukt  $\langle\phi|\psi\rangle$ , welches uns eine (komplexe) Zahl liefert. Man kann also sagen, dass der Bra-Vektor ein mathematisches Objekt ist, das einen Ket-Vektor als Input bekommt und eine Zahl ausgibt. Solch ein Objekt nennt man ein *Funktional*. Genauer gesagt ist ein Bra-Vektor ein *lineares Funktional*, denn es gilt:

$$\begin{aligned} \langle\phi|(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle) &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) (\alpha\psi_1(\mathbf{r}) + \beta\psi_2(\mathbf{r})) = \\ &= \alpha \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi_1(\mathbf{r}) + \beta \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) = \\ &= \alpha \langle\phi|\psi_1\rangle + \beta \langle\phi|\psi_2\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

Der Raum aller Bra-Vektoren ist also der *Raum aller linearen Funktionalen* des Hilbertraums! Diesen Raum nennt man den *Dualraum*. Es lässt sich zeigen, dass alle Eigenschaften des Vektorraums aus dem vorangegangenen Abschnitt auch für Dualvektoren erfüllt sind, weswegen auch der Dualraum einen Vektorraum darstellt und so die Bezeichnung als *Bra-Vektoren* erlaubt.

Durch Transposition und komplexe Konjugation (kurz: „daggern“) kann ein Ket-Vektor in einen Bra-Vektor umgeschrieben werden, und umgekehrt:

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi| \quad \text{und} \quad \langle\psi|^\dagger = |\psi\rangle \quad (3.8)$$

Die Verwendung der komplexen Konjugation ist aufgrund der Art, wie das Skalarprodukt berechnet wird, leicht verständlich. Was es mit der zusätzlichen Transposition auf sich hat, wird erst in weiterer Folge klar werden.

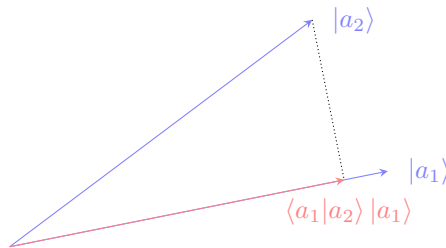
### 3.1.3 Das Skalarprodukt

#### Vertiefung: Definition Hilbertraum

Ein Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist ein (linearer) Vektorraum mit einem Skalarprodukt  $\langle \psi | \psi \rangle$ , welches eine entsprechende Norm  $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$  induziert. Der Raum muss außerdem vollständig sein, was bedeutet, dass für jede konvergente Cauchy-Folge  $\psi_i \in \mathcal{H}$  gilt, dass deren Grenzwert  $\lim_{i \rightarrow \infty} \psi_i$  wieder in  $\mathcal{H}$  liegt.

Sei  $|\psi\rangle$  nun ein Element des Hilbertraums  $\mathcal{H}$ , dann gilt für das Skalarprodukt  $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$ . Das Skalarprodukt ist also positiv-semidefinit; die Gleichheit  $\langle \psi | \psi \rangle = 0$  ist nur erfüllt, wenn  $|\psi\rangle = 0$  entspricht.

Gemäß Definition können wir nur von einem Hilbertraum sprechen, wenn es sich um einen Vektorraum handelt, der auch mit einem Skalarprodukt für die Vektoren ausgestattet ist, und wir über das Skalarprodukt eine Norm definieren können. Dies soll nun der Fall sein: Ein Skalarprodukt der Form  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  ist als Ausgangspunkt unserer Überlegungen jedenfalls schon vorhanden.



**Abb. 13:** Schematische Darstellung des Skalarproduktes als Projektion eines Vektors  $|a_2\rangle$  auf  $|a_1\rangle$  im zweidimensionalen Raum  $\mathbb{R}^2$ .

Dieses Skalarprodukt  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  kann, ganz analog zu den anschaulichen Ortsvektoren im  $\mathbb{R}^3$ , so interpretiert werden, dass der Zustand  $|\psi_2\rangle$  auf  $|\psi_1\rangle$  projiziert wird. Genau so wie bei den Ortsvektoren im  $\mathbb{R}^3$  können wir damit auch bei den abstrakten Vektoren im Hilbertraum definieren: Wenn  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  orthogonal aufeinander sind, dann gilt:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 \quad (3.9)$$

$|\psi_1\rangle$  enthält in diesem Fall keine zu  $|\psi_2\rangle$  parallele Komponente. Mit Hilfe von  $\langle \psi | \psi \rangle$  kann man nun die Norm  $\|\psi\|$  eines Zustandvektors  $|\psi\rangle$  definieren:

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \geq 0 \quad (3.10)$$

Dass der Ausdruck (3.10) immer eine reelle Zahl größer-gleich Null liefert, ist eine notwendige Voraussetzung dafür, dass es sich um eine Norm handelt. Auch eine weitere Voraussetzung ist erfüllt: Ausdruck (3.10) liefert dann und nur dann den Wert Null, wenn  $|\psi\rangle$  gleich dem Nullvektor  $|0\rangle$  ist:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 0 \iff |\psi\rangle = |0\rangle \quad (3.11)$$

Eine weitere Eigenschaft des Skalarproduktes ist, dass es linear im zweiten Argument ist (dies gilt nach unserer Definition, in manchen Gebieten der Mathematik und Physik wird auch Linearität im ersten Argument gefordert):

$$\langle \psi_1 | \alpha \psi_2 + \beta \psi_3 \rangle = \langle \psi_1 | \alpha \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \beta \psi_3 \rangle = \alpha \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \beta \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle \quad (3.12)$$



Für das erste Argument ist das Skalarprodukt allerdings semilinear, was folgendes bedeutet:

$$\langle \alpha\psi_1 + \beta\psi_2 | \psi_3 \rangle = \langle \alpha\psi_1 | \psi_3 \rangle + \langle \beta\psi_2 | \psi_3 \rangle = \alpha^* \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + \beta^* \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle \quad (3.13)$$

(3.12) und (3.13) zusammen bedeuten, dass es sich beim Skalarprodukt um eine sogenannte *Sesquilinearform* mit der folgenden Eigenschaft handelt:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad (3.14)$$

Skalare Größen können somit immer aus der Ket-Klammer herausgezogen werden:

$$|\alpha\psi\rangle = \alpha |\psi\rangle \quad (3.15)$$

Bei Bra-Vektoren müssen wir beachten, dass Skalare, welche in der Bra-Klammer stehen, komplex konjugiert und transponiert (kurz: „gedaggert“) werden. Bei einem Skalar  $\alpha$  ist  $\alpha^\dagger = \alpha^*$ ; für Bra-Vektoren gilt daher:

$$\langle \psi \alpha | = \langle \psi | \alpha^* \quad (3.16)$$

Weiters folgt für einen Ket-Vektor wegen der allgemeinen Regel für die (komplex-konjugierte) Transposition  $(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$ :

$$(\alpha |\psi\rangle)^\dagger = |\psi\rangle^\dagger \alpha^\dagger = \langle \psi | \alpha^* \quad (3.17)$$

Für das Skalarprodukt können wir die *Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung* anschreiben:

$$|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle| \leq \|\psi_1\| \cdot \|\psi_2\| \quad (3.18)$$

Mit (3.18) kann auch die *Dreiecksungleichung* für die beliebigen Zustandsvektoren  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  motiviert werden:

$$\|\psi_1 + \psi_2\| \leq \|\psi_1\| + \|\psi_2\| \quad (3.19)$$

#### Beispiel: Dreiecksungleichung

Aus der Cauchy-Schwarz'schen Ungleichung lässt sich leicht die Gültigkeit der Dreiecksungleichung zeigen. Die Norm der Summe zweier Zustandsvektoren  $|\psi\rangle$  und  $|\phi\rangle$  wird quadriert um Wurzeln zu eliminieren, wodurch sich ergibt:

$$\begin{aligned} \|\phi + \psi\|^2 &= \|\phi\|^2 + \|\psi\|^2 + \langle \phi | \psi \rangle + \langle \psi | \phi \rangle \stackrel{(3.18)}{\leq} \\ &\leq \|\phi\|^2 + \|\psi\|^2 + \|\phi\| \cdot \|\psi\| + \|\psi\| \cdot \|\phi\| = \\ &= \|\phi\|^2 + \|\psi\|^2 + 2\|\phi\| \cdot \|\psi\| = \\ &= (\|\phi\| + \|\psi\|)^2 \end{aligned}$$

Ebendiese Ungleichheit folgt aus (3.18), mit welcher eine Abschätzung der Größe von  $\langle \phi | \psi \rangle$  möglich wird. Zieht man nun von beiden Seiten die Wurzel erhält man exakt die Dreiecksungleichung (3.19):

$$\|\phi + \psi\| \leq \|\phi\| + \|\psi\|$$

### 3.1.4 Vollständiges Orthonormalsystem und Dimension des Hilbertraums

Genau wie bei den anschaulichen Ortsvektoren im  $\mathbb{R}^3$ , kann man auch in einem  $N$ -dimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}$  jeden Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  als Linearkombination von orthonormalen Basiszuständen  $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots, |\phi_N\rangle\}$  darstellen:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (3.20)$$

Anders als im  $\mathbb{R}^3$  sind die Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  jedoch komplexwertig:  $c_i \in \mathbb{C}$ . Wenn alle Basisvektoren  $|\phi_i\rangle$  orthogonal zueinander stehen und auf die Länge 1 normiert sind, so dass  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$  gilt, dann spricht man von einem *Orthonormalsystem* (ONS). Die Dimension eines Hilbertraums ist durch die maximal möglich Anzahl linear unabhängiger Basisvektoren gegeben. Enthält eine orthonormale Basis in einem  $N$ -dimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  genau  $N$  orthonormalen Vektoren, dann handelt es sich bei dieser Basis um ein *vollständiges* Orthonormalsystem (VONS). Mit einem VONS als Basis kann jeder beliebige Vektor in  $\mathcal{H}_N$  mit  $N$  Entwicklungskoeffizienten  $c_1, \dots, c_N$  dargestellt werden.

Je nach der Art des betrachteten Quantensystems ist die Dimension des zugrundeliegenden Hilbertraums endlich, oder auch (abzählbar) unendlich. Für viele Phänomene ist sogar eine Erweiterung des Hilbertraums auf einen überabzählbar-unendlich-dimensionalen Raum notwendig, den sogenannten *erweiterten Hilbertraum*. Vorerst wollen wir uns aber auf endlich-dimensionale Hilberträume konzentrieren.

Mittels der in (3.20) gezeigten Zerlegung in Basisvektoren kann ein abstrakter Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  als Spaltenvektor in  $\mathbb{C}^N$  dargestellt werden, der die Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  beinhaltet:

$$|\psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle + \dots + c_N |\phi_N\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Der zugehörige Bra-Vektor  $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$  wird dann entsprechend durch den komplex konjugierten, transponierten Spaltenvektor von (3.21) – also einen Zeilenvektor – dargestellt:

$$\langle\psi| = c_1^* \langle\phi_1| + c_2^* \langle\phi_2| + \dots + c_N^* \langle\phi_N| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} (c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_N^*) \quad (3.22)$$

Es ist zu beachten, dass die Zahlenwerte in den Vektoren (3.21) und (3.22) von der gewählten Basis abhängen. Daher sollte man anstelle eines Gleichheitszeichens einen Pfeil verwenden, der auch die zu Grunde liegende Basis festlegt (in unserem Fall  $\{|\phi_i\rangle\}$ ). Das Skalarprodukt  $\langle\psi|\psi\rangle$  kann als Multiplikation von Zeilen- und Spaltenvektor ausgedrückt werden, und ist von der gewählten Basis *unabhängig*, weswegen durchaus wieder ein Gleichheitszeichen verwendet werden kann:

$$\langle\psi|\psi\rangle = (c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_N^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + \dots + c_N^* c_N \quad (3.23)$$

### 3.1.5 Operatoren in der Bracket-Schreibweise

Auch für Operatoren gibt es im Dirac-Formalismus eine kompakte Schreibweise. Wir haben Operatoren bereits als mathematische Objekte kennengelernt, die eine Wellenfunktion „als Input bekommen“ (oder, wie man für gewöhnlich sagt: „auf eine Wellenfunktion wirken“) und als Ergebnis eine andere Funktion liefern. Wenn wir dies nun auf die abstraktere Dirac-Notation mit Vektoren im Hilbertraum übertragen, dann ist ein Operator  $\hat{A}$  eine (in unserem Fall lineare) Abbildung aus dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  in den gleichen Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  ( $\hat{A} : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_N$ ). Ein Operator  $\hat{A}$  wirkt immer nur von links auf einen Ket-Zustand  $|\psi\rangle$ , eine Wirkung des Operators  $\hat{A}$  von rechts auf den Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  ist nicht definiert:

$$|\hat{A}\psi_1\rangle = \hat{A}|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle \quad (3.24)$$

Sehr wohl kann aber der komplex transponierte (adjungierter) Operator  $\hat{A}^\dagger$  von rechts auf eine Bra-Zustand wirken:

$$\langle\hat{A}\psi_1| = \langle\psi_1|\hat{A}^\dagger = \langle\psi_2| \quad (3.25)$$

Dass wir  $\langle\hat{A}\psi_1| = \langle\psi_1|\hat{A}^\dagger$  in (3.25) formulieren können liegt daran, dass die Bra-Klammer  $\langle\cdot|$  wie ein „dagger“-Operator auf  $\hat{A}$  und  $\psi$  wirkt und die Regel  $(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$  geltend wird.

**Wichtige Begriffe im Bezug auf Operatoren** Besondere Bedeutung in der Quantenmechanik haben *hermitesche* Operatoren. Diese sind definiert über die Relation  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ . Solche Operatoren wirken auf einen Ket-Vektor (nach rechts) gleich wie auf einen Bra-Vektor (nach links). *Unitäre* Operatoren hingegen haben die Eigenschaft, dass die Inverse und die Adjungierte eines Operators  $\hat{U}$  übereinstimmen:

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger \quad \text{und} \quad \hat{U}\hat{U}^{-1} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{1} \quad (3.26)$$

Ganz allgemein soll für alle  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$  ein *adjungierter* Operator  $\hat{A}^\dagger$  definiert sein über:

$$\forall |\psi\rangle, |\phi\rangle : \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle = [(\langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle)^\dagger]^* = \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle^* \quad (3.27)$$

Ein Operator  $\hat{A}$  ist in seiner Wirkung auf einen Zustand  $|\psi\rangle$  *homogen*, was bedeutet, dass man einen Skalar  $\alpha$  und einen Operator  $\hat{A}$  immer vertauschen kann:

$$\hat{A} |\alpha\psi\rangle = \hat{A} \alpha |\psi\rangle = \alpha \hat{A} |\psi\rangle \quad (3.28)$$

Wir betrachten nur *lineare* Operatoren. Das heißt, wenn  $\hat{A}$  also auf eine Summe von Zuständen  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  wirkt, ist dies dasselbe, wie wenn der Operator auf jeden Zustand einzeln wirkt, und man danach die Summe bildet:

$$\hat{A} |\psi_1 + \psi_2\rangle = \hat{A} (|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \hat{A} |\psi_1\rangle + \hat{A} |\psi_2\rangle \quad (3.29)$$

### 3.2 Hermitesche Operatoren, Eigenfunktionen und Eigenwerte

Wirkt ein Operator  $\hat{A}$  auf einen Zustand  $|\psi_1\rangle$ , dann entsteht im Allgemeinen ein neuer Zustand, den wir beispielsweise  $|\psi_2\rangle$  nennen können:

$$\hat{A} |\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle$$

Es gibt jedoch für einen Operator  $\hat{A}$  auch Zustände  $|a_i\rangle$ , sodass folgende Beziehung gültig ist:

$$\hat{A} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle \quad (3.30)$$

Der Operator  $\hat{A}$  bildet also den Zustand  $|a_i\rangle$  wieder auf sich selbst ab, jedoch mit einer Skalierung  $a_i$  (wobei  $a_i$  ein Skalar sein muss). Nachdem es für jeden Operator von diesen speziellen Zuständen  $|a_i\rangle$  mehrere geben kann, nummerieren wir sie mit dem Subindex  $i$ . Generell erinnert uns (3.30) an das Eigenwertproblem aus der linearen Algebra, wo man zu einer Matrix  $A$  die entsprechenden Eigenvektoren  $\mathbf{v}_i$  und Skalare  $\lambda_i$  bestimmt, sodass die Eigenwertgleichung  $A\mathbf{v}_i = \lambda_i\mathbf{v}_i$  erfüllt ist. Die Relation (3.30) ist also eine Eigenwertgleichung für den Operator  $\hat{A}$ , mit den Eigenzuständen  $|a_i\rangle$  und den Eigenwerten  $a_i$ ! Die Menge aller Eigenzustände  $|a_i\rangle$  des Operators  $\hat{A}$  bildet einen Unterraum im zugrunde liegenden Hilbertraum – den sogenannten *Eigenraum* von  $\hat{A}$ . Wie bereits erwähnt, spielen in der Quantenmechanik hermitesche Operatoren eine besondere Rolle. Zur Wiederholung, für diese Operatoren gilt:

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (3.31)$$

#### 3.2.1 Reelle Eigenwerte von hermiteschen Operatoren

Und genauso, wie es bei einer hermiteschen Matrix  $A = A^\dagger$  nur reelle Eigenwerte  $\lambda_i$  gibt, hat ein hermitescher Operator  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  *ausschließlich* reelle Eigenwerte  $a_i$ . Davon kann man sich wie folgt überzeugen: Ist ein Operator  $\hat{A}$  und ein normierter Eigenvektor  $|a_i\rangle$  gegeben, kann man den zugehörigen Eigenwert  $a_i$  wie folgt ausdrücken:

$$\underbrace{\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle}_{\substack{\hat{A} \text{ wirkt nach} \\ \text{rechts}}} = \underbrace{\langle a_i | a_i | a_i \rangle}_{\substack{\text{Skalar } a_i \text{ ver-} \\ \text{tauscht mit } \langle a_i |}} = a_i \underbrace{\langle a_i | a_i \rangle}_{\substack{\text{normiert}}} = a_i \quad (3.32)$$

Wenn der Operator  $\hat{A}$  hermitesch ist, kann man  $\hat{A}$  allerdings auch nach links wirken lassen und (3.32) wir folgt anschreiben:

$$\underbrace{\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle}_{\hat{A}=\hat{A}^\dagger} = \underbrace{\langle a_i | \hat{A}^\dagger | a_i \rangle}_{\hat{A}^\dagger \text{ wirkt nach links}} = \underbrace{\langle a_i | a_i^* | a_i \rangle}_{\text{Skalar } a_i^* \text{ ver- tauscht mit } \langle a_i |} = a_i^* \underbrace{\langle a_i | a_i \rangle}_{\text{normiert}} = a_i^* \quad (3.33)$$

Es sollte nun für einen hermiteschen Operator keinen Unterschied machen ob er von rechts auf einen Ket-Vektor oder von links auf einen Bra-Vektor wirkt. Die beiden Gleichungen (3.32) und (3.33) müssen daher gleichzeitig erfüllt sein. Damit folgt:

$$a_i = a_i^* \iff a_i \in \mathbb{R} \quad (3.34)$$

Hermitesche Operatoren haben also tatsächlich reelle Eigenwerte. Doch was bedeutet das physikalisch? Rufen wir uns dazu in Erinnerung, dass Ket-Vektoren wie  $|a_i\rangle$  *Zuständen* von Quantensystemen entsprechen. Die Anwendung eines hermiteschen Operators  $\hat{A}$  auf einen Zustand ist in der Quantentheorie mit der *Messung* der entsprechende Observable verknüpft. Dass es nun zu jedem Operator  $\hat{A}$  die Eigenzustände  $|a_i\rangle$  mit den Eigenwerten  $a_i$  gibt, bedeutet also zunächst folgendes: Befindet sich das System im Eigenzustand  $|a_i\rangle$ , messen wir *immer* den Messwert  $a_i$ . Dies mag trivial wirken, aber erinnern wir uns: Messungen an Quantensystemen sind in der Regel mit einer gewissen Unschärfe behaftet. Selbst wenn man ein Experiment jedesmal genau gleich präpariert, kann das Messergebnis bei jeder Messung vom vorigen abweichen. Daher ist ein Quantenzustand, der jedesmal dasselbe Messergebnis liefert, in der Quantenwelt eher die Ausnahme als die Regel und somit etwas besonderes!

Nebenbei verstehen wir jetzt auch, warum wir zur Darstellung von Observablen ausgerechnet hermitesche Operatoren (mit reellen Eigenwerten) benötigen: Die Eigenwerte der Operatoren entsprechen den *Messwerten* von Eigenzuständen, und Messwerte werden stets durch reelle Zahlen dargestellt.

### 3.2.2 Orthogonalität der Eigenzustände von hermiteschen Operatoren

Wir haben in (3.34) gezeigt, dass hermitesche Operatoren reelle Eigenwerte  $a_i \in \mathbb{R}$  haben. Das bedeutet dankenswerterweise, dass wir uns bei einem hermiteschen Operator  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  nicht den Kopf zerbrechen müssen, ob er nach rechts auf einen Ket-Vektor, oder nach links auf einen Bra-Vektor wirkt. Wegen der Hermitizität von  $\hat{A}$  gilt für die Eigenvektoren  $|a_i\rangle$  und  $\langle a_i|$  gleichermaßen:

$$\hat{A} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle \quad \text{und} \quad \langle a_i | \hat{A} = \langle a_i | a_i$$

Damit können wir zeigen, dass bei einem hermiteschen Operator  $\hat{A}$  zwei beliebige Eigenzustände  $|a_i\rangle$  und  $|a_j\rangle$  ( $i \neq j$ ) immer *orthogonal* zueinander stehen.

**System ohne Entartung** Lassen wir zuerst  $\hat{A}$  auf einen Zustand  $|a_i\rangle$  wirken und bilden das Ergebnis auf  $\langle a_j|$  ab – aufgrund der Hermitizität des Operators können wir jedoch auch auf  $\langle a_j|$  einwirken und jenes Ergebnis auf  $|a_i\rangle$  projizieren. Wir erhalten also zwei Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & \langle a_j | \hat{A} | a_i \rangle = a_i \langle a_j | a_i \rangle \quad | \text{Wirkung nach rechts} \\ \text{(II)} \quad & \langle a_j | \hat{A} | a_i \rangle = a_j \langle a_j | a_i \rangle \quad | \text{Wirkung nach links} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Ziehen wir in (3.35) die untere von der oberen Gleichung ab, erhalten wir:

$$\text{(I)} - \text{(II)} \quad 0 = (a_i - a_j) \langle a_j | a_i \rangle \quad (3.36)$$

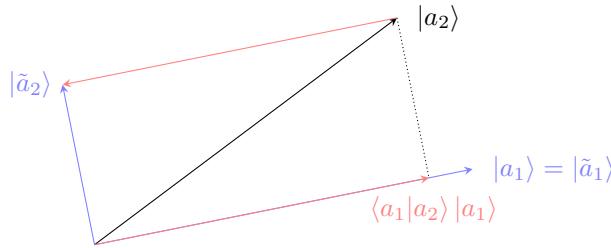
(3.36) ist dann erfüllt, wenn entweder die Eigenwerte  $a_i$  und  $a_j$  gleich sind, oder  $\langle a_j | a_i \rangle$  verschwindet; letzteres ist der Fall, wenn ein Eigenzustand dem Nullvektor entspricht oder beide

Eigenzustände orthogonal aufeinander stehen. Gilt nun für alle Eigenwerte  $a_i \neq a_j$ , dann sagt man, dass sie nicht *entartet* sind und die einzige nicht-triviale Möglichkeit (3.36) zu erfüllen dem Folgendem entspricht:

$$\langle a_i | a_j \rangle = 0 \quad (3.37)$$

Das bedeutet also, dass die Eigenzustände von hermiteschen Operatoren mit nicht-entarteten Eigenwerten orthogonal aufeinander stehen! Sind die Eigenwerte zweier oder mehrerer (linear unabhängiger) Eigenvektoren gleich ( $a_i = a_j$ ), dann spricht man von *Entartung*, und die Eigenfunktionen müssen nicht mehr zwingend aufeinander orthogonal sein:  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle \neq 0$ . Gehören  $n$  linear unabhängige Zustände zum selben Eigenwert, so spricht man von  $n$ -facher Entartung.

**System mit Entartung** Der Fall der Entartung soll nun genauer betrachtet werden: Es gelte für die ersten beiden Eigenwerte  $a_1 = a_2$ . Die zugehörigen Eigenfunktionen  $|a_1\rangle$  und  $|a_2\rangle$  seien zwar normiert, aber sie stehen wegen der Entartung nicht orthogonal zueinander:  $\langle a_1 | a_2 \rangle \neq 0$ . Mittels Linearkombinationen von  $|a_1\rangle$  und  $|a_2\rangle$  können allerdings immer orthogonale Zustände konstruiert werden – im Rahmen des *Gram-Schmidt-Orthogonalisierungsverfahrens* kann dies über einen einfachen Algorithmus durchgeführt werden.



**Abb. 14:** Konstruktion eines Zustands  $|\tilde{a}_2\rangle$ , welcher die Bedingung  $\langle \tilde{a}_1 | \tilde{a}_2 \rangle = \langle a_1 | \tilde{a}_2 \rangle = 0$  erfüllt.

Ziel des Gram-Schmidt-Verfahrens ist es, zwei neue (normierte) Zustände  $|\tilde{a}_1\rangle$  und  $|\tilde{a}_2\rangle$  zu finden, für welche nun gilt:  $\langle \tilde{a}_1 | \tilde{a}_2 \rangle = 0$ . Man wählt der Einfachheit halber für den ersten neuen Zustand:

$$|\tilde{a}_1\rangle = |a_1\rangle \quad (3.38)$$

Für  $|\tilde{a}_2\rangle$  wird zunächst  $|a_2\rangle$  auf  $|a_1\rangle$  projiziert, wodurch wir den parallelen Anteil der beiden Eigenzustände erhalten – dieser ist durch den in der Abbildung 14 rot gefärbten Vektor  $\langle a_1 | a_2 \rangle |a_1\rangle$  dargestellt. Wird der Parallelanteil vom ursprünglichen Zustand  $|a_2\rangle$  abgezogen, bleibt nur noch die auf  $|a_1\rangle$  orthogonale Komponente  $|\tilde{a}_2\rangle$  übrig. Es gilt daher:

$$|\tilde{a}_2\rangle = |a_2\rangle - \langle a_1 | a_2 \rangle |a_1\rangle \quad (3.39)$$

Es wurde die Orthogonalität zwischen den neu konstruierten Zuständen gefordert, was leicht überprüft werden kann:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{a}_1 | \tilde{a}_2 \rangle &= \langle a_1 | \tilde{a}_2 \rangle \stackrel{(3.39)}{=} \\ &= \langle a_1 | (|a_2\rangle - \langle a_1 | a_2 \rangle |a_1\rangle) = \\ &= \langle a_1 | a_2 \rangle - \langle a_1 | \langle a_1 | a_2 \rangle |a_1\rangle = \quad | \langle a_1 | a_2 \rangle \text{ ist ein Skalar} \Rightarrow \text{rausziehen} \\ &= \langle a_1 | a_2 \rangle - \langle a_1 | a_2 \rangle \langle a_1 | a_1 \rangle = \quad | \langle a_1 | a_1 \rangle = 1 \\ &= \langle a_1 | a_2 \rangle - \langle a_1 | a_2 \rangle = 0 \quad \square \end{aligned} \quad (3.40)$$

Für eine allgemeine Anzahl  $n$  von zu orthogonalisierenden Eigenfunktionen gilt für das Gram-Schmidt-Verfahren:

$$|\tilde{a}_i\rangle = |a_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\langle a_j | a_i \rangle}{\langle a_j | a_j \rangle} |a_j\rangle \quad (3.41)$$

Da zwischen den betroffenen Vektoren immer der parallele Anteil abgezogen wird, bleibt schlussendlich nur der gewünschte orthogonale Zustandsvektor übrig.

### 3.3 Matrixdarstellung eines Operators

Wir betrachten nun einen Operator  $\hat{A}$ , dessen Eigenfunktionen  $|a_j\rangle$  zu den diskreten Eigenwerten  $a_j$  bekannt sind, wodurch die Eigenwertgleichung  $\hat{A}|a_j\rangle = a_j|a_j\rangle$  erfüllt ist. Projiziert man jene Eigenwertgleichung nun auf einen weiteren Eigenzustand  $a_i$ , erhält man:

$$A_{ij} = \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle = \langle a_i|a_j|a_j\rangle = a_j \langle a_i|a_j\rangle \quad (3.42)$$

Weil  $a_j$  eine skalare Größe ist, konnten wir sie im letzten Schritt aus der Braket-Klammer herausziehen.  $A_{ij}$  ist nun die *Matrixdarstellung* des Operators  $\hat{A}$  im Raum seiner Eigenfunktionen, wobei der Index  $i$  dem Zeilenindex und Index  $j$  dem Spaltenindex entspricht. Da  $i$  und  $j$  den gleichen Wertebereich haben, ist  $A_{ij}$  eine quadratische Matrix.

**System ohne Entartung** Treten keine Entartungen auf, können weitere Aussagen über  $A_{ij}$  getroffen werden: Da jedem Eigenwert  $a_i$  eine einzige Eigenfunktion  $|a_i\rangle$  zugeordnet ist, müssen diese jeweils orthogonal zueinander stehen, und (3.42) vereinfacht sich zu:

$$A_{ij} = \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle = a_i \langle a_i|a_j\rangle = a_i \delta_{ij} \quad (3.43)$$

Die Matrix ist also ohne Entartung diagonal und kann daher im Raum der Eigenfunktionen (in der sogenannten Eigenbasis) angeschrieben werden als:

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \vdots \\ 0 & a_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} = \text{diag}\{a_1, a_2, \dots\} \quad (3.44)$$

**System mit Entartung** Lässt man die Annahme fallen, dass keine Entartungen auftreten dürfen, geht zwar die strikte Diagonalität verloren, allerdings gilt weiterhin Blockdiagonalität. Nehmen wir beispielsweise an zwei Eigenfunktionen  $|a_k\rangle$  und  $|a_l\rangle$  haben denselben Eigenwert  $a_k$ , dann gilt  $\langle a_k|a_l\rangle \neq \delta_{kl}$ . Die Matrix ist schließlich blockdiagonal:

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots & \\ 0 & a_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & \begin{pmatrix} \ddots & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Die Form der Blockmatrix kann im speziellen Fall (zweifache Entartung der Eigenzustände ( $|a_3\rangle$  und  $|a_4\rangle$  mit einem gemeinsamen Eigenwert  $a_3$  von insgesamt vier möglichen Eigenzuständen) schnell angeschrieben werden: Für die Nebendiagonalelemente gilt  $\langle a_3|\hat{A}|a_4\rangle = a_3 \langle a_3|a_4\rangle$  (wir haben  $\hat{A}$  hier nach links wirken lassen), und  $\langle a_4|\hat{A}|a_3\rangle = a_3 \langle a_4|a_3\rangle$  (hier wirkt  $\hat{A}$  nach rechts), wodurch sich der Block in Matrixdarstellung anschreiben lässt als:

$$A_{34}^{\text{Block}} = a_3 \begin{pmatrix} 1 & \langle a_3|a_4\rangle \\ \langle a_4|a_3\rangle & 1 \end{pmatrix} = a_3 \begin{pmatrix} 1 & \langle a_3|a_4\rangle \\ \langle a_3|a_4\rangle^* & 1 \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

#### 3.3.1 Projektionen und Spektraldarstellung

Nach (3.20) kann jeder beliebige Zustand  $|\psi\rangle$  in einem  $N$ -dimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$  immer durch eine Menge von Basiszuständen  $\{|\phi_i\rangle\}$  dargestellt werden. Es ist besonders praktikabel, dafür normierte, orthogonale Basisvektoren (also ein Orthonormalsystem, kurz ONS) zu nehmen. Dann gilt:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \langle \phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (3.47)$$

Jeder Entwicklungskoeffizient  $c_i$  in (3.47) kann bei einem ONS – genau so wie im anschaulichen  $\mathbb{R}^3$  – einfach durch Projektion auf den entsprechenden Basisvektor  $|\phi_i\rangle$  berechnet werden:

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (3.48)$$

Aus der Vollständigkeit des Hilbertraums  $\mathcal{H}_N$  folgt, dass man eine vollständige Orthonormalbasis (kurz: VONS) finden kann. Bildet man das Tensorprodukt  $|\phi_i\rangle \langle \phi_i|$  aus den Basisvektoren und summiert über sämtliche mögliche Zustände  $i$ , kann eine „vollständige Eins“ (also, ein Einheitsoperator  $\mathbb{1}$ , der den Zustand nicht verändert) konstruiert werden:

$$\mathbb{1} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (3.49)$$

Wenn wir eine vollständige Eins auf eine Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  wirken lassen, erhalten wir natürlich wieder  $|\psi\rangle$ , daher  $\mathbb{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ . Sehen wir uns genauer an, was passiert, wenn wir die vollständige Eins so wie in (3.49) definiert auf  $|\psi\rangle$  wirken lassen:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(3.49)}{=} \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \psi \rangle |\phi_i\rangle \stackrel{(3.48)}{=} \sum_i c_i |\phi_i\rangle \stackrel{(3.47)}{=} |\psi\rangle \quad \square$$

Somit können wir  $|\phi_i\rangle \langle \phi_i|$  als einen Operator  $\hat{P}_i$  auffassen, der  $|\psi\rangle$  in den  $i$ -ten Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  – wobei mit  $c_i$  skaliert wird – „dreht“. Die Wirkung von  $\hat{P}_i$  sei folgendermaßen definiert:

$$\hat{P}_i |\psi\rangle = c_i |\phi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{P}_i = |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (3.50)$$

$\hat{P}_i$  ist ein *Projektionsoperator*, was man an seiner Idempotenz erkennt:  $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$  (und damit gilt, über vollständige Induktion:  $\hat{P}_i^n = \hat{P}_i$ ). Dass das so ist, lässt sich leicht zeigen:

$$\hat{P}_i^2 \stackrel{(3.50)}{=} |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \phi_i \rangle \langle \phi_i| = |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \stackrel{(3.50)}{=} \hat{P}_i \quad \square$$

Den Trick, dass man den Einheitsoperator  $\mathbb{1}$  jederzeit einfügen kann, wird auch verwenden, um einen Operator  $\hat{A}$  in seiner Eigenbasis  $\{|a_i\rangle\}$  darzustellen:

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} \stackrel{(3.49)}{=} \\ &= \left( \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| \right) \hat{A} \left( \sum_j |a_j\rangle \langle a_j| \right) = \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle \langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle \langle a_j| = \quad | \hat{A} | a_j \rangle = a_j | a_j \rangle \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle \langle a_i | a_j | a_j \rangle \langle a_j| = \quad | a_j \text{ ist ein Skalar} \Rightarrow \text{herausziehen} \\ &= \sum_i \sum_j a_j |a_i\rangle \langle a_i | a_j \rangle \langle a_j| = \quad | \langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij} \\ &= \sum_i \sum_j a_j |a_i\rangle \delta_{ij} \langle a_j| = \\ &= \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i| \end{aligned} \quad (3.51)$$

Man nennt diese Darstellung eines Operators die *Spektraldarstellung* in der Eigenbasis. In dieser Eigenbasis ist  $\hat{A}$  dann als Diagonalmatrix mit den entsprechenden Eigenwerten in der Diagonale darstellbar:

$$\hat{A} \xrightarrow{\{|a_i\rangle\}} \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots & \\ 0 & a_2 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ & & & a_N \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

Wenn der Operator  $\hat{A}$  hermitesch ist und somit  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  gilt, sind alle Eigenwerte  $a_i = a_i^*$  reelle Größen. Das kann in der folgenden Relation ausgenutzt werden:

$$\hat{A}^\dagger = \sum_i a_i (|\phi_i\rangle \langle \phi_i|)^\dagger = \sum_i a_i^* \langle \phi_i|^\dagger |\phi_i\rangle^\dagger = \sum_i a_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = \hat{A} \quad \square \quad (3.53)$$

### 3.4 Distributionenraum

#### Motivation: Kontinuierliche Messgrößen

In den vorangegangenen Kapiteln sind wir (mehr oder weniger stillschweigend) davon ausgegangen, dass es für einen Operator  $\hat{A}$  immer eine *abzählbare* Anzahl von Eigenzuständen gibt. Die Eigenwertgleichung  $\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle$  drückt dies durch den diskreten Index  $i$  aus. Die physikalische Bedeutung war, dass wir bei jeder einzelnen Messung immer nur einen Wert aus der Liste der möglichen Operator-Eigenwerte  $\{a_i\}$  messen können. Die zugehörigen Eigenzustände  $\{|a_i\rangle\}$  bilden ein VONS, weswegen wir allgemeine Zustände  $|\psi\rangle$  als Superposition der Eigenzustände  $|a_i\rangle$  darstellen können:  $|\psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$  mit  $c_i = \langle a_i|\psi\rangle$ . Noch simpler können wir  $|\psi\rangle$  in der Basis  $\{|a_i\rangle\}$  als Spaltenvektor repräsentieren und Operatoren als quadratische  $N \times N$ -Matrizen.

Das macht physikalisch in vielen Problemstellungen durchaus Sinn: Misst man beispielsweise die Energie eines Teilchens in einem unendlich tiefen Potentialtopf, dann zeigt das Messgerät bei jeder Energiemessung einen Wert aus der Liste der zum Hamilton-Operator gehörenden Eigenenergien an. Es gibt dabei eine niedrigste Energie  $E_1$  (Grundzustandsenergie), dann eine nächsthöhere Energie  $E_2$  (Energie des ersten angeregten Zustands), etc. Selbst wenn wir von unendlich vielen Energiewerten ausgehen: Die Energiebasis bleibt (in diesem Beispiel) immer abzählbar.

Offenbar gibt es aber Observablen, welche sich anders verhalten: Messen wir beispielsweise in einem eindimensionalen System den Ort eines Teilchens entlang der  $x$ -Achse, dann wird dies durch den entsprechenden Ortsoperator  $\hat{x}$  ausgedrückt. Doch im Allgemeinen werden wir nicht erwarten, dass es nur eine abzählbare Menge  $\{x_i\}$  von Orten gibt, an denen wir ein Teilchen bei einer Messung finden können. Die Schreibweise  $\hat{x}|x_i\rangle = x_i|x_i\rangle$ , die diskrete Eigenwerte  $\{x_i\}$  und Orts-Eigenvektoren  $\{|x_i\rangle\}$  impliziert, macht daher keinen Sinn mehr.

In den folgenden Kapiteln werden wir uns damit auseinandersetzen, wie man dieses Problem löst. Offensichtlich muss man von einer abzählbaren Menge von Basisvektoren zu einer überabzählbaren Menge übergehen; dementsprechend ist ein allgemeiner Zustand  $|\psi\rangle$  nicht mehr als diskrete Superposition von Basisvektoren darstellbar, sondern nur mehr durch ein entsprechendes Integral. Damit zusammenhängend werden wir außerdem das Geheimnis lüften, wie man von der abstrakten Ket-Darstellung  $|\psi\rangle$  zur konkreteren Wellenfunktion  $\psi(x)$ , oder auch beispielsweise zu  $\tilde{\psi}(p)$  übergeht.

#### 3.4.1 Orts- und Impulseigenwerte und Eigenfunktionen

In einer eindimensionalen Aufgabenstellung werden wir im Allgemeinen nicht erwarten, dass es nur eine abzählbare Menge  $\{x_i\}$  von Orten gibt, an denen sich ein Teilchen bei einer Messung befinden kann. Die Schreibweise  $\hat{x}|x_i\rangle = x_i|x_i\rangle$  ist daher sinnlos, wenn man davon ausgeht, dass  $i$  nur ganzzahlige Werte annehmen darf. Um das Problem zu reparieren, könnte man natürlich vereinbaren, dass der Index  $i$  nicht nur ganzzahlige Werte, sondern beliebige reelle Werte annehmen darf. Zum Beispiel wäre  $x_{1.234}$  dann der Eigenwert, der einer Messung entspricht, bei der wir das Teilchen an der Position  $x = 1.234$  finden. An diesem Beispiel sieht man aber schon, dass wir den Index  $i$  in diesem Fall nicht mehr benötigen. Wenn  $x$  ohnehin jeden reellen



Wert annehmen kann, macht es in unserer Notation Sinn  $x$  anstatt  $x_i$  zu verwenden. Und da es für jeden reellen Eigenwert  $x$  einen zugehörigen Eigenvektor gibt, können wir diesen ebenfalls mit  $|x\rangle$  statt  $|x_i\rangle$  anschreiben. Damit lässt sich die (überabzählbar-unendliche) Menge an Eigenwertgleichungen für den Ortsoperator  $\hat{x}$  im Eindimensionalen wie folgt anschreiben:

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle \quad (3.54)$$

Entsprechend schreiben verallgemeinernd wir für den dreidimensionalen Ortsoperator  $\hat{\mathbf{r}}$  eine analoge Eigenwertgleichung an:

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \quad (3.55)$$

Die (überabzählbar-unendliche) Menge von Orts-Eigenvektoren  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  wird die *Ortseigenbasis* genannt. Es ist zu beachten, dass im dreidimensionalen Fall die zugehörigen Eigenwerte  $\mathbf{r}$  natürlich Ortsvektoren sind, die erst mit drei Zahlenwerten vollständig ausgedrückt werden können. In Analogie zum oben Gesagten kann man für den dreidimensionalen Impulsoperator  $\hat{\mathbf{p}}$  die *Impulseigenbasis*  $\{|\mathbf{p}\rangle\}$  definieren. Für jeden Impulseigenvektor  $|\mathbf{p}\rangle$  existiert ein Eigenwert  $\mathbf{p}$ , so dass die folgende Eigenwertgleichung gilt:

$$\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \quad (3.56)$$

Selbstverständlich lässt sich zu (3.56) auch eine eindimensionale Eigenwertgleichung zu jeder Komponente des Impulsoperators  $\hat{p}_i$  anschreiben. Wegen  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  kann man äquivalent auch für den Wellenzahloperator  $\hat{\mathbf{k}}$  schreiben:

$$\hat{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \quad (3.57)$$

An dieser Stelle müssen wir beachten: Die Wirkung von  $\hat{\mathbf{p}}$  beziehungsweise  $\hat{\mathbf{k}}$  aus (3.56) und (3.57) ist nur so einfach, weil wir das Eigenwertproblem in der jeweiligen Eigenbasis  $\{|\mathbf{p}\rangle\}$  oder  $\{|\mathbf{k}\rangle\}$  anschreiben. Wie beispielsweise die Wirkung des Impulsoperators in der Ortsbasis  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$  aussieht, werden wir in einem späteren Abschnitt diskutieren.

### 3.4.2 Vom abstrakten Ket-Vektor zur konkreten Wellenfunktion

Rekapitulieren wir, wie man bei einer *abzählbaren* Basis  $\{|a_i\rangle\}$  eine Wellenfunktion zerlegen kann und wie die Normierung aussieht:

$$|\psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle a_i|\psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle \quad \text{und} \quad \langle\psi|\psi\rangle = \sum_i c_i^* c_i = 1$$

Wenn wir es mit einer kontinuierlichen, *überabzählbaren* Basis wie der eindimensionalen Ortsbasis  $\{|x\rangle\}$  zu tun haben, dann müssen wir die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx c(x) |x\rangle \quad (3.58)$$

Auch die Normierung kann in ähnlicher Form zum diskreten Fall dargestellt werden, wobei wir (3.59) später genauer motivieren wollen:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx c^*(x) c(x) = 1 \quad (3.59)$$

Gleichzeitig wissen wir, dass das Skalarprodukt  $\langle\psi|\psi\rangle$  unabhängig von der Darstellung der Vektoren ist; es muss daher auch die folgende Relation valide sein:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx \psi^*(x) \psi(x) = 1 \quad (3.60)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (3.59) und (3.60) zeigt, dass  $c(x) = \langle x|\psi \rangle$  und  $\psi(x)$  offenbar identisch sind. Somit wissen wir nun, wie man formal vom abstrakten Vektor  $|\psi \rangle$  zur Wellenfunktion  $\psi(x)$  kommt:

$$\psi(x) = \langle x|\psi \rangle \quad (3.61)$$

Die abstrakte Wellenfunktion  $|\psi \rangle$  wird also in die Ortsbasis  $\{|x \rangle\}$  projiziert, um eine sinnvolle Darstellung eines Zustandes zu ermöglichen. Im dreidimensionalen Raum gilt für eine Wellenfunktion nach gleicher Argumentation wie im Eindimensionalen natürlich analog:

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi \rangle \quad (3.62)$$

Will man eine Wellenfunktion  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$ , die nicht den Ort als Funktionsargument hat, sondern einen Impuls, kann man ganz analog den abstrakten Ket-Vektor  $|\psi \rangle$  auf die Impulseigenbasis projizieren:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}|\psi \rangle \quad (3.63)$$

Wegen der Beziehung  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  kann man äquivalent für eine Wellenfunktion  $\bar{\psi}(\mathbf{k})$  mit Wellenvektoren als Argument auch schreiben:

$$\bar{\psi}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}|\psi \rangle \quad (3.64)$$

So erkennt man Folgendes: Genauso wie beispielsweise ein und derselbe Ortsvektor  $\mathbf{r}$  im euklidischen Raum durch ganz unterschiedliche Zahlenwerte (Entwicklungskoeffizienten  $c_i$ ) dargestellt werden kann, kann ein und derselbe Zustandsvektor  $|\psi \rangle$  im Hilbertraum  $\mathcal{H}$  durch ganz unterschiedliche mathematische Funktionen  $\psi(\mathbf{r})$  oder  $\tilde{\psi}(\mathbf{p})$  dargestellt werden. Diese repräsentieren letztlich nichts anderes, als eine überabzählbar große Menge von „Entwicklungskoeffizienten“ zu unterschiedlichen Basen.

### 3.4.3 Orts- und Impulseigenfunktionen in Orts- und Impulsbasis

Für orthogonale, normierte Basissysteme mit *abzählbar vielen* Basisvektoren  $\{|a_i \rangle\}$  haben wir bereits festgehalten, dass (wegen der Orthogonalität und der Normierung) trivialerweise gelten muss:

$$\langle a_i|a_j \rangle = \delta_{ij}$$

Beim Übergang zu orthogonalen, normierten Basissystemen mit *überabzählbar vielen* Basisvektoren, wie beispielsweise der Ortsbasis  $\{|x \rangle\}$ , gilt analog:

$$\langle x|x' \rangle = \delta(x - x') \quad (3.65)$$

Mit  $\delta(x - x')$  ist die Dirac'sche Deltafunktion (oder präziser: Delta-Distribution) gemeint, welche definiert ist über:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x') f(x) = f(x') \quad (3.66)$$

#### Vertiefung: Delta-Distribution

Die Delta-Distribution  $\delta(x)$  ordnet jeder beliebig oft differenzierbaren Funktion  $f(x)$  die Auswertung der Funktion an der Stelle  $x = 0$  zu. Man kann das Funktional anschreiben:

$$\langle \delta, f \rangle = f(0) \quad (3.67)$$

Diese Paarung geschieht formal in einem Integral der folgenden Form:

$$\langle \delta, f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0) \quad (3.68)$$

Daran sieht man, dass die Delta-Distribution  $\delta(x)$  die Eigenschaft haben muss, für  $x \neq 0$  überall den Wert 0 anzunehmen. Rund um den Wert  $x = 0$  muss  $\delta(x)$  – anschaulich gesprochen – eine „unendlich schmale“ Spitze bilden, die genau die Fläche 1 hat, so dass gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) = 1 \quad (3.69)$$

Obwohl man in der Physik oft von der „Delta-Funktion“ spricht, gibt es – streng genommen – keine Funktion, welche dieser Definition genügt.  $\delta(x)$  ist nur über (3.67) und (3.68) definiert und wird daher sauberer Delta-Distribution genannt. Man kann  $\delta(x)$  jedoch als Grenzwert einer Funktionenfolge darstellen, wobei es hier viele Darstellungsmöglichkeiten gibt. Eine dieser nutzt eine immer schmaler werdende Gaußfunktion beziehungsweise Sinc-Funktion:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2\sigma^2)} \\ \delta(x) &= \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} \text{sinc}(x/n) \end{aligned} \quad (3.70)$$

Die gebräuchlichsten Rechenregeln mit der  $\delta$ -Funktion werden im Folgenden angegeben (wobei zu beachten ist, dass wir über  $\delta(x)$  *immer* integrieren müssen):

$$f(x)\delta(x - x_0) = f(x_0)\delta(x - x_0) \quad (3.71)$$

$$\delta(x) = \delta(-x) \quad (3.72)$$

$$x\delta(x) = 0 \quad (3.73)$$

$$\delta(ax) = \delta(x)/|a| \quad (3.74)$$

$$|x| \delta(x^2) = \delta(x) \quad (3.75)$$

Im Falle der folgenden Relation (3.76) sind  $x_i$  die einfachen Nullstellen der Funktion  $f(x)$ .

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} \quad (3.76)$$

In (3.61) haben wir gelernt, dass  $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$  gilt. Damit ist der Ausdruck  $\langle x|x'\rangle$  in Gleichung (3.65) aber nichts anderes als die Eigenfunktion  $|x'\rangle$  des Ortsoperators (zum Eigenwert  $x'$ ) dargestellt in der Ortsbasis  $\{|x\rangle\}$  – anders ausgedrückt, die Projektion eines Ortszustandes  $|x'\rangle$  auf einen anderen Ortszustand  $|x\rangle$ . Dadurch, dass die Eigenzustände des Ortsoperators eine Eigenbasis bilden, stehen unterschiedliche Ortszustände orthogonal aufeinander und es folgt:

$$\langle x|x'\rangle = \phi_{x'}(x) = \delta(x - x') \quad (3.77)$$

Das Skalarprodukt verschwindet nur nicht, wenn beide Ortszustände übereinstimmen ( $x' = x$ ). Ganz analog kann man für den  $k$ -Raum beziehungsweise den Impulsraum schreiben:

$$\begin{aligned} \langle p|p'\rangle &= \phi_{p'}(p) = \delta(p - p') \\ \langle k|k'\rangle &= \phi_{k'}(k) = \delta(k - k') \end{aligned} \quad (3.78)$$

Im Dreidimensionalen gelten ähnliche Beziehungen, nur müssen wir an dieser Stelle die dreidimensionale Delta-Distribution verwenden:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \phi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \langle \mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle &= \phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p}) = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \\ \langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle &= \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{k}) = \delta^{(3)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{aligned} \quad (3.79)$$

**Darstellung im Eigenraum** Wir wollen nun die Wirkung des Ortsoperators  $\hat{x}$  in der Ortsbasis (seiner Eigenbasis) bestimmen. Die zu erfüllende Eigenwertgleichung lautet:

$$\hat{x} |x'\rangle = x' |x'\rangle$$

Um Beziehung (3.77) ausnutzen zu können, projizieren wir diese Relation von links auf  $\langle x|$ :

$$\langle x|\hat{x}|x'\rangle = \begin{cases} \langle x|\hat{x}|x'\rangle = \langle x|x'|x'\rangle = x' \langle x|x'\rangle \stackrel{(3.77)}{=} x' \delta(x - x') \\ \langle x|\hat{x}|x'\rangle = \langle x|x|x'\rangle = x \langle x|x'\rangle \stackrel{(3.77)}{=} x \delta(x - x') \end{cases} \quad (3.80)$$

Dadurch, dass der Ortsoperator hermitesch  $\hat{x} = \hat{x}^\dagger$  ist, können wir ihn sowohl nach rechts als auch nach links wirken lassen – daraus lässt sich schließen, dass  $x\delta(x - x') = x'\delta(x - x')$  gilt. Im ein- und dreidimensionalen Ortsraum erkennen wir dadurch die (sehr einfache) Form des Ortsoperators  $\hat{x}$  beziehungsweise  $\hat{\mathbf{r}}$ :

$$\hat{x} \xrightarrow{\{|x\rangle\}} x \quad (3.81)$$

$$\hat{\mathbf{r}} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} \mathbf{r} \quad (3.82)$$

Entsprechendes gilt für den Impulsoperator  $\hat{p}_i \equiv \hat{p}$  beziehungsweise  $\hat{\mathbf{p}}$  im Impulsraum, wobei wir analog zum Ortsraum argumentieren können:

$$\hat{p} \xrightarrow{\{|p\rangle\}} p \quad (3.83)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \xrightarrow{\{|\mathbf{p}\rangle\}} \mathbf{p} \quad (3.84)$$

Als nächstes ermitteln wir die Impulseigenfunktionen  $|p_x\rangle \equiv |p\rangle$  in der eindimensionalen Ortsbasis  $\phi_p(x) = \langle x|p\rangle$ . Die zu erfüllende Eigenwertgleichung für den Operator  $\hat{p}_x \equiv \hat{p}$  lautet:

$$\hat{p} |p\rangle = p |p\rangle$$

Da uns die Darstellung in der Ortsbasis interessiert, projizieren wir die Gleichung auf einen Ortseigenzustand  $\langle x|$ . Wir können in diesem Fall die bereits motivierte Ortsdarstellung des Impulsoperators aus (2.14) ausnutzen:

$$\langle x|\hat{p}|p\rangle = \langle x|\hat{p}p\rangle = \langle x|p|p\rangle = p \langle x|p\rangle = p \phi_p(x) \xrightarrow{(2.14)} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \phi_p(x) = p \phi_p(x) \quad (3.85)$$

Wir erhalten eine Differentialgleichung für die Funktion  $\phi_p(x)$ . Für die Impulseigenfunktionen in der Ortsbasis setzen wir ebene Wellen an, von denen wir wissen, dass sie die Schrödingergleichung erfüllen:

$$\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (3.86)$$

Zu beachten ist, dass  $\phi_p(x)$  kein Element des Hilbertraums ist, weil ebene Wellen örtlich nicht begrenzt und daher nicht quadratintegrabel sind (das Integral über den kompletten Raum gegen unendlich strebt). Durch Superposition von ebenen Wellen lassen sich aber, wie in Kapitel 2.2 gezeigt, Wellenpakete mit begrenzter Ausdehnung formen, die dann doch ein Element von  $\mathcal{H}$  bilden. Um zu zeigen, dass Ansatz (3.86) das Eigenwertproblem löst, müssen wir in (3.85) einsetzen:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \right) = -i\hbar \left( -\frac{1}{\hbar} p \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \right) = p \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \right) \quad \square$$

Somit haben wir gezeigt, dass der Ausdruck (3.86) die Impulseigenfunktionen in der Ortsbasis darstellt. Wir können also die Eigenfunktion  $|p\rangle$  des Impulsoperators, ausgedrückt in der Ortsbasis, wie folgt anschreiben:

$$\langle x|p\rangle = \phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} \quad (3.87)$$

Wegen  $p = \hbar k$  können wir für  $\phi_k(x)$  (welche die Eigenwertgleichung  $\hat{p}\phi_k(x) = \hbar k\phi_k(x)$  löst) bis auf Konstanten den gleichen Ansatz wählen:

$$\langle x|k\rangle = \phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad (3.88)$$

Im dreidimensionalen Raum können wir jeweils einen ähnlichen Ansatz wählen:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle &= \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle &= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (3.89)$$

Als letzter Punkt in diesem Abschnitt fehlt noch die Eigenfunktion  $|x\rangle$  des Ortsoperators, ausgedrückt in der Impulsbasis beziehungsweise  $k$ -Basis. Wegen  $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^*$ , kann man diese, mit einem Blick auf (3.87) und (3.88) sofort anschreiben:

$$\begin{aligned} \langle p|x\rangle &= \phi_x(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar} \\ \langle k|x\rangle &= \phi_x(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx} \end{aligned} \quad (3.90)$$

Im dreidimensionalen Raum gilt erneut in analoger Weise:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle &= \phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \langle \mathbf{k}|\mathbf{r}\rangle &= \phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (3.91)$$

Wir können bereits jetzt erkennen, dass die Impulseigenfunktionen im Ortsraum eine große Ähnlichkeit zur Fouriertransformation zwischen Impuls- und Ortsraum haben. Im nächsten Abschnitt wollen wir uns dies zunutze machen, um eine kontinuierliche Transformation zwischen den beiden Eigenbasen zu ermöglichen.

### 3.4.4 Kontinuierliches Spektrum und Fouriertransformation

#### Vertiefung: Fouriertransformation

Für Fouriertransformationen (und die entsprechenden Rücktransformationen) gibt es verschiedene Konventionen, was die Vorfaktoren und das Vorzeichen im Exponenten der Exponentialfunktion angeht. Wir folgen in diesem Skriptum den folgenden Konventionen:

**Transformation vom Ortsraum in den Impulsraum (1D):**

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar} \quad \text{und} \quad \bar{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) e^{-ikx} \quad (3.92)$$

**Transformation vom Ortsraum in den Impulsraum (3D):**

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_V d^3r \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{und} \quad \bar{\psi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V d^3r \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.93)$$

**Rücktransformation vom Impulsraum in den Ortsraum (1D):**

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p) e^{+ipx/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \bar{\psi}(k) e^{+ikx} \quad (3.94)$$

**Rücktransformation vom Impulsraum in den Ortsraum (3D):**

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{p^3} d^3p \tilde{\psi}(\mathbf{p}) e^{+i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{k^3} d^3k \bar{\psi}(\mathbf{k}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.95)$$

**Transformation der Delta-Distribution vom Ortsraum in den Impulsraum:**

Um festzustellen, welches Ergebnis die Transformation der Delta-Distribution in den Impulsraum liefert, setzen wir einfach  $\psi(x) = \delta(x - x_0)$ , und führen die entsprechenden Integrale aus (3.92) aus:

$$\tilde{\delta}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) e^{-ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (3.96)$$

$$\bar{\delta}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) e^{-ik(x-x_0)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (3.97)$$

Die in den Impulsraum transformierte Delta-Distribution  $\delta(x - x_0)$  liefert also eine Konstante!

**Integraldarstellung der Delta-Distribution:**

Durch Einsetzen der transformierten Delta-Distributionen  $\tilde{\delta}(p) = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$  beziehungsweise  $\bar{\delta}(k) = 1/\sqrt{2\pi}$  in die entsprechenden Rücktransformationen (3.94) erhalten wir Integral-Ausdrücke für die Delta-Distribution, die in der Praxis häufig verwendet werden:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ip(x-x_0)/\hbar} \quad (3.98)$$

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik(x-x_0)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x_0)} \quad (3.99)$$

So wie im Abschnitt 3.3.1 eine „vollständige Eins“  $\mathbb{1}$  durch Aufsummieren über alle Basisvektoren eines diskreten VONS gebildet wurde – siehe dazu Gleichung (3.49) – kann man auch mit Orts- oder Impulseigenfunktionen eine „vollständige Eins“ konstruieren. Da die Menge der Eigenvektoren in diesem Fall aber überabzählbar ist, muss man die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$\mathbb{1} = \int dx |x\rangle \langle x| = \int dp |p\rangle \langle p| = \int dk |k\rangle \langle k| \quad (3.100)$$

Ähnlich wie im Fall der diskreten Eigenfunktionen kann man wieder durch „Einschieben einer Eins“ einen beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  in einer bestimmten Basis ausdrücken:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle = \begin{cases} \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle, & (\text{Ortsraum}) \\ \int dp |p\rangle \langle p|\psi\rangle, & (\text{Impulsraum}) \\ \int dk |k\rangle \langle k|\psi\rangle, & (k\text{-Raum}) \end{cases} \quad (3.101)$$

Die Ausdrücke  $\hat{P}_x = |x\rangle \langle x|$ ,  $\hat{P}_p = |p\rangle \langle p|$  und  $\hat{P}_k = |k\rangle \langle k|$  können wieder als Projektionsoperatoren aufgefasst werden, die den Zustand  $|\psi\rangle$  auf den jeweiligen Basisvektor projizieren.

Im Folgenden demonstrieren wir noch kurz, wie man beispielsweise die Identität  $\langle x|x'\rangle = \delta(x-x')$  mit Hilfe der Fourier-Integraldarstellung der Delta-Funktion (3.98) beweisen kann:

$$\begin{aligned} \langle x|x'\rangle &= \langle x|\mathbb{1}|x'\rangle \stackrel{(3.100)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle x|k\rangle \langle k|x'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle k|x\rangle^* \langle k|x'\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi_x^*(k) \phi_{x'}(k) \stackrel{(3.87)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx'} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x')} \stackrel{(3.98)}{=} \delta(x-x') \end{aligned} \quad (3.102)$$

An diesem Punkt kann man auch leicht zeigen, dass ein allgemeiner Zustand  $\bar{\psi}(k)$  nichts anderes ist, als die Fouriertransformierte von  $\psi(x)$ :

$$\begin{aligned}\bar{\psi}(k) &= \langle k|\psi\rangle = \langle k|\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(3.100)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle k|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_x(k) \psi(x) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) \phi_x(k) \stackrel{(3.87)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ikx}\end{aligned}\quad (3.103)$$

Umgekehrt ist  $\psi(x)$  natürlich nichts anderes als die inverse Fouriertransformierte von  $\bar{\psi}(k)$ :

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \langle x|\psi\rangle = \langle x|\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(3.100)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle x|k\rangle \langle k|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi_k(x) \bar{\psi}(k) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \bar{\psi}(k) \phi_k(x) \stackrel{(3.87)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \bar{\psi}(k) e^{ikx}\end{aligned}\quad (3.104)$$

### Vertiefung: Wirkung des Impulsoperators im Ortsraum

Bereits in (2.14) wurde der 1D-Impulsoperator  $\hat{p}$ , welcher auf Wellenfunktionen im Ortsraum  $\psi(x)$  wirkt, hergeleitet. Hier zeigen wir nun eine weitere Herleitung, basierend auf den Methoden der letzten Kapitel:

$$\begin{aligned}\hat{p}\psi(x) &= \langle x|\hat{p}|\psi\rangle = \langle x|\hat{p}\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(3.100)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|\hat{p}|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp p \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle \stackrel{3.86}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} p e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle\end{aligned}\quad (3.105)$$

Wir führen an dieser Stelle eine Nebenrechnung durch, um den Ausdruck aus (3.105) zu vereinfachen:

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = \frac{ip}{\hbar} e^{ipx/\hbar} \implies p e^{ipx/\hbar} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} \quad (3.106)$$

Der Impuls  $p$  kann also einfach über eine Ableitung nach dem Ort ersetzt werden! Wir setzen (3.106) in (3.105) ein:

$$\begin{aligned}\hat{p}\psi(x) &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle = -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle = \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle \stackrel{3.86}{=} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle \stackrel{(3.100)}{=} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\mathbb{1}|\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)\end{aligned}\quad (3.107)$$

Für drei Dimensionen kann dieser Ausdruck verallgemeinert werden zu dem bereits bekannten Ausdruck:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (3.108)$$

### 3.4.5 Allgemeine Spektraldarstellung

Es gibt physikalische Systeme, bei denen sowohl die diskrete Spektralzerlegung, als auch die kontinuierliche Spektralzerlegung benötigt wird. Denken wir beispielsweise an die möglichen Eigenenergien eines Elektrons im Coulombpotential des Kerns eines Wassertoffatoms: Die gebundenen Zustände entsprechen den diskreten Eigenvektoren des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ . Die ungebundenen (Streu-)zustände entsprechen den kontinuierlichen Eigenzuständen des Hamiltonoperators.

In so einem Fall müssen wir, zur Gesamtbetrachtung, den Hamiltonoperator daher in zwei Teile zerlegen:

$$\hat{H} = \sum_n E_n |n\rangle \langle n| + \int dE E |\phi_E\rangle \langle \phi_E| \quad (3.109)$$

$|n\rangle$  stellt die (abzählbaren) gebundenen Energieeigenzustände dar, während  $|\phi_E\rangle$  die Eigenzustände im kontinuierlichen Spektralbereich repräsentiert, und somit die ungebundenen Zustände beschreibt.

### 3.4.6 Direkte Summe und Tensorprodukt von Vektorräumen

Im vorliegenden Fall wurde ein Operator in sein diskretes Spektrum (mit einem  $N$ -dimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_N$ ) und sein kontinuierliches Spektrum (mit dem Distributionenraum  $\mathcal{D}$  der kontinuierlichen Zustände) zerlegt. Um zu verstehen, wie sich der gesamte Hilbertraum beschreiben lässt, betrachten wir den verallgemeinerten Fall von zwei Vektorräumen  $\mathcal{V}_1$  und  $\mathcal{V}_2$ , welche über die direkte Summe einen neuen Vektorraum aufspannen sollen:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 \oplus \mathcal{V}_2 \quad (3.110)$$

Die Dimension von  $\mathcal{V}$  ergibt sich einfach über die Summe der Dimensionen der einzelnen Vektorräume:

$$\dim \mathcal{V} = \dim \mathcal{V}_1 + \dim \mathcal{V}_2 \quad (3.111)$$

Betrachten wir nun zwei Elemente aus  $\mathcal{V}$ , nämlich

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \in \mathcal{V}_1 \\ u_2 \in \mathcal{V}_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad w = \begin{pmatrix} w_1 \in \mathcal{V}_1 \\ w_2 \in \mathcal{V}_2 \end{pmatrix}.$$

Bilden wir das Skalarprodukt zwischen  $u$  und  $w$ , müssen wir die Zugehörigkeit zum jeweiligen Vektorraum beachten:

$$\langle u|w \rangle = \underbrace{\langle u_1|w_1 \rangle}_{\in \mathcal{V}_1} + \underbrace{\langle u_2|w_2 \rangle}_{\in \mathcal{V}_2} \quad (3.112)$$

Alternativ kann ein Vektorraum  $\mathcal{V}$  auch über das sogenannte Tensorprodukt zwischen zwei Vektorräumen gebildet werden:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 \otimes \mathcal{V}_2 \quad (3.113)$$

Als ein konkretes Beispiel für die Verwendung des Tensorproduktes können separable Wellenfunktionen  $\psi(x_1, x_2)$  herangezogen werden, für die gilt:  $\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$ . Will man die Dimension des Vektorraums  $\mathcal{V}$  in diesem Fall berechnen, gilt somit:

$$\dim \mathcal{V} = \dim \mathcal{V}_1 \cdot \dim \mathcal{V}_2 \quad (3.114)$$

Berechnet man nun das Skalarprodukt zwischen  $u$  und  $w$  müssen wird das Produkt zwischen den Elementen aus dem jeweiligen Vektorräumen bilden:

$$\langle u|w \rangle = \underbrace{\langle u_1|w_1 \rangle}_{\in \mathcal{V}_1} \cdot \underbrace{\langle u_2|w_2 \rangle}_{\in \mathcal{V}_2} \quad (3.115)$$

Dies kann am Beispiel einer separablen Funktion  $\psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$  leicht veranschaulicht werden. Man erhält für die Projektion auf sich selbst:

$$\begin{aligned} \langle \psi|\psi \rangle &= \iint dx_1 dx_2 \psi^*(x_1, x_2) \psi(x_1, x_2) = \\ &= \iint dx_1 dx_2 \psi_1^*(x_1) \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) = \\ &= \int dx_1 \psi_1^*(x_1) \psi_1(x_1) \int dx_2 \psi_2^*(x_2) \psi_2(x_2) = \\ &= \langle \psi_1|\psi_1 \rangle \langle \psi_2|\psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.116)$$



Wir erkennen, dass sich im Falle der separablen Funktion die Elemente des jeweiligen Untervektorraumes auf natürliche Weise trennen lassen.

### 3.5 Operatoralgebra

Wir haben bereits die Bedeutung und Funktionsweise von Operatoren kennengelernt, sowie deren Eigenschaften diskutiert. Grundsätzlich können Operatoren als die Abbildung eines Zustandes auf einen weiteren Zustand verstanden werden, wobei beide im selben Vektorraum liegen. In diesem Kapitel soll der Umgang mit mehreren Operatoren erläutert werden, sowie tiefer auf *komplementäre* oder *kompatible*, Operatoren eingegangen werden.

Hierbei werden Operatoren, es sei denn es wird explizit anders gefordert, immer in diskreten Systemen betrachten (beispielsweise Bindungszustände), sodass die Spektralzerlegung über die Summe diskreter Eigenzustände erfolgen kann, wie beispielsweise beim Skalarprodukt:

$$\langle u|w\rangle = \begin{pmatrix} u_1^* & \dots & u_N^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_N \end{pmatrix} = \sum_i u_i^* w_i \quad (3.117)$$

Der Bra-Vektor  $\langle u|$  wird hierbei als Zeilenvektor, und der Ket-Vektor  $|w\rangle$  als Spaltenvektor dargestellt. Die Zahlenwerte  $u_i, w_i \in \mathbb{C}$  sind dabei die Entwicklungskoeffizienten zur gewählten Basis und von dieser abhängig (siehe Kapitel 3.1.4). Das Endergebnis des Skalarproduktes ist jedoch von der gewählten vollständigen Basis unabhängig.

Weiters gilt für die diskrete Darstellung des Tensor- beziehungsweise dyadischen Produktes:

$$|u\rangle\langle w| = \begin{pmatrix} u_1^* \\ \vdots \\ u_N^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_1 & \dots & w_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1^* w_1 & u_1^* w_2 & \dots \\ u_2^* w_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \dots & u_{1N}^* w_N \end{pmatrix} \quad (3.118)$$

Es sei nun ein allgemeiner Zustand  $|\psi\rangle$  gegeben, sowie zwei beliebige Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , deren Wirkung auf  $|\psi\rangle$  wir nicht näher kennen. Lassen wir beide Operatoren auf den Zustand wirken, soll folgende Notation gelten:

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \quad \text{und} \quad \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}(\hat{A}|\psi\rangle)$$

Die erste Gleichung bedeutet, dass  $\hat{A}$  auf einen Zustand wirkt, welcher bereits durch die Wirkung von  $\hat{B}$  verändert wurde. Die zweite Gleichung bedeutet gleichermaßen, dass  $\hat{B}$  auf einen Zustand wirkt, welcher bereits durch die Wirkung von  $\hat{A}$  verändert wurde. Im Allgemeinen gilt, dass  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$  ist, und somit die beiden oberen Gleichungen unterschiedliche Ergebnisse liefern werden!

#### Beispiel: Vertauschbarkeit von Orts- und Impulsoperator

Gegeben sei ein Zustand  $\psi(x)$ , welcher im eindimensionalen Ortsraum dargestellt wird. Ebenso kennen wir die Wirkung der Orts- und Impulsoperatoren  $\hat{x} = x$  und  $\hat{p} \equiv \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  in der Ortsbasis. Wirkt beispielsweise  $\hat{x}$  auf  $\psi(x)$  erhalten wir den Eigenwert  $x$ , während  $\hat{p}$  erst durch die Ableitung charakterisiert wird. Lassen wir zuerst  $\hat{p}$  und darauf folgend  $\hat{x}$  wirken, ergibt sich:

$$\hat{x}\hat{p}\psi(x) = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)$$

Die Wirkung von  $\hat{x}$  auf die Ortsableitung von  $\psi(x)$  entspricht wieder  $x$ . In umgekehrter

Reihenfolge erhalten wir allerdings:

$$\hat{p}\hat{x}\psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}(x\psi(x)) = -i\hbar \left( \psi(x) + x \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right) = -i\hbar \left( 1 + x \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x)$$

Die Ergebnisse unterscheiden sich offensichtlich. Berechnet man die Differenz  $\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}$  und deren Wirkung auf  $\psi(x)$  erhält man die wichtige Relation:

$$(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi(x) = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial x} - 1 - x \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) = i\hbar \psi(x)$$

Wir werden diese später heranziehen, um Ort- und Impulsoperator als komplementäre Operatoren zu identifizieren. Lässt man den Zustand  $\psi(x)$ , auf welchen die Operatoren wirken, in der Notation weg, erhalten wir eine sogenannte Kommutatorrelation:

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (3.119)$$

Die Tatsache, dass zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  im Allgemeinen nicht vertauschen ( $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$ ), führt uns im folgenden Abschnitt zu den Kommutatorbeziehungen von Operatoren.

### 3.5.1 Kommutator

Dass Operatoren im Allgemeinen nicht vertauschen, führt zu der Einführung des *Kommutators*. Dieser sei definiert über zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (3.120)$$

Verschwindet der Kommutator zwischen zwei Operatoren ( $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ), erfüllen  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  die Vertauschbarkeitsrelation und sie können fortan als „vertauschbar“ bezeichnet werden. Dies ist äquivalent zur Aussage, dass die beiden Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kommutieren. Der Kommutator ist eine antisymmetrische Funktion, was leicht gezeigt werden kann über:

$$[\hat{B}, \hat{A}] = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad (3.121)$$

Der Kommutator zwischen zwei gleichen Operatoren führt zwangsläufig auf den Nulloperator:

$$[\hat{A}, \hat{A}] = \hat{A}\hat{A} - \hat{A}\hat{A} = 0 \quad (3.122)$$

Mit einem dritten Operator  $\hat{C}$  und den beiden Skalaren  $\beta$  und  $\gamma$  kann zudem gezeigt werden, dass der Kommutator das Distributivgesetz erfüllt:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \beta\hat{B} + \gamma\hat{C}] &= \beta\hat{A}\hat{B} + \gamma\hat{A}\hat{C} - \beta\hat{B}\hat{A} - \gamma\hat{C}\hat{A} = \\ &= \beta(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) + \gamma(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}) = \\ &= \beta[\hat{A}, \hat{B}] + \gamma[\hat{A}, \hat{C}] \end{aligned} \quad (3.123)$$

Eine weitere nützliche Eigenschaft der Distributivität ergibt sich im Kommutator von  $\hat{A}$  und dem Produkt zweier Operatoren  $\hat{B}\hat{C}$ :

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \\ &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} + \hat{B}\hat{A})\hat{C} - \hat{B}(\hat{C}\hat{A} - \hat{A}\hat{C} + \hat{A}\hat{C}) = \\ &= ([\hat{A}, \hat{B}] + \hat{B}\hat{A})\hat{C} - \hat{B}([\hat{C}, \hat{A}] + \hat{A}\hat{C}) = \\ &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} - \hat{B}[\hat{C}, \hat{A}] = \\ &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \end{aligned} \quad (3.124)$$

Kommutatoren können auch ineinander verschachtelt werden und im einfachsten Falle in dieser Form sogar zyklisch permutiert werden – die *Jacobi-Identität* spielt in diesem Falle eine wichtige Rolle:

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = 0 \quad (3.125)$$

#### Beispiel: Beweis der Jacobi-Identität

Es soll gezeigt werden, dass die Jacobi-Identität aus (3.125) erfüllt ist. Dabei werden sämtliche Kommutatoren explizit mit (3.124) ausgewertet, ansonsten werden keine speziellen Annahmen getroffen:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] &= [\hat{B}, \hat{C}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}] = [\hat{B}, \hat{C}\hat{A}] - [\hat{B}, \hat{A}\hat{C}] \stackrel{(3.124)}{=} \\ &= \hat{C}[\hat{B}, \hat{A}] + [\hat{B}, \hat{C}]\hat{A} - \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] - [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} = \\ &= -([\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}]) \\ \text{(II)} \quad [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= [\hat{C}, \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}] = [\hat{C}, \hat{A}\hat{B}] - [\hat{C}, \hat{B}\hat{A}] \stackrel{(3.124)}{=} \\ &= \hat{A}[\hat{C}, \hat{B}] + [\hat{C}, \hat{A}]\hat{B} - \hat{B}[\hat{C}, \hat{A}] - [\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} = \\ &= \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}\hat{A} + \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \\ &= -\hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}\hat{A} = \\ &= [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}] \\ \text{(III)} \quad [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] &= [\hat{A}, \hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] - [\hat{A}, \hat{C}\hat{B}] \stackrel{(3.124)}{=} \\ &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} - \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} = \\ &= \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} + \hat{C}\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} = \\ &= -\hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} = \\ &= [\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \end{aligned}$$

Aus den Ergebnissen der einzelnen Terme erkennt man schnell, dass die Jacobi-Identität erfüllt ist, da (I) durch (II) und (III) kompensiert wird und somit gelten muss:

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

Es kann auch eine Funktion definiert werden, welche als *Antikommutator* bezeichnet wird. Sie unterscheidet sich vom Kommutator durch das interne Vorzeichen:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (3.126)$$

Die Notation variiert in der Literatur, man beachte, dass  $\{\hat{A}, \hat{B}\}$  und  $[\hat{A}, \hat{B}]_+$  beide den Antikommutator symbolisieren. Im Gegensatz zum Kommutator ist der Antikommutator eine symmetrische Funktion:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{B}, \hat{A}\} \quad (3.127)$$

Gemeinsam mit der Kommutatorrelation kann für ein beliebiges Produkt aus zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  folgende Zerlegung gefunden werden:

$$\hat{A}\hat{B} = \frac{1}{2} (2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} - \hat{B}\hat{A}) = \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) = \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2} \{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (3.128)$$

Schränken wir uns jetzt wieder auf hermitesche Operatoren  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  und  $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$  ein, können wir neue Beziehungen finden:

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = [\hat{B}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad (3.129)$$

Durch das Adjungieren des Kommutators erhalten wir bis auf ein Vorzeichen den selben Kommutator. Wir bezeichnen diese Eigenschaft als *Antihermitezitt* – im Gegensatz zu einem hermiteschen liefert ein antihermitescher Operator nur imaginäre Eigenwerte.

#### Beweis: Imaginäre Eigenwerte eines antihermiteschen Operators

Gegeben sei ein antihermitescher Operator  $\hat{A} = -\hat{A}^\dagger$ , welcher mit dem Zustand  $|\phi\rangle$  die Eigenwert-Beziehung  $\hat{A}|\phi\rangle = a|\phi\rangle$  erfüllt. Der Eigenwert  $a$  kann direkt berechnet werden über:  $a = \langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle$ . Wird dieser Ausdruck komplex konjugiert und transponiert erhält man:

$$a^* = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle = -\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = -a$$

Der komplex-konjugierte Eigenwert entspricht also seinem negativen Wert. Dies ist nur erfüllt, wenn  $a$  eine rein imaginäre Größe  $a = i\text{Im}(a)$  ist:

$$a^* = (i\text{Im}(a))^* = -i\text{Im}(a) = -a \quad \square$$

Für den Antikommutator lässt sich leicht zeigen, dass dieser hermitesch ist:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger + (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{B}, \hat{A}\} = \{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (3.130)$$

Dies hat zur Folge, dass wir für den Antikommutator nur reelle Eigenwerte erhalten. Den entsprechenden Beweis haben wir bereits in (3.32–3.34) erbracht.

### 3.5.2 Komplementarität, kanonische Vertauschungsrelation und Unschärfeprinzip

Der Kommutator zwischen dem Orts- und Impulsoperator  $\hat{\mathbf{r}}$  und  $\hat{\mathbf{p}}$  liefert eine wichtige Beziehung, welche als die *kanonische Vertauschungsrelation* bezeichnet wird. Bereits in (3.119) wurde die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  im eindimensionalen Ortsraum gezeigt. Dies lässt sich auf drei Dimensionen verallgemeinern:

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \quad (3.131)$$

Enthält der Kommutator Operatoren, die entlang der Richtung der Basisvektoren eines Orthornormalsystems wirken (beispielsweise  $\hat{r}_1 = \hat{x}$ ,  $\hat{r}_2 = \hat{y}$ ,  $\hat{r}_3 = \hat{z}$  beziehungsweise  $\hat{p}_1 = \hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_2 = \hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_3 = \hat{p}_z$ ), dann kann der Ausdruck in (3.131) weiter verallgemeinert werden zu:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (3.132)$$

Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , welche die Relation (3.132) erfüllen, werden als *komplementäre Operatoren* bezeichnet:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \quad (3.133)$$

Hier lässt sich auch die Aussage in (3.129), dass der Kommutator rein imaginäre Eigenwerte trägt, bestätigen, da die Wirkung offensichtlich charakterisiert ist über die imaginäre Größe  $i\hbar$ . Eine ähnliche Beziehung lässt sich auch in der klassischen Mechanik finden, wobei hier anstatt des Kommutators die Poisson-Klammer verwendet wird.

#### Motivation: Poisson-Klammern in der Klassischen Mechanik

Gegeben sei eine beliebige Observable der Form  $f(q_k, p_k, t)$  mit  $k = 1, \dots, N$  Freiheitsgraden, wobei  $q_k$  den generalisierten Ort und  $p_k$  den generalisierten Impuls beschreiben. Die Zeitableitungen jener Größen führen auf die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, welche in (10.2) eingeführt werden und die folgende Form haben:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad \text{mit} \quad k = 1, \dots, N$$

Ebendiese Beziehung können wir uns zunutze machen um das totale zeitliche Differential von  $f(q_k, p_k, t)$  zu berechnen. Es gilt:

$$\begin{aligned}\frac{df}{dt} &= \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial t} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \\ &= \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \\ &= \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t}\end{aligned}\quad (3.134)$$

Wir bezeichnen  $\{f, H\}$  als die *Poisson-Klammer* zwischen der Observable und der Hamiltonfunktion. Nehmen wir zusätzlich an, dass  $f(q_k, p_k, t) \equiv f(q_k, p_k)$  nicht explizit von der Zeit abhängt, verschwindet der letzte Term  $\frac{\partial f}{\partial t}$ . Gilt zudem, dass die Observable eine Erhaltungsgröße ist muss auch das totale Differential verschwindet und wir erhalten:  $\{f, H\} = 0$ . Wird diese Beziehung für ein beliebiges  $f(q_k, p_k)$  erfüllt, können wir im Umkehrschluss darauf schließen, dass es sich um eine Erhaltungsgröße handelt.

Die Poisson-Klammer kann im Generellen zwischen beliebigen Größen gebildet werden. Wir ziehen nun konkret den generalisierten Ort und Impuls heran und finden die folgende Beziehung:

$$\{q_i, p_l\} = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \frac{\partial p_l}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k} \frac{\partial p_l}{\partial q_k} \right) = \sum_{k=1}^N \delta_{ik} \delta_{lk} = \delta_{il} \quad (3.135)$$

Wir erhalten somit eine ähnliche Form zu der kanonischen Vertauschungsrelation aus (3.132). Weiters gilt die Analogie auch für die Poisson-Klammern zwischen gleichen Größen, was im Falle der Kommutatoren leicht mit (3.122) abgeglichen werden kann:

$$\{q_i, q_l\} = \{p_i, p_l\} = 0 \quad (3.136)$$

Betrachten wir die Kommutatorbeziehung aus (3.133) genauer und beschränken und auf zwei hermitesche Operatoren  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  und  $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ , dann kann die in (2.47) bereits gezeigte Heisenberg'sche Unschärferelation nun für beliebige Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  abgeleitet werden. Zuerst wollen wir einen Fluktuationsoperator  $\Delta\hat{A}$  einführen, welcher die Abweichung der Wirkung vom Erwartungswert (Mittelwert vieler Messungen) beschreibt:

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \quad (3.137)$$

$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$  ist der Erwartungswert von  $\hat{A}$  für eine gegebene, normierte Wellenfunktion  $|\psi\rangle$ . Die Streuung (beziehungsweise Varianz) lässt sich als der Erwartungswert des quadratischen Fluktuationsoperators  $(\Delta\hat{A})^2$  berechnen; die Standardabweichung wiederum wird durch die Wurzel der Varianz beschrieben:

$$\sigma_A = \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle} \quad (3.138)$$

Wollen wir nun den Erwartungswert der Varianz  $(\Delta\hat{A})^2$  erhalten, können wir verwenden, dass der Erwartungswert des Erwartungswerts dem Erwartungswert entspricht:

$$\begin{aligned}\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle &= \langle(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\rangle = \\ &= \langle\hat{A}^2 - \langle\hat{A}\rangle\hat{A} - \hat{A}\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2\rangle = \\ &= \langle\hat{A}^2\rangle - 2\langle\hat{A}\rangle\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2 = \\ &= \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2\end{aligned}\quad (3.139)$$

$\langle \hat{A}^2 \rangle$  nennt man das zweite Moment von  $\hat{A}$ . Allgemein nennt man  $\langle \hat{A}^x \rangle$  das  $x$ -te Moment von  $\hat{A}$ , daher ist  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A}^1 \rangle$  das erste Moment. Nimmt man nun einen Erwartungswert von 0 an, also  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{B} \rangle = 0$ , dann gilt für die Varianz  $\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle$ :

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \hat{A} \psi \rangle$$

Analoge Rechenschritte können auch für einen Operator  $\hat{B}$  durchgeführt werden, sodass wir eine erwartete Varianz von  $\langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle = \langle \hat{B} \psi | \hat{B} \psi \rangle$  erhalten. Das Produkt  $\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle$  der beiden führt auf:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle &= \langle \hat{A} \psi | \hat{A} \psi \rangle \langle \hat{B} \psi | \hat{B} \psi \rangle \stackrel{(3.18)}{\geq} \\ &\geq | \langle \hat{A} \psi | \hat{B} \psi \rangle |^2 = | \langle \psi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle |^2 \stackrel{(3.128)}{=} \\ &= \left| \frac{1}{2} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi | \{\hat{A}, \hat{B}\} | \psi \rangle \right|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \psi | \{\hat{A}, \hat{B}\} | \psi \rangle \right|^2 \geq \\ &\geq \frac{1}{4} \left| \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle \right|^2 = \end{aligned} \quad (3.140)$$

$$= \frac{1}{4} |i\hbar \langle \psi | \psi \rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \quad (3.141)$$

Zur erstmaligen Abschätzung der Größe des Produktes der Skalarprodukte wurde die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung aus (3.18) verwendet. (3.141) lässt sich auch ein zweites Mal abschätzen, indem man ausnutzt, dass der Antikommutator hermitescher Operatoren selbst eine hermitesche Größe ist und somit nach (3.130) reelle Eigenwerte liefert – diese führen nur zu einer Vergrößerung des Werts im Betragsquadrat und rechtfertigt somit die Abschätzung. Zieht man die Wurzel aus dem Ausdruck erhält man das Produkt der Standardabweichungen (3.138) und schlussendlich die Heisenberg'sche Unschärferelation für komplementäre Operatoren:

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.142)$$

### 3.5.3 Kompatibilität

Eine weitere spezielle Beziehung, welche zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  im Kommutator erfüllen können ist:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \text{oder} \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad (3.143)$$

In diesem Fall sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  vertauschbar und werden somit als *kompatible Operatoren* bezeichnet. Operatoren, welche diese Relationen erfüllen besitzen ein gemeinsames, vollständiges Orthonormalsystem, wobei diese Feststellung auch in umgekehrter Richtung stimmt (ein gemeinsames VONS führt auf vertauschbare Operatoren). Kompatible Operatoren spielen so eine herausragende Rolle in der Quantenphysik und sollen daher ausführlicher besprochen werden.

Zuerst führen wir den Beweis obiger Aussage in die „Rückwärtsrichtung“ durch. Folgende Aussage soll also bewiesen werden: „Wenn die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  ein gemeinsames, vollständiges Orthonormalsystem besitzen, sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kompatibel.“

Wir gehen von einer Basis aus, die durch die Eigenzustände  $\{|\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle\}$  aufgespannt wird, welche die folgenden Eigenwertbeziehungen erfüllen:

$$\hat{A} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle = a_i |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle = b_j |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle \quad (3.144)$$

Lassen wir beide Operatoren hintereinander auf  $|\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle$  wirken, ändert sich der Eigenzustand durch das Anwenden beider Operatoren nicht. Es folgt:

$$\hat{A}\hat{B} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle = \hat{A} (\hat{B} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle) = b_j \hat{A} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle = a_i b_j |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle \quad (3.145)$$

$\hat{A}$  und  $\hat{B}$  können nach (3.144) nun in der Spektraldarstellung angeschrieben werden:

$$\hat{A} = \sum_{ij} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle a_i \langle \phi_{a_i} \phi_{b_j}| \quad \text{und} \quad \hat{B} = \sum_{ij} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle b_j \langle \phi_{a_i} \phi_{b_j}| \quad (3.146)$$

Auch das Produkt  $\hat{A}\hat{B}$  soll nun nach (3.145) in dieser gemeinsamen Eigenbasis in der Spektraldarstellung angegeben werden, wobei wir ausnutzen können, dass sich die Eigenwerte als Skalare problemlos vertauschen lassen:

$$\hat{A}\hat{B} = \sum_{ij} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle a_i b_j \langle \phi_{a_i} \phi_{b_j}| = \sum_{ij} |\phi_{a_i} \phi_{b_j}\rangle b_j a_i \langle \phi_{a_i} \phi_{b_j}| = \hat{B}\hat{A} \quad (3.147)$$

Fordern wir ein gemeinsames Orthonormalsystem für beide Operatoren, folgt daraus also, dass  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  gelten muss.

Der Beweis soll nun auch in „Vorwärtsrichtung“ ausgeführt werden. Wir wollen also beweisen: „Wenn  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kompatibel sind, lässt sich eine gemeinsame, vollständige Orthonormalbasis finden.“

Es gelten wieder die beiden Eigenwertbeziehungen:

$$\hat{A} |\phi_{a_i}\rangle = a_i |\phi_{a_i}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B} |\phi_{b_j}\rangle = b_j |\phi_{b_j}\rangle \quad (3.148)$$

Lassen wir nun zuerst  $\hat{A}$  und dann  $\hat{B}$ , sowie darauffolgend in umgekehrter Reihenfolge, auf den Eigenzustand  $|\phi_{a_i}\rangle$  wirken:

$$\begin{aligned} \hat{B}\hat{A} |\phi_{a_i}\rangle &= \hat{B} (\hat{A} |\phi_{a_i}\rangle) = \hat{B} (a_i |\phi_{a_i}\rangle) = a_i (\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle) \\ \hat{A}\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle &= \hat{A} (\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle) \stackrel{!}{=} a_i (\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle) \end{aligned}$$

Die letzte Zeile gilt allerdings nur, falls  $|\phi_{a_i}\rangle$  auch Eigenzustand von  $\hat{B}$  ist und somit den Zustand bis auf einen skalaren Faktor nicht verändert. Sowohl  $|\phi_{a_i}\rangle$  als auch  $\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle$  sollen beide Eigenzustände von  $\hat{A}$  zum gleichen den Eigenwert  $a_i$  sein. Hier ist jedoch Vorsicht geboten, wir müssen zwei Fälle diskutieren:

- **$a_i$  ist nicht entartet:** Ist  $a_i$  nicht entartet kann jedem  $\hat{A}(\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle)$  eindeutig ein Vektor  $\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle$  zugeordnet werden.  $\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle$  ist somit parallel zu  $|\phi_{a_i}\rangle$  und somit Eigenzustand auch von Operator  $\hat{B}$ .
- **$a_i$  ist entartet:** Ist  $a_i$  entartet, ist die Zuordnung von  $\hat{A}(\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle)$  zu einem Vektor  $\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle$  nicht eindeutig! Wir betrachten  $\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle$  im entarteten Unterraum von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a_i$ . Zudem soll der Eigenzustand des Operators  $\hat{A}$  in Eigenzuständen von  $\hat{B}$  entwickelt werden:

$$|\phi_{a_i}\rangle = \sum_j \beta_j |\phi_{b_j}\rangle \quad (3.149)$$

$\beta_j$  sind in diesem Fall die Entwicklungskoeffizienten. Betrachten wir die Eigenwertgleichung  $\hat{A}(\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle) = a_i(\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle)$ , können wir durch einige Umformungen ein klareres Bild erhalten:

$$\begin{aligned} 0 &= (\hat{A} - a_i)(\hat{B} |\phi_{a_i}\rangle) \stackrel{(3.149)}{=} (\hat{A} - a_i) \left( \hat{B} \sum_j \beta_j |\phi_{b_j}\rangle \right) = \\ &= (\hat{A} - a_i) \sum_j \beta_j \hat{B} |\phi_{b_j}\rangle \stackrel{(3.148)}{=} (\hat{A} - a_i) \sum_j \beta_j b_j |\phi_{b_j}\rangle = \\ &= \sum_j \beta_j b_j (\hat{A} - a_i) |\phi_{b_j}\rangle = \sum_j \beta_j |\psi'_j\rangle \end{aligned}$$



Im Allgemeinen gilt  $b_j = 0$ ; die Eigenwerte  $b_j$  von  $\hat{B}$  sind in der gegebenen Eigenbasis von Null verschieden. Damit diese Gleichung erfüllt sein kann, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder verschwinden sämtliche Entwicklungskoeffizienten  $\beta_j = 0$  oder der Term  $(\hat{A} - a_i) |\phi_{b_j}\rangle = 0$ . Die erste Bedingung kann direkt ausgeschlossen werden, da sich ansonsten durch (3.149)  $|\phi_{a_i}\rangle = 0$  ergeben würde, was sicherlich nicht der Fall ist. Die zweite Bedingung hingegen führt uns genau auf das gewünschte Ergebnis:

$$(\hat{A} - a_i) |\phi_{b_j}\rangle = 0 \iff \hat{A} |\phi_{b_j}\rangle = a_i |\phi_{b_j}\rangle$$

Auch im entarteten Fall wird die gesuchte Relation erfüllt, und die Behauptung, dass für kompatible Operatoren ein gemeinsames, vollständig Orthonormalsystem gefunden werden kann, ist damit in voller Allgemeinheit bestätigt.

Löst man die Schrödingergleichung, versucht man im Allgemeinen ein vollständiges Orthonormalsystem zu finden, welches eine maximale Anzahl an miteinander kompatiblen Observablen beschreiben kann:

$$[\hat{H}, \hat{A}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{A}_i, \hat{A}_j] = 0, \quad \forall i, j$$

Die maximale Anzahl kompatibler Observablen bestimmt den maximalen Umfang an Information, den man in einer Quantenmessung in Übereinstimmung mit der Heisenberg'schen Unschärferelation ermitteln kann. Sämtliche Observablen, welche miteinander kommutieren, können auch gleichzeitig *scharf* gemessen werden!

### 3.6 Messungen in der Quantentheorie und Kollaps der Wellenfunktion

#### Motivation: Das Mysterium der Messung in der Quantenmechanik

Wir haben bereits gezeigt, was passiert, wenn man eine Messung an einem System durchführt, das sich in einem Eigenzustand  $|a_i\rangle$  des zur Messung zugehörigen Operators  $\hat{A}$  befindet. Es ist eher unspektakulär: Wir messen jedesmal, mit absoluter Zuverlässigkeit, den zum Eigenzustand gehörigen Eigenwert. Was aber, wenn sich das System *nicht* in einem Eigenzustand des Operators befindet? Es passiert etwas Seltsames.

Sehen wir es uns an einem konkreten Beispiel an: Nehmen wir an, wir messen die Energie eines Zustandes  $|\psi\rangle$ . Der zur Energiemessung gehörige Operator ist der Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Die Eigenwerte (Eigenenergien) unseres Operators seien  $\{E_1, E_2, \dots, E_N\}$  und die zugehörigen Energie-Eigenzustände schreiben wir mit  $\{|e_1\rangle, |e_2\rangle, \dots, |e_N\rangle\}$  an. Der zu messende Zustand  $|\psi\rangle$  sei nun eine Superposition der ersten beiden Energie-Eigenzustände:  $|\psi\rangle = c_1 |e_1\rangle + c_2 |e_2\rangle$ . Man würde klassisch wohl erwarten, bei jeder Messung eine Gesamtenergie  $E$  zu messen, die irgendwie zwischen den Energien  $E_1$  und  $E_2$  liegt. Schließlich ist der Zustand  $|\psi\rangle$  eine „Mischung“ der entsprechenden Zustände  $|e_1\rangle$  und  $|e_2\rangle$ .

Dies ist aber nicht der Fall! Bei jeder einzelnen Messung an  $|\psi\rangle$  zeigt das Messgerät immer nur entweder die Energie  $E_1$ , oder die Energie  $E_2$  an! Dass es sich beim Zustand  $|\psi\rangle$  um eine Superposition der Energie-Eigenzustände  $E_1$  und  $E_2$  handelt, enthüllt sich erst, wenn man zahlreiche Messungen durchführt: Erst nach Mittelung über viele Messwerte ergibt sich ein *durchschnittlicher* Messwert, der sich dem quantenmechanisch berechenbaren Erwartungswert annähert. Man kann sich das so vorstellen, dass sich das System, solange wir noch nicht gemessen haben, noch nicht dafür entschieden hat, in welchem Zustand es „wirklich“ ist. Erst unsere Messung erzeugt diese Realität.

Doch damit nicht genug: Mit der Messung haben wir den ursprünglichen Zustand  $|\psi\rangle$  unwiderruflich zerstört! Haben wir bei einem Messvorgang (zufällig) den Messwert  $E_1$  erhalten, dann befindet sich das System nach der Messung nicht mehr im Zustand  $|\psi\rangle$ , sondern



im Zustand  $|e_1\rangle$ . Haben wir zufälligerweise den Messwert  $E_2$  erhalten, dann befindet sich das System nach der Messung im Zustand  $|e_2\rangle$ . Unser Quantensystem, das sich vor der Messung in einer Superposition von zwei Eigenzuständen befand, wird durch die Messung gezwungen, sich (zufällig) für einen der Eigenzustände zu entscheiden. Und unsere Berechnungen können nicht vorhersagen, welche der beiden Varianten eintreffen wird. Alles, was die Quantenmechanik in diesem Fall vermag, ist es, die *Wahrscheinlichkeit* vorherzusagen, dass unser Messgerät bei einer Messung  $E_1$  oder  $E_2$  anzeigen wird. Diese Reduktion der Wellenfunktion wird der *Kollaps der Wellenfunktion* bei der Messung genannt. Es ist nicht etwas, dass sich automatisch aus der Berechnung ergibt, sondern muss im Rechenvorgang extra eingefügt werden. Die kollabierte Wellenfunktion muss auch neu normiert werden.

Schließlich zeigt dieses Beispiel auch Folgendes: In der Quantenmechanik kann nicht zwischen Messung und Präparation eines Experiments unterschieden werden. Was wir oben als Messung dargestellt haben, können wir auch zur Herstellung eines Zustandes (Präparation) verwenden. Wenn wir in unserem Beispiel den Zustand  $|e_2\rangle$  herstellen wollen, dann messen wir einfach den Zustand  $|\psi\rangle$  so oft, bis unser Messgerät den Messwert  $E_2$  anzeigt!

Es ist wichtig Folgendes zu verstehen: Gehen wir von einem Operator  $\hat{A}$  aus, der einer bestimmten physikalischen Observable entspricht, und dazu von einem Quantensystem in einem allgemeinen Zustand  $|\psi\rangle$ , dann kann die Quantenmechanik im Allgemeinen *nicht* das Ergebnis einer einzelnen Messung vorhersagen. Es ist allerdings schon möglich, den Erwartungswert des Messwertes zu berechnen, dem sich der Mittelwert vieler Messungen am Zustand  $|\psi\rangle$  annähern wird. Der Erwartungswert der zum Operator  $\hat{A}$  gehörigen Messgröße wird üblicherweise mit  $\langle\hat{A}\rangle$  angeschrieben. Achtung: Die Angabe von  $\langle\hat{A}\rangle$  für sich ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn klar ist, auf welchen Zustand  $|\psi\rangle$  sich dieser Wert bezieht! Den Erwartungswert  $\langle\hat{A}\rangle$  kann man wie folgt berechnen:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (3.150)$$

Um zu beweisen, dass  $\langle\hat{A}\rangle$  eine reelle Größe ist, kann man denselben Beweis wie in (3.32–3.34) verwenden, wobei man  $|a_i\rangle$  durch  $|\psi\rangle$  ersetzt, und  $\langle a_i|$  durch  $\langle\psi|$ .

Bei einer Messung an einem Quantensystem werden stets nur Eigenwerte  $a_i$  des zur Observablen gehörigen Operators  $\hat{A}$  gemessen, selbst wenn sich das System in einem Zustand befindet, der als Superposition dieser Eigenzustände dargestellt werden kann. Die Eigenwerte beschreiben also mögliche Messwerte der jeweiligen Observablen, und müssen daher reell sein. Der zur Observable zugehörige Operator  $\hat{A}$  ist daher hermitesch:  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  beziehungsweise  $a_i \in \mathbb{R}$ . Wir gehen davon aus, dass ein gebundener Zustand und so auch ein diskretes Spektrum von  $\hat{A}$  vorliegt:

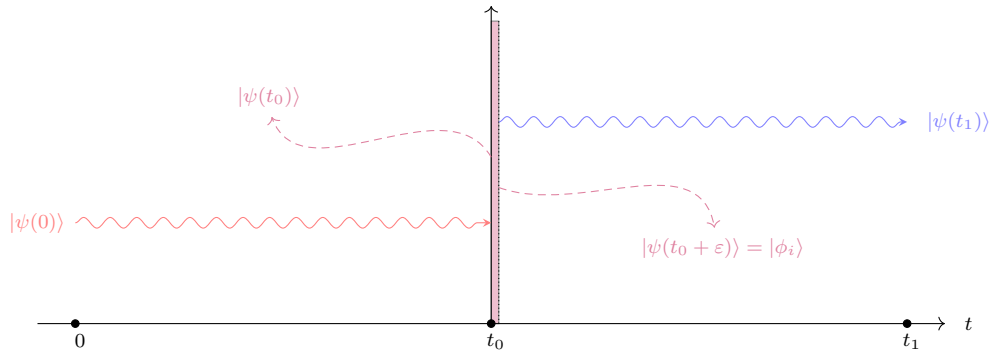
$$\hat{A}|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle$$

Es soll nun der Zustand des System zum Zeitpunkt  $t_0$  gemessen werden. Erneut müssen wir zwischen den beiden Fällen eines entarteten und nicht entarteten System unterscheiden. Der Einfachheit halber werden wir zuerst den nicht-entarteten Fall untersuchen.

### 3.6.1 Messung an einem nicht-entartetem System

Wir nehmen an, dass vor der Messung eine allgemeine Wellenfunktion  $|\psi(t)\rangle$  vorliegt, welche wir als eine *kohärente Superposition* der Eigenzustände eines beliebigen Operators darstellen können. Praktischerweise wählen wir das Eigensystem des Messoperators  $\hat{A}$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle\phi_i|\psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |\phi_i\rangle \quad (3.151)$$



**Abb. 15:** Es wird eine Messung der Observable  $\hat{A}$  an einem System im Zustand  $|\psi(t)\rangle$  zum Zeitpunkt  $t_0$  durchgeführt. Durch das „Eingreifen“ des Messvorganges kollabiert  $|\psi(t)\rangle$  in einen Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  des Messoperators. Mithilfe der Schrödingergleichung wird die Propagation des Zustands bis zum Zeitpunkt  $t = t_0$  beschrieben. Nach der Messung kann der „kollabierte“ Zustand wieder weiter propagiert werden.

Zum Zeitpunkt der Messung  $t_0$  „kollabiert“ dieser Zustand der Superposition. Die Messung führt zum *Kollaps der Wellenfunktion* auf einen Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  des Messoperators. Es gilt daher:

$$|\psi(t_0)\rangle = |\phi_i\rangle$$

Man kann im Allgemeinen nicht vorhersagen, auf welchen Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  die Wellenfunktion bei einem einzelnen Experiment kollabiert! Man kann für ein bestimmtes Experiment stets nur die *Wahrscheinlichkeit* dafür ausrechnen, dass es ein bestimmter Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  sein wird.

Ist der Messoperator nicht entartet, ist jeder möglichen Eigenzustand von  $\hat{A}$  einem eindeutigen Eigenwert (sprich Messwert) zugeordnet, nämlich  $a_i = \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{A} | \psi(t_0) \rangle$ . Es ist unmittelbar nach der Messung *keine* Unschärfe mehr vorhanden; der Zustand nach dem Kollaps der Wellenfunktion kann über den Eigenwert  $a_i$  eindeutig bestimmt werden. Dauert der Messvorgang eine kurze Zeitdauer  $\Delta t = \varepsilon$  an, können wir nach dieser kurzen Zeitdauer weiterhin annehmen:

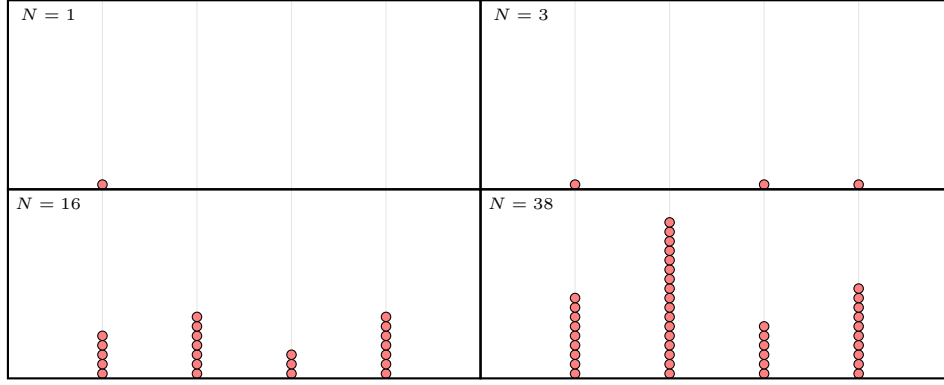
$$|\psi(t_0 + \varepsilon)\rangle = |\phi_i\rangle$$

Der Zustand wird allerdings durch den Einfluss des Systems nach der Messung wieder verändert. Mathematisch gesprochen gibt die Schrödingergleichung entsprechend ihres Hamiltonoperators  $\hat{H}$  die Zeitentwicklung des Zustandes vor.

Für die Durchführung eines quantenphysikalisch aussagekräftigen Messexperiments ist es erforderlich, dass wir eine große Anzahl an Messungen am gleichen Initialzustand  $|\psi(t)\rangle$  durchführen können. Dies ist möglich, indem man dasselbe Experiment (mit derselben Präparation des Ausgangszustandes) mehrfach wiederholt. Das erlaubt eine Interpretation der gemessenen Observablen im statistischen Sinne. Würden wir nur einmal messen, könnten wir behaupten, dass sich unser superponierter Zustand aus (3.151) bereits vor der Messung im gemessenen Zustand befunden hätte! Erst mehrmaliges Messen erlaubt die experimentelle Bestimmung der Wahrscheinlichkeit  $p_i$ , dass der allgemeine Zustand  $|\psi(t)\rangle$  bei der Messung zum Zeitpunkt  $t_0$  in den Eigenzustand  $|\phi_i\rangle$  kollabiert. Für diese Wahrscheinlichkeit gilt:

$$p_i = |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 = |c_i(t)|^2 \quad (3.152)$$

Einmaliges Messen ist daher im Allgemeinen nicht aussagekräftig. Erst mehrmaliges Messen ermöglicht die Anwendung statistischer Methoden, so dass wir beispielsweise häufiger auftretenden Messwerten eine höhere Wahrscheinlichkeit zuordnen können, als weniger häufig beobachteten.



**Abb. 16:** Ein Ensemble an gleichartigen Zuständen wird gemessen: Jede Messung einer Observablen führt zum Kollaps der Wellenfunktion und zur Identifikation des Zustandes. Erst das oftmalige Wiederholen der gleichen Messung (durch mehrfache Wiederholung des Experiments) lässt eine statistische Interpretation der Messung zu.

Kennen wir die Wahrscheinlichkeiten, mit welcher ein Zustand  $|\phi_i\rangle$  bei einer Messung auftreten wird, können wir den *Erwartungswert* der Observable  $\hat{A}$  berechnen:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \psi | \mathbf{1} \hat{A} \mathbf{1} | \psi \rangle = \\
 &= \sum_{ij} \langle \psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \psi \rangle = \\
 &= \sum_{ij} c_i^* c_j a_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \\
 &= \sum_i c_i^* c_j a_j \delta_{ij} = \\
 &= \sum_i |c_i|^2 a_i \stackrel{(3.152)}{=} \\
 &= \sum_i p_i a_i
 \end{aligned} \tag{3.153}$$

Der Erwartungswert ist also ein gewichteter Mittelwert der Eigenenergien  $a_i$  der Observable  $\hat{A}$ . Er ist klar abzugrenzen vom Messwert bei jeder einzelnen Messung: Während der Messwert bei jeder einzelnen Messung nur einer der Eigenwerte  $\{a_i\}$  des Messoperators  $\hat{A}$  sein kann, ergibt sich der Erwartungswert aus einer Vielzahl von Messungen, und kann numerisch auch zwischen den diskreten Eigenwerten liegen.

(3.153) kann kürzer angeschrieben werden, wenn wir im Vorhinein direkt miteinbeziehen, dass  $\hat{A}$  hermitesch ist und durch die fehlende Entartung zwingend folgt, dass  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$ . Wir können somit direkt die Summe über  $j$  vernachlässigen und den Operator einfach in seiner Spektraldarstellung angeben:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | a_i | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_i a_i \langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle = \sum_i a_i p_i$$

Unter Verwendung des Projektionsoperators  $\langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle = \langle \psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = |c_i|^2$  lässt sich somit der Messwert zum Zeitpunkt  $t_0$  kurz anschreiben als:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | a_i \hat{P}_i | \psi \rangle = \sum_i p_i a_i \tag{3.154}$$

Der Erwartungswert vieler Messungen entspricht also der Mittelwertbildung der möglichen Eigenwerte  $a_i$  multipliziert mit dem Projektionsoperator  $\hat{P}_i$ .

### 3.6.2 Messung an einem entarteten System

Betrachten wir nun den komplexeren Fall mit zusätzlicher Entartung, muss ebendieser Entartungsgrad  $g$  mitberücksichtigt werden (also wie oft ein Zustand entartet ist). Die Eigenwertgleichung für die Zustände zu  $|\phi_i\rangle$  muss daher um die entarteten Wellenfunktionen erweitert werden:

$$\hat{A} |\phi_i^n\rangle = a_i |\phi_i^n\rangle \quad (3.155)$$

Zu einem Eigenwert  $a_i$  existieren mehrere Eigenzustände  $|\phi_i^n\rangle$ , deren Entartung durch den zusätzlichen Index  $n = 1, \dots, g$  gekennzeichnet ist. Auch im Projektor muss die Entartung berücksichtigt werden, man erhält eine neue Definition:

$$\hat{P}_i^n = |\phi_i^n\rangle \langle \phi_i^n| \quad \text{wobei} \quad \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n = \hat{P}_i \quad (3.156)$$

Lassen wir diesen auf einen Zustand  $|\psi\rangle$  wirken erhält man:  $\hat{P}_i^n |\psi\rangle = c_i^n |\phi_i^n\rangle$ . Entwickeln wir wieder die Wellenfunktion  $|\psi(t_0)\rangle \equiv |\psi\rangle$  in die Eigenzustände der Observable  $\hat{A}$  erhalten wir einen analogen Ausdruck zu (3.153):

$$|\psi(t_0)\rangle \equiv |\psi\rangle = \mathbf{1} |\psi\rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n |\psi\rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g c_i^n |\phi_i^n\rangle \quad (3.157)$$

Der Erwartungswert von  $\hat{P}_i$  zum Zeitpunkt  $t = t_0$  entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in einem Zustand mit Eigenwert  $a_i$  befindet. Wird die Entartung mitberücksichtigt erhalten wir:

$$\langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g |c_i^n|^2$$

Messen wir nun wieder den Erwartungswert der Observable  $\hat{A}$ , können wir vorgehen wie in (3.154), müssen aber die zusätzliche Summation über alle Entartungsgrade berücksichtigen:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g \langle \psi | a_i \hat{P}_i^n | \psi \rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g a_i |c_i^n|^2 = \sum_i \sum_{n=1}^g a_i p_i^n \quad (3.158)$$

$p_i^n$  soll die Wahrscheinlichkeit ausdrücken, dass sich das System in einem Zustand  $a_i$  mit der Entartung  $n$  befindet.

### 3.6.3 Messung an einem kontinuierlichen System

Verlassen wir kurz die diskreten Zustände und wenden uns einem kontinuierlichem System zu. Es gilt beispielsweise für den eindimensionalen Ortsoperator  $\hat{x}$  die Eigenwertgleichung  $\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle$  aus (3.80). Wieder liegt erst ein allgemeiner Superpositions-Zustand  $|\psi\rangle$  vor, welcher zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessen werden soll. Die betrachtete Observable ist der Ort  $\hat{x}$ , wodurch der Erwartungswert nach vielen Messungen bestimmt wird durch:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{1} \hat{x} \mathbf{1} | \psi \rangle \stackrel{(3.100)}{=} \\ &= \int dx \int dx' \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{x} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx \int dx' x \langle \psi | x \rangle \langle x | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle \stackrel{(3.77)}{=} \\ &= \int dx \int dx' x \delta(x - x') \langle \psi | x \rangle \langle x' | \psi \rangle = \\ &= \int dx x \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx x |\langle x | \psi \rangle|^2 = \\ &= \int dx x |\psi(x)|^2 \end{aligned} \quad (3.159)$$

Am Ende der ersten Zeile wurde (3.100) verwendet. Der Erwartungswert von  $\hat{x}$  entspricht somit dem gewichteten Mittelwert von  $x$  mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x)|^2$ .

### 3.6.4 Kollaps der Wellenfunktion und kompatible Operatoren

Im Falle eines nicht-entarteten, diskreten Systems geht der Zustand  $|\psi\rangle$  durch die Messung in den kollabierten Zustand  $|\phi_i\rangle$  über:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} |\phi_i\rangle = \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_i^2|\psi\rangle}} = \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle}} \quad \text{mit} \quad \hat{P}_i = |\phi_i\rangle \langle\phi_i|$$

Um eine normierte Wellenfunktion zu erhalten, wird durch die Norm dividiert, wobei ausgenutzt werden kann, dass  $\hat{P}_i$  idempotent ist (also, dass gilt:  $\hat{P}_i^2 = \hat{P}_i$ ).

Für den entarteten Fall führt eine Messung zu einer Projektion auf den mehrdimensionalen (entarteten) Unterraum, der mit dem Messwert  $a_i$  assoziiert ist:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_i|\psi\rangle}} \quad \text{mit} \quad \hat{P}_i = \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n$$

Betrachten wir nun den Fall, dass zwei kompatible Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  vorliegen, welche die Beziehung  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$  erfüllen. Daraus folgt, dass für die beiden Observablen ein gemeinsames, vollständiges Orthonormalsystem  $\{|a_i b_j\rangle\}$  vorliegen muss. Es kann somit wieder ein neuer Projektionsoperator, der Produkt-Projektor  $\hat{P}_{ij}$  definiert werden:

$$\hat{P}_{ij} = |a_i b_j\rangle \langle a_i b_j| \quad (3.160)$$

Die Eigenwerte von  $\hat{P}_{ij}$  sind bestimmt durch  $p_{ij} = \langle\psi|\hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \langle\psi|a_i b_j\rangle \langle a_i b_j|\psi\rangle$ , wobei  $p_{ij}$  als die Produktwahrscheinlichkeit interpretiert werden kann. Zudem muss gelten, dass durch die Vollständigkeit folgende Relation erfüllt wird:

$$\mathbb{1} = \sum_{ij} \hat{P}_{ij} = \sum_{ij} |a_i b_j\rangle \langle a_i b_j| \quad (3.161)$$

Die Summenindizes repräsentieren die jeweilige Zugehörigkeit zu einem Eigenwert der entsprechenden Observable. Durch die Kompatibilität von  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  können beide Observablen gleichzeitig gemessen werden, es werden die unabhängigen Eigenwerte  $a_i$  und  $b_j$  erhalten. Nach (3.154) kann der Erwartungswert der Observable  $\hat{A}$  schnell angeschrieben werden als:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{ij} a_i p_{ij} = \sum_i a_i \left( \sum_j p_{ij} \right) = \sum_i a_i p_i \quad (3.162)$$

$a_i$  ist unabhängig von der Summe über  $j$  und kann daher vor diese gezogen werden. Wird nun die Produktwahrscheinlichkeit  $p_{ij}$  über sämtliche Zustände von  $\hat{B}$  summiert, kann eine „neue“ Variable  $p_i$  als *reduzierte Wahrscheinlichkeit* definiert werden, welche implizit bereits jene Summe enthält. Gleiches gilt auch für den Erwartungswert von  $\hat{B}$ :

$$\langle\hat{B}\rangle = \sum_{ij} b_j p_{ij} = \sum_j b_j \left( \sum_i p_{ij} \right) = \sum_j b_j p_j \quad (3.163)$$

Hier ändert sich der entsprechende Summenindex, sodass letzten Endes nur die Summation über die reduzierte Wahrscheinlichkeit  $p_j$  bestehen bleibt.

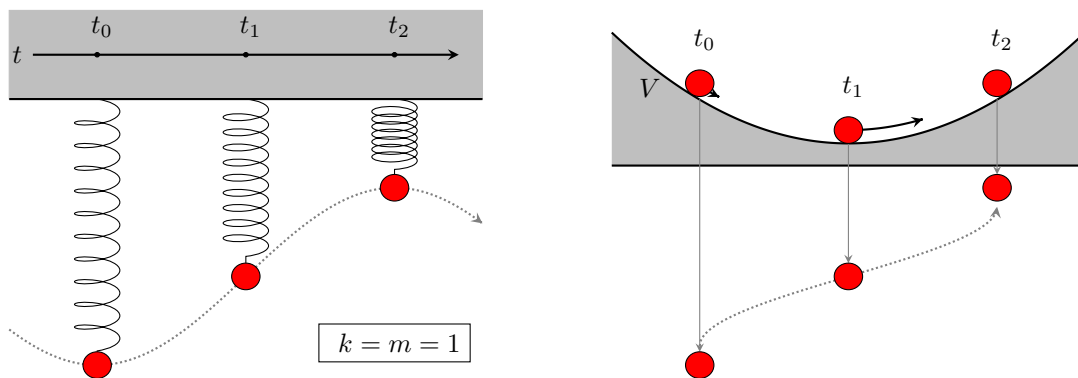
## 4 Harmonischer Oszillator

### Motivation: Die fundamentale Rolle des harmonischen Oszillators in der Physik

Das Konzept des harmonischen Oszillators, bei dem die Rückstellkraft für beliebig große Auslenkungen linear mit der Auslenkung ansteigt, ist für die Physik von fundamentaler Bedeutung. Viele Potentiale, die ein lokales Minimum besitzen, lassen sich in guter Näherung durch ein harmonisches Potential annähern und damit analytisch beschreiben. Damit können wir viele Systeme sehr gut approximieren, wenn nur kleine Auslenkungen von der Ruhelage betrachtet werden. Eine zentrale Bedeutung hat das Konzept des harmonischen Oszillators auch bei der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes in der Quantenelektrodynamik (QED).

### 4.1 Analytische Lösung

#### 4.1.1 Der klassische harmonischer Oszillator



**Abb. 17:** (links) Modell für das Federpendel: Mit fortschreitender Zeit beschreibt die Masse  $m$  eine Trajektorie  $x(t)$  aus (4.3). (rechts) Die Bewegung im quadratischen Oszillator-Potential (4.10) führt zur selben Bahnkurve (in der Darstellung entspricht diese Sinuskurve der Höhe im Potential).

Als Einleitung rekapitulieren wir den klassischen harmonischen Oszillator am Beispiel des ein-dimensionalen Federpendels, das in  $x$ -Richtung ausgelenkt wird. Seine Bewegung ist durch das zweite Newton'sche Gesetz  $F = ma$  bestimmt:

$$F(t) = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \quad (4.1)$$

Die angenommene Rückstellkraft  $F(t) = -kx(t)$  nimmt linear mit der Auslenkung  $x(t)$  zu. Der Linearitätsfaktor  $k$  ist die Federkonstante und wirkt immer *gegen* die momentane Auslenkung (daher auch das negative Vorzeichen). Somit ergibt sich als Bewegungsgleichung:

$$-kx(t) = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \quad (4.2)$$

Wir können so die Kreisfrequenz  $\omega$  als  $\omega = \sqrt{k/m}$  definieren. Die Differentialgleichung (4.2) lässt sich mit folgendem Ansatz lösen:

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t) \quad (4.3)$$

Definieren wir die Amplitude  $C = \sqrt{A^2 + B^2}$  und den Phasenwinkel  $\varphi = \arctan(A/B)$  ist die Relation aus (4.3) gleichwertig mit dem Ansatz:

$$x(t) = C \cos(\omega t - \varphi) \quad (4.4)$$

Doch bleiben wir vorerst bei Ansatz (4.3). Basierend darauf folgt für die erste zeitliche Ableitung die Geschwindigkeit  $v(t)$ :

$$v(t) = \dot{x}(t) = \omega [A \cos(\omega t) - B \sin(\omega t)] \quad (4.5)$$

Wählen wir als Anfangsbedingungen den unteren Umkehrpunkt  $-x_u$  der Schwingung ( $x_u > 0$ ), so dass  $x(0) = -x_u$  und  $v(0) = 0$ . Dann vereinfachen sich (4.3) und (4.5) zu:

$$x(t) = -x_u \cos(\omega t) \quad (4.6)$$

$$v(t) = \omega x_u \sin(\omega t) \quad (4.7)$$

Gleichung (4.7) lässt so umschreiben, dass wir eine Abhängigkeit von der Ortskoordinate generieren können:

$$\begin{aligned} v(t) &= \omega x_u \sqrt{\sin^2(\omega t)} = \\ &= \omega x_u \sqrt{1 - \cos^2(\omega t)} = \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - x_u^2 \cos^2(\omega t)} = \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - (-x_u \cos(\omega t))^2} \stackrel{(4.6)}{=} \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - x^2(t)} \end{aligned}$$

Betrachtet man eine große Zahl von solchen harmonischen Oszillatoren, so lässt sich die statistische Wahrscheinlichkeit  $P(x)$ , einen Oszillator an einer bestimmten Position  $x$  anzutreffen, erlangen. Der Trick hierbei ist, die entsprechende Wahrscheinlichkeit  $P(t)$ , den Oszillator zu einer bestimmten Zeit  $t$  innerhalb einer Periode zwischen  $t = 0$  und  $t = T$ , nach  $P(x)$  umzuformen. Insbesondere nachdem  $P(t) = 1/T$  gilt, erhalten wir:

$$P(t)dt = \frac{dt}{T} = \frac{dx}{v(x)T} = \frac{dx}{2\pi\sqrt{x_u^2 - x^2}} = P(x)dx \quad (4.8)$$

Wir finden somit das Ergebnis, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einem bestimmten Ort  $x$  anzutreffen, indirekt proportional zur Geschwindigkeit des Teilchens ist – die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zu messen ist damit an den beiden Umkehrpunkten am größten. Später werden wir sehen, dass im klassischen Grenzfall berechneten Wellenfunktionen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sich der Form von  $P(x)$  annähern werden!

#### 4.1.2 Lösung der Schrödingergleichung mit dem Potential des harmonischen Oszillators

Um die Schrödingergleichung lösen zu können, brauchen wir anstelle der Rückstellkraft  $F = -kx$  ein gleichwertiges Potential. Dies führt uns auf den eindimensionalen harmonischen Oszillator, dessen Potential  $V(x)$  lautet:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.9)$$

Die Kraft entspricht dem negativen Gradienten des Potentials – wir erkennen also, dass aus  $V(x)$  die Federkraft  $F = -kx$  folgt:

$$F = -\frac{dV}{dx} = -\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) = -m\omega^2 x = -m\frac{k}{m}x = -kx \quad \square \quad (4.10)$$

Setzt man dieses Potential nun in die zeitunabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung (2.8) in der Ortsdarstellung ein, erhält man:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (4.11)$$

**Transformation zur dimensionslosen Schrödingergleichung** Um die Schrödingergleichung zu vereinfachen, führen wir für die Energie  $E$  und die Ortskoordinate  $x$  die folgenden dimensionslosen Größen („reduzierte Einheiten“)  $\varepsilon$  und  $y$  ein:

$$E = \hbar\omega\varepsilon \quad (4.12)$$

$$x = x_0 y \quad (4.13)$$

Sinn dieser Umformung ist es, die Schrödingergleichung auf eine Form zu bringen, welche unabhängig von sämtlichen Einheiten ist. Für Ort und Impuls benötigen wir die Umrechnungsfaktoren  $x_0$  und  $p_0$ :

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (4.14)$$

$$p_0 = \frac{\hbar}{x_0} = \sqrt{m\hbar\omega} \quad (4.15)$$

Da wir  $x$  mit  $y$  substituieren, müssen wir sowohl die Differentiale  $dx$  als auch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  anpassen. Aus (4.13) folgt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x_0} \quad (4.16)$$

Die Korrektur der Wellenfunktion  $\psi(x)$  erfolgt über eine Änderung der Abhängigkeit; wir tauschen  $x$  zu  $y(x)$ , sodass  $\psi(x) \rightarrow \bar{\psi}(y(x)) \equiv \bar{\psi}(y)$ . Weil aber  $y(x)$  über (4.13) wiederum von  $x$  abhängt, müssen wir bei der zweiten Ableitung die Kettenregel anwenden und es folgt:

$$\frac{d^2}{dx^2} \bar{\psi}(y) = \frac{d}{dx} \left( \frac{d\bar{\psi}(y)}{dx} \right) = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy} \left( \frac{d\bar{\psi}(y)}{dy} \frac{dy}{dx} \right) \stackrel{(4.16)}{=} \frac{1}{x_0} \frac{dy}{dx} \frac{d^2 \bar{\psi}(y)}{dy^2} \stackrel{(4.16)}{=} \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2}{dy^2} \bar{\psi}(y) \quad (4.17)$$

Wir können nun (4.12), (4.13) und (4.17) in die Schrödingergleichung aus (4.11) einsetzen:

$$\begin{aligned} \hbar\omega\varepsilon\bar{\psi}(y) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2 y^2 \right) \bar{\psi}(y) \stackrel{(4.14)}{=} \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} y^2 \right) \bar{\psi}(y) = \\ &= \left( -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{\hbar\omega}{2} y^2 \right) \bar{\psi}(y) \end{aligned}$$

Auf beiden Seiten kann  $\hbar\omega$  gekürzt werden – wird erhalten somit eine kompakte, dimensionslose Darstellung der Schrödingergleichung:

$$\frac{1}{2} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \bar{\psi}(y) = \varepsilon \bar{\psi}(y) \quad (4.18)$$

Bevor wir diese Gleichung aktiv lösen, versuchen wir bereits im Vorhinein etwas über die Struktur der Lösung herauszufinden: Das Potential des harmonischen Oszillator (4.9) ist um  $x = 0$  symmetrisch. Damit können wir erwarten, dass auch die Wellenfunktionen der stationären (gebundenen) Zustände des Systems ein gleiches Symmetrieverhalten zeigen. Formell folgt dies daraus, dass der Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$  mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  kommutiert, wodurch die Lösungsfunktionen von  $\hat{H}$  auch Eigenzustände von  $\hat{\Pi}$  sein müssen. Nach der Knotenregel können wir die Eigenzustände  $\bar{\psi}_n(y)$  und Eigenenergien  $\varepsilon_n$  wieder nach der Anzahl der „Knoten“  $n$  anordnen.

Im Grenzwert  $x \rightarrow \pm\infty$  ist das  $V(x)$  unendlich hoch – wie beim endlichen tiefen Potentialtopf werden die Wellenfunktionen daher für beliebige, kleinere Werte  $x$  auch in den „klassisch verbotenen Bereich“ des Potentials eindringen können, dort allerdings exponentiell abfallen.



**Lösung des Grundzustandes** Mit diesen Überlegungen können wir den folgenden Ansatz für die dimensionslose Schrödingergleichung (4.18) motivieren:

$$\bar{\psi}(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} h(y) \quad (4.19)$$

Wir gehen von einer Gaußfunktion aus, welche dem geforderten Symmetrie- und Abklingverhalten für  $y \rightarrow \pm\infty$  entspricht. Für  $h(y)$  setzen wir eine vorerst beliebige Potenzreihe voraus:

$$h(y) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n y^n \quad (4.20)$$

Der wohl einfachste Fall ist der Spezialfall  $h(y) = 1$ , bei der nur die reine Gaußfunktion auftaucht:

$$\bar{\psi}_0(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (4.21)$$

Setzen wir diesen Ansatz einer Wellenfunktion in die Schrödingergleichung ein, können wir den zugehörigen Eigenwert  $\varepsilon_0$  bestimmen. Nachdem die Wellenfunktion (4.21) keine Knoten besitzt (die Gaußfunktion ist für alle  $x$  größer 0, daher gilt  $n = 0$ ), können wir  $\varepsilon_0$  mit der Grundzustandsenergie assoziieren. Es gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 N e^{-\frac{1}{2}y^2} &= \frac{N}{2} \left( -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \\ &= \frac{N}{2} \left[ -\frac{d}{dy} \left( -y e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) + y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} \right] = \\ &= \frac{N}{2} \left( e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = \\ &= \frac{1}{2} N e^{-\frac{1}{2}y^2} \end{aligned}$$

Die Wellenfunktion  $\bar{\psi}_0(y)$  wird auf beiden Seiten gekürzt. Wir erhalten somit für die reduzierte Grundzustandsenergie  $\varepsilon_0 = 1/2$ . Mit (4.12) können wir zum tatsächlichen Energiewert rücksubstituieren und finden:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (4.22)$$

Anders als in der klassischen Physik hat der harmonische Oszillator in der Quantenphysik also eine Grundzustandsenergie, welche über dem Minimum des Potentials  $V(0) = 0$  liegt.

#### Vertiefung: Grundzustand mit verschwindender Energie $E_0 = 0$

Könnte der harmonische Quantenoszillator einen Grundzustand mit Energie Null haben, dann wäre die Position des Teilchens „am Grunde des Potentials“ genau definiert. Nachdem ohne Energie aber auch der Impuls verschwinden muss, wären damit sowohl Ort und Impuls beide scharf definiert. Dies ist jedoch nach der Heisenberg'schen Unschärferrelation prinzipiell nicht möglich. Deshalb kann es in der Quantenphysik keinen harmonischen Oszillator mit einer Grundzustandsenergie von Null geben!

**Allgemeiner Lösungsansatz** Um alle Lösungen zu erhalten, müssen wir den allgemeinen Lösungsansatz (4.19) in die dimensionslose Schrödingergleichung (4.18) einsetzen. Dazu bestimmen wir zunächst die zweifache Ableitung des allgemeinen Ansatzes für  $\bar{\psi}(y)$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{d^2}{dy^2} \bar{\psi}(y) &= \frac{d^2}{dy^2} \left[ e^{-\frac{1}{2}y^2} h(y) \right] = \frac{d}{dy} \left[ (h'(y) - y h(y)) e^{-\frac{1}{2}y^2} \right] = \\ &= \left[ h''(y) - y h'(y) - h(y) \right] e^{-\frac{1}{2}y^2} - \left[ h'(y) - y h(y) \right] y e^{-\frac{1}{2}y^2} = \\ &= \left[ h''(y) - 2y h'(y) - (1 - y^2) h(y) \right] e^{-\frac{1}{2}y^2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Setzen wir nun den Ansatz (4.19) und das Ergebnis (4.23) in die Schrödingergleichung (4.18) ein, erhalten wir eine neue Differentialgleichung der Funktion  $h(y)$ :

$$\begin{aligned}\varepsilon N e^{-\frac{1}{2}y^2} h(y) &= \frac{N}{2} \left[ - \left( h''(y) - 2yh'(y) - (1 - y^2)h(y) \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 h(y) e^{-y^2/2} \right] = \\ &= \frac{N}{2} \left[ -h''(y) + 2yh'(y) + (1 - y^2)h(y) + y^2 h(y) \right] e^{-y^2/2} = \\ &= \frac{N}{2} \left[ -h''(y) + 2yh'(y) + h(y) \right] e^{-y^2/2}\end{aligned}$$

Kürzen der Gaußfunktion sowie der Normierung auf beiden Seiten der oberen Gleichung liefert uns die sogenannte *Hermite'sche Differentialgleichung*:

$$-h''(y) + 2yh'(y) + (1 - 2\varepsilon)h(y) = 0 \quad (4.24)$$

Es gilt nun wiederum diese Differentialgleichung (4.24) zu lösen. Wir kennen bereits den Entwicklungskoeffizienten für  $n = 0$  aus unserer Annahme, dass der Grundzustand durch eine Gaußfunktion beschrieben wird:  $a_0 = 1$ . Wie bereits in (4.20) erwähnt, verwenden wir als Ansatz für die Lösung der Hermite'schen Differentialgleichung eine Potenzreihe für die Funktion  $h(y)$ . Da wir diesen Ansatz in Gleichung (4.24) einsetzen wollen, müssen wir zunächst auch die Ableitungen  $h'(y)$  und  $h''(y)$  ausrechnen:

$$\begin{aligned}h'(y) &= \frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = \frac{d}{dy} (a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots) = \\ &= 1a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 \dots = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1}\end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned}h''(y) &= \frac{d}{dy} h'(y) \stackrel{(4.25)}{=} \frac{d}{dy} (1a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 + \dots) = \\ &= 2 \cdot 1a_2 + 3 \cdot 2a_3 y + \dots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2}\end{aligned} \quad (4.26)$$

Besonderes Augenmerk müssen wir auf den ersten Summanden und dessen Summationsindex legen, da sich dieser abhängig vom Grad der Ableitung ändert und wir keine negativen Exponenten erlauben (hier zu  $n = 1$  beziehungsweise  $n = 2$ ). Setzen wir nun unseren Ansatz (4.20) sowie die abgeleiteten Potenzreihen (4.25) und (4.26) in die Hermite'sche Differential (4.24) ein:

$$\underbrace{- \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2}}_{\text{(I) in (4.28)}} + \underbrace{2y \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1}}_{\text{(II) in (4.29)}} + (1 - 2\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = 0 \quad (4.27)$$

Wir wollen nun alle  $y$ -Terme in den Summen, insbesondere in den (I)- und (II)-Termen auf dieselbe Potenz  $y^n$  bringen, um alle Terme unter eine einzelne Summe zu schreiben, welche bei  $n = 0$  beginnt. Bei der zweiten Summe (II) kann dies einfach erreicht werden, indem wir das vor der Summe stehende  $y$  in die Summe hineinmultiplizieren. Die Summe kann nun wieder problemlos bei  $n = 0$  statt  $n = 1$  beginnen, da das  $n$  multiplikativ in jedem Summenterm steht und auch ein negative Exponent vermieden werden kann:

$$\begin{aligned}\text{(II)} \quad 2y \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^n = 2 (1 \cdot a_1 y + 2 \cdot a_2 y^2 + \dots) = \\ &= 2 (0 \cdot a_0 + 1 \cdot a_1 y + 2 \cdot a_2 y^2 + \dots) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} n a_n y^n\end{aligned} \quad (4.28)$$

Durch den inkludierten Term  $n$ , verschwindet bei  $n = 0$  der Entwicklungskoeffizient  $a_0$ . Auch die erste Summe kann leicht angepasst werden:

$$(I) \quad \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n y^{n-2} = 2 \cdot 1 a_2 y^0 + 3 \cdot 2 a_3 + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} (m+2)(m+1) a_{m+2} y^m \quad (4.29)$$

Zur Verdeutlichung haben wir in (4.29) den nunmehr bei Null beginnenden Zählindex der rechten Summe mit  $m$  benannt; aber das ist natürlich willkürlich. Wir können die rechte Summe in (4.29) auch wieder mit dem Zählindex  $n$  anschreiben, und dann in (4.27) einsetzen:

$$\begin{aligned} 0 &= - \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)a_{n+2}y^n + 2 \sum_{n=0}^{\infty} na_n y^n + (1-2\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [-(n+2)(n+1)a_{n+2} + (2n+1-2\varepsilon)a_n] y^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n y^n \end{aligned} \quad (4.30)$$

Gleichung 4.30 ist nur dann erfüllt, wenn jeder einzelne Summand  $P_n$  gleich Null ist, da alle einzelnen  $P_n$  voneinander linear unabhängig sind. Setzt man also in (4.30)  $P_n = 0$  und formt jene Gleichung nach  $a_{n+2}$  um, erhält man folgende Rekursionsbeziehung:

$$a_{n+2} = a_n \frac{2n + (1 - 2\varepsilon)}{(n+2)(n+1)} \quad (4.31)$$

Mit dieser Rekursion lassen sich die Polynome  $h(y)$  bestimmen. Wir kennen bereits  $a_0 = 1$ , wir können daher über (4.30) sämtliche gerade Entwicklungskoeffizienten ( $a_2, a_4, a_6, \dots$ ) bestimmen. Ist  $a_1$  bekannt, dann lassen sich die ungeraden Entwicklungskoeffizienten ( $a_3, a_5, a_7, \dots$ ) bestimmen.

Wegen der Symmetrieeigenschaften des Oszillatorpotentials  $V(x)$  erwarten wir, dass  $\bar{\psi}(y)$  sowohl gerade, als auch ungerade Lösungen hat (aber keine Lösungen mit gemischter Symmetrie). Aufgrund der Definition von  $\bar{\psi}(y)$  in (4.21), und aufgrund der Tatsache, dass  $e^{-y^2/2}$  gerade Parität hat, bestimmt das Polynom  $h(y)$  darüber, ob  $\bar{\psi}(y)$  gerade oder ungerade ist: Setzen wir  $a_0 = 0$ , dann sind alle  $a_n$  mit geraden  $n$  gleich null, und  $h(y)$  und  $\bar{\psi}(y)$  haben ungerade Parität. Ist hingegen  $a_1 = 0$ , dann sind alle  $a_n$  mit ungeraden  $n$  gleich null, und  $h(y)$  und  $\bar{\psi}(y)$  haben gerade Parität.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Reihe in  $h(y)$  tatsächlich unendlich viele Terme haben kann, ohne dass unsere Wellenfunktion für  $y$  divergiert. Betrachten wir daher das asymptotische Verhalten von  $a_n$  bei  $n \rightarrow \infty$ . Das Verhältnis der Koeffizienten  $a_{n+2}/a_n$  ergibt vorerst:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{2n}{(n+2)(n+1)} + \frac{1-2\varepsilon}{(n+2)(n+1)} = \frac{2n}{n^2 + 3n + 2} + \frac{1-2\varepsilon}{(n+2)(n+1)}$$

Während der zweite Term klarerweise im Limes  $n \rightarrow \infty$  gegen Null gehen wird, ist dies beim ersten Term nicht der Fall. Hier dominiert der quadratische Term im Nenner und es gilt:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{2n}{n^2} = \frac{2}{n} \quad (4.32)$$

Finden wir eine Funktion, welche im Grenzfall das selbe Verhalten zeigt, können wir diese mit  $h(y)$  assoziieren und analytisch überprüfen ob die gesamte, dimensionslose Wellenfunktion  $\bar{\psi}(y)$  für  $y$  konvergiert oder divergiert. Betrachten wir also eine Gaußfunktion und stellen diese in ihrer Reihenentwicklung dar folgt:

$$e^{y^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (y^2)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} y^{2n} = \sum_{m=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{1}{(m/2)!} y^m = \sum_{m=0,2,4,\dots}^{\infty} b_m y^m \quad (4.33)$$

Die Zählvariable  $m$  in der letzten Summe nimmt nur gerade Zahlenwerte an. Das Ergebnis erinnert wieder an unseren Potenzreihenansatz in (4.20), wobei hier der Koeffizient  $b_m = 1/(m/2)!$  von Anfang an bekannt ist. Untersuchen wir wie zuvor das Konvergenzverhalten erkennen wir:

$$\frac{b_{m+2}}{b_m} = \frac{(m/2)!}{(m/2+1)!} = \frac{(m/2)!}{(m/2+1)(m/2)!} = \frac{1}{(m/2+1)} = \frac{2}{m+2} \xrightarrow{m \rightarrow \infty} \frac{2}{m}$$

Sofort wird klar, dass die Gaußfunktion für große  $m$  das gleiche Konvergenzverhalten zeigt wie die Rekursion aus (4.32). Falls die Reihenentwicklung nicht abbricht gilt, dass sich  $h(y)$  für große  $n$  wie eine Gaußfunktion aus (4.33) verhält. Das würde auf folgendes Problem führen:

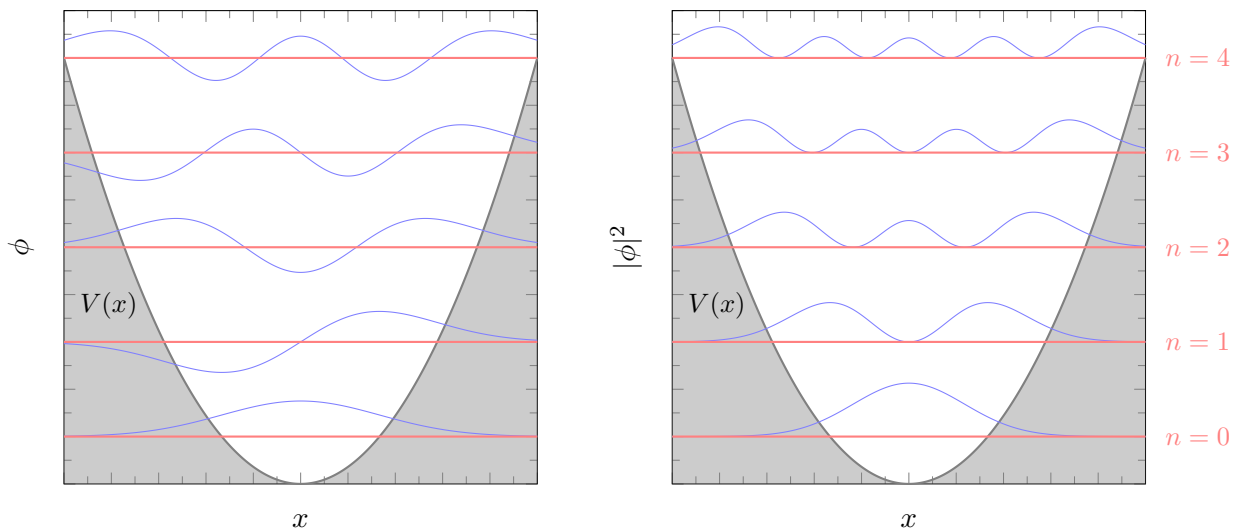
$$\bar{\psi}(y) = e^{-y^2/2} h(y) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e^{-y^2/2} e^{y^2} = e^{y^2/2} \quad (4.34)$$

Diese Funktion ist nun aber *nicht* normierbar beziehungsweise divergent für  $x \rightarrow \pm\infty$  (was nicht der Fall sein darf nach unserer anfänglichen Analyse des Potentials), was bedeutet, dass wir die unendliche Reihe im Ansatz (4.20) an einer bestimmten Stelle abbrechen müssen! Das umgeht das Problem der Divergenz, da eine endliche Reihe nicht mehr mit einer analytischen Funktion der Form (4.33) gleichgesetzt werden kann. Ab einem bestimmten Wert  $n$  muss daher gelten, dass  $a_{n+2} = 0$ . Setzt man dies in Rekursionsbeziehung (4.31) ein, kann daraus die (dimensionslose) Eigenenergie  $\varepsilon_n$  definiert werden:

$$\frac{2n + (1 - 2\varepsilon)}{(n+2)(n+1)} = 0 \implies 2n + 1 - 2\varepsilon = 0 \implies \varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (4.35)$$

Der Index  $n$  kennzeichnet in diesem Fall den Wert von  $n$ , an welchem die Rekursion abgebrochen wird. Nutzen wir die Substitution  $E = \hbar\omega$  aus (4.12), erhalten wir die gesuchten Eigenenergien  $E_n$ :

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.36)$$



**Abb. 18:** Darstellung der Wellenfunktionen (links) und der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (rechts) des harmonischen Quantenoszillators. Es sind die ersten fünf Energiezustände eingezeichnet; gut zu erkennen sind sowohl die Symmetrie der Eigenzustände als auch die Korrespondenz zwischen Knotenanzahl und Energiezustand.

Der harmonische Quantenoszillator hat also äquidistante Eigenenergien! Über die Energiequantenzahl  $n$  können wir die einzelnen Eigenzustände und -energien hierarchisch anordnen. Wir

erinnern uns, dass dies auch für die Knoten der einzelnen Wellenfunktionen gilt. Wir können  $n$  so auch mit der Anzahl der Knoten eines Zustandes assoziieren; je größer die Energie sein wird, desto mehr Knoten weist eine Wellenfunktion auf (und oszilliert somit auch stärker).

**Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators** Den Ausdruck für die möglichen (reduzierten) Eigenenergien (4.35) können wir nun schließlich in die Differentialgleichung (4.24) einsetzen:

$$\begin{aligned}
 0 &= -h''(y) + 2yh'(y) + (1 - 2\varepsilon_n)h(y) = \\
 &= -h''(y) + 2yh'(y) + \left[1 - 2\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]h(y) = \\
 &= -h''(y) + 2yh'(y) + (1 - 2n - 1)h(y) = \\
 &= h''(y) - 2yh'(y) + 2nh(y)
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

Diese Differenzialgleichung (4.37) wird nun mit  $h(y) = H_n(y)$  gelöst, wobei  $H_n(y)$  das  $n$ -te *Hermite'sche Polynom* darstellt, welches wie über die *Rodrigues-Formel* definiert ist:

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \tag{4.38}$$

Eine detaillierte Ableitung der Hermite'schen Polynome ist im Anhang 10.2 zu finden. Mit  $h(y) = H_n(y)$  können wir (4.38) in den Ansatz (4.19) einsetzen, und erhalten schlussendlich die (dimensionslose) Lösung:

$$\bar{\psi}_n(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) \tag{4.39}$$

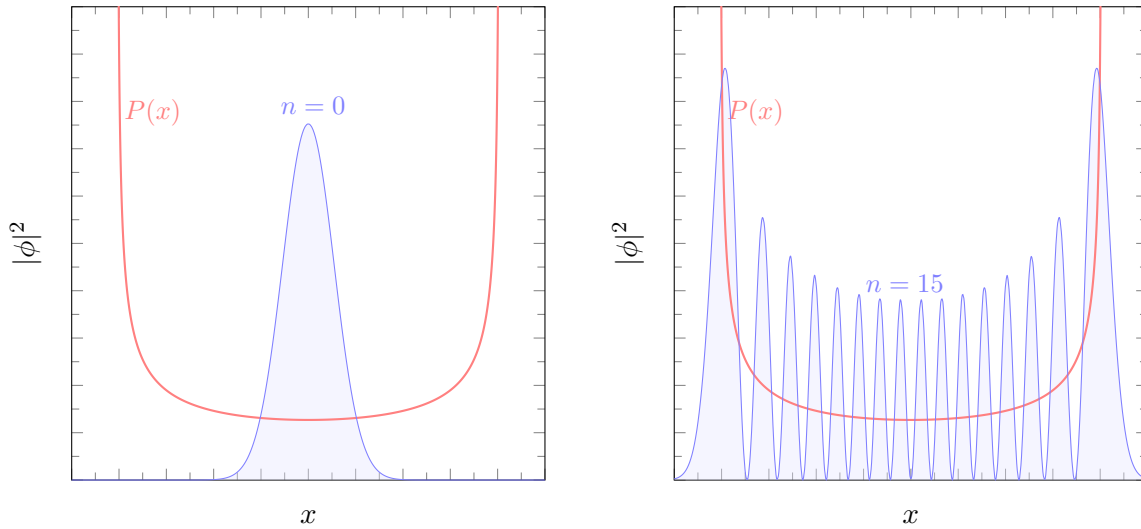
Mit der Rücksubstitution aus (4.13) bekommt man schließlich das Endergebnis für die ortsabhängige Wellenfunktion  $\psi_n(x)$ . Die Normierung  $N$  wird durch die Hermite'schen Polynome bestimmt:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}(x/x_0)^2} H_n(x/x_0) \tag{4.40}$$

#### 4.1.3 Grenzfälle des harmonischen Oszillators

In Rahmen der klassischen Berechnung des harmonischen Oszillators sind wir in (4.8) auf einen Zusammenhang der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gestoßen, welcher proportional zu  $P(x) \propto (x_u - x)^{-1/2}$  ist. Ein Teilchen in einem klassischen Oszillatorpotential wird sich daher mit geringster Wahrscheinlichkeit im Potentialminimum aufhalten, sonder hauptsächlich in der Nähe der beiden Umkehrpunkte seiner Bewegung. Es stellt sich uns nun die Frage, wie sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Quantentheorie verhält.

Der Zustand mit dem ausgeprägtesten „Quanten-Charakter“ ist der Grundzustand mit  $n = 0$ , bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Minimum des Potentials maximal ist: Das widerspricht somit vollkommen der klassischen Intuition. Erhöhen wir nun aber die Energie und vergrößern entsprechend die Hauptquantenzahl  $n$ , nimmt die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Potentialminimum zu finden immer weiter ab und wir erkennen, dass wir uns dem klassischen Grenzfall annähern. Eine schematische Darstellung beider Zustände ist in Abbildung 19 zu finden. Hier sehen wir zwar noch immer eine deutlich größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit um  $x \approx 0$ , allerdings nähert sich das Verhalten von  $P(x)$  zunehmend an den klassisch-intuitiven Ausdruck aus (4.8) an. Wir finden hier ein Verhalten vor, welches auch in anderen Quantensystemen auftritt: Mit immer größer werdenden Quantenzahlen kommt es zu immer „klassischeren“ Verhalten des Systems (ein weiteres Beispiel wäre der Rydberg-Zustand für sehr große Hauptquantenzahlen  $n$  des Wasserstoffatoms, welches sich näherungsweise klassisch beschreiben lässt).



**Abb. 19:** Grenzfälle des harmonischen Quantenoszillator: Neben der klassischen Wahrscheinlichkeit  $P(x)$  (rot) sind die Wellenfunktionen für  $n = 0$  und  $n = 15$  dargestellt.

## 4.2 Algebraische Lösung

### Motivation: Algebraischer Lösungsweg des harmonischen Oszillators

In diesem Abschnitt beschreiben wir eine sehr elegante Lösungsmethode für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator, die von PAUL DIRAC entwickelt wurde. Für diesen Lösungsweg definiert man zwei sogenannte Leiteroperatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$ , die einem Oszillator jeweils ein Energiequant  $\hbar\omega$  entziehen oder hinzufügen.

Obwohl wir im Rahmen dieses Skriptums die algebraische Methode zunächst nur zur Beschreibung des harmonischen Oszillators verwenden, geht ihre Bedeutung weit darüber hinaus. Wir werden in weiterer Folge Leiteroperatoren auch verwenden, um Probleme mit quantenmechanischem Drehimpuls einfacher zu lösen. Außerdem sind Leiteroperatoren essenziell bei der Quantisierung (also der quantenmechanischen Darstellung) von Feldern wie beispielsweise dem elektromagnetischen Feld, der „zweiten Quantisierung“.

### 4.2.1 Leiteroperatoren

Beginnen wir aus der eindimensionalen, reduzierten Schrödingergleichung eines Teilchens in (4.18), dann können wir daraus den (reduzierten) Hamiltonoperator  $\bar{H}$  zu extrahieren:

$$\bar{H} = \frac{1}{2} \left[ y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right] \quad (4.41)$$

In weiser Voraussicht können wir diesen Hamiltonoperator  $\bar{H}$  nun gezielt umschreiben:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + y \frac{d}{dy} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + 1 + y \frac{d}{dy} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - 1 - y \frac{d}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + \left\{ 1 + y \frac{d}{dy} \right\} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \left\{ 1 + y \frac{d}{dy} \right\} \right) \right] \quad (4.42) \end{aligned}$$

Um die geschwungenen Klammern zu vereinfachen hilft es, die Wirkung eines allgemeinen Operators  $\hat{A} = \frac{d}{dy}y$  auf eine Funktion  $\bar{\psi}(y)$  zu untersuchen:

$$\hat{A}\bar{\psi}(y) = \frac{d}{dy}\left(y\bar{\psi}(y)\right) = \bar{\psi}(y) + y\frac{d}{dy}\bar{\psi}(y) = \left\{1 + y\frac{d}{dy}\right\}\bar{\psi}(y) \quad (4.43)$$

Wir können also in (4.42) die beiden Ausdrücke nun mit (4.43) ersetzen:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}\left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y\frac{d}{dy} + \frac{d}{dy}y\right) + \frac{1}{2}\left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y\frac{d}{dy} - \frac{d}{dy}y\right)\right] = \\ &= \frac{1}{2}\left[\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(y + \frac{d}{dy}\right)}_{\hat{a}}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(y - \frac{d}{dy}\right)}_{\hat{a}^\dagger} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(y - \frac{d}{dy}\right)}_{\hat{a}^\dagger}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(y + \frac{d}{dy}\right)}_{\hat{a}}\right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Wir ersetzen die Rechenoperationen in den Klammern durch die neuen Operatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$ . Diese ermöglichen uns nun eine neue, kompaktere Schreibweise des Hamiltonoperators  $\bar{H}$  zu:

$$\bar{H} = \frac{1}{2}\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\right) = \frac{1}{2}\{\hat{a}, \hat{a}^\dagger\} \quad (4.45)$$

Der dimensionsbehaftete Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt sich aus  $\bar{H}$  über die Beziehung  $\hat{H} = \hbar\omega\bar{H}$ . Wir haben nun den Hamiltonoperator auf die Operatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  zurückgeführt. Den Operator  $\hat{a}^\dagger$  nennt man Erzeugungsoperator, Aufsteiger oder Aufsteigeoperator:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(y - \frac{d}{dy}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} - x_0\frac{d}{dx}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{d}{dx}\right) \quad (4.46)$$

Den Operator  $\hat{a}$  hingegen nennt man Vernichtungsoperator, Absteiger oder Absteigeoperator:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(y + \frac{d}{dy}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{x}{x_0} + x_0\frac{d}{dx}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{d}{dx}\right) \quad (4.47)$$

Beide Operatoren werden allgemein auch als Leiteroperatoren bezeichnet, der Sinn dieser Namensgebung wird in Kürze klarer werden. Mit den Definitionen (4.46) und (4.47) können wir den eindimensionalen Ortsoperator  $\hat{x}$  und Impulsoperator  $\hat{p}$  als Linearkombination des Auf- und Absteigers ausdrücken:

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right) \quad (4.48)$$

$$\hat{p} = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) \quad (4.49)$$

### Beispiel: Orts- und Impulsoperator als Leiteroperatoren

Zu zeigen sei, dass die Darstellungen von  $\hat{x}$  und  $\hat{p}$  aus (4.48) und (4.49) tatsächlich dem Orts- und Impulsoperator entsprechen. Wir setzen einfach die Definition von Erzeuger und Vernichter aus (4.46) und (4.47) ein und erhalten somit:

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \frac{x_0}{\sqrt{2}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right) = \frac{x_0}{2}\left(\frac{x}{x_0} + \color{red}{x_0}\frac{d}{dx} + \frac{x}{x_0} - \color{red}{x_0}\frac{d}{dx}\right) = x \quad \square \\ \hat{p} &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}x_0}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) = -\frac{i\hbar}{2x_0}\left(\frac{\color{red}{x}}{x_0} + x_0\frac{d}{dx} - \frac{\color{red}{x}}{x_0} + x_0\frac{d}{dx}\right) = -i\hbar\frac{d}{dx} \quad \square \end{aligned}$$

Der Impulsoperator wird wie üblich im Ortsraum dargestellt – die Ableitung nach  $x$  kann somit umgekehrt durch  $\hat{p}$  dargestellt werden:

$$\frac{d}{dx} = -\frac{1}{i\hbar}\hat{p} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}$$

Setzt man dies in die Definitionen (4.46) und (4.47) ein, erkennt man durch den komplexen Term sofort, dass  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  keine hermiteschen Operatoren sind:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \quad (4.50)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \quad (4.51)$$

Es gilt daher  $\hat{a} \neq \hat{a}^\dagger$ , dadurch, dass sich (4.50) und (4.51) im Vorzeichen vor der komplexen Zahl unterscheiden. Unter Berücksichtigung von (4.13) und (4.15) kann man den Ortsoperator (4.48) und Impulsoperator (4.49) in den dimensionslosen Ortsoperator  $\hat{y}$  und Impulsoperator und  $\hat{p}_y$  umformen:

$$\hat{y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (4.52)$$

$$\hat{p}_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (4.53)$$

#### 4.2.2 Kommutatoren der Leiteroperatoren und Besetzungszahloperator

Trivialerweise gelten die beiden folgenden Kommutatorbeziehungen zwischen Absteiger  $\hat{a}$  und Aufsteiger  $\hat{a}^\dagger$ :

$$[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (4.54)$$

Die beiden Operatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  kommutieren allerdings nicht miteinander. Es folgt die wichtige Kommutatorbeziehung:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1 \quad (4.55)$$

##### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$

Um die Beziehung aus (4.55) zu beweisen, setzen wir die Definitionen (4.46) und (4.47) für  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  ein. Da es sich hier um Operatoren handelt, müssen wir deren Wirkung berücksichtigen – die Rechnung funktioniert nur, wenn die Operatoren des Kommutators auf eine dahinterliegende Wellenfunktion  $\bar{\psi}(y)$  wirkt:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \bar{\psi}(y) &= (\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}) \bar{\psi} = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y + \frac{d}{dy} \right) \left( y - \frac{d}{dy} \right) \bar{\psi} - \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y + \frac{d}{dy} \right) \bar{\psi} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y + \frac{d}{dy} \right) \left( y\bar{\psi} - \frac{d\bar{\psi}}{dy} \right) - \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y\bar{\psi} + \frac{d\bar{\psi}}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy} (y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right) - \left( y^2\bar{\psi} + y\frac{d\bar{\psi}}{dy} - \frac{d}{dy} (y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy} (y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} - y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy} (y\bar{\psi}) + \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right] = \\ &= \frac{d}{dy} (y\bar{\psi}) - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} = \bar{\psi} + y\frac{d\bar{\psi}}{dy} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} = 1 \cdot \bar{\psi} \quad \square \end{aligned}$$



Eine äquivalente, aber kompaktere Vorgehensweise verzichtet auf die Darstellung im Ortsraum, sondern verwendet die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  aus (3.132). Wir werden beim Anschreiben dieses Beweises zudem auf die nachfolgende Wellenfunktion verzichten, und die Wirkung der Operatoren so implizit voraussetzen:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hat{x}}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right), \left( \frac{\hat{x}}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x_0^2} [\hat{x}, \hat{x}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] + \frac{x_0^2}{\hbar^2} [\hat{p}, \hat{p}] \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \left( \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \right) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \stackrel{(3.132)}{=} \\ &= -\frac{i}{\hbar} i\hbar = 1 \quad \square \end{aligned}$$

Durch eine einfache Umformung von (4.55) lässt sich damit folgende nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (4.56)$$

Diese Beziehung erlaubt uns, den dimensionslosen Hamiltonoperator (4.45) weiter zu vereinfachen:

$$\bar{H} = \frac{1}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \stackrel{(4.56)}{=} \frac{1}{2} (1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}$$

Üblicherweise wird anstelle  $\hat{a}^\dagger\hat{a}$  ein neuer Operator definiert, welchen wir *Besetzungszahloperator*  $\hat{N}$  nennen:

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (4.57)$$

Wir finden mit dem Besetzungszahloperator  $N$  eine neue, kompaktere Schreibweise für den Einheiten-behafteten Hamiltonoperator  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.58)$$

**Eigenschaften des Besetzungszahloperators** Wie wirkt nun der Besetzungszahloperator auf einen Eigenzustand des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ ? Aus der analytischen Lösung der Schrödingergleichung im Oszillatorpotential kennen wir bereits die Lösungen (4.36) der Eigenenergien; ausgehend von der Eigenwertgleichung  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ , wobei  $|n\rangle$  die Wellenfunktion des  $n$ -ten Energieeigenzustandes des harmonischen Oszillators sind, folgt:

$$0 = (\hat{H} - E_n)|n\rangle \stackrel{(4.36)}{=} \hbar\omega \left[ \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] |n\rangle = \hbar\omega (\hat{N} - n)|n\rangle$$

Umformen dieser Gleichung führt auf einen weiteren wichtigen Ausdruck, nämlich die Wirkung des Besetzungszahloperators  $\hat{N}$  auf einen Eigenenergiezustand  $|n\rangle$  des harmonischen Oszillators. Konkret liefert  $\hat{N}$  bei Wirkung auf  $|n\rangle$  durch den Eigenwert  $n$  die Information, in welchem Anregungszustand sich  $|n\rangle$  befindet.

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad (4.59)$$

Ein Eigenwert  $n$  des Besetzungszahloperators  $\hat{N}$  kann nur Werte größer gleich Null annehmen:

$$n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = \langle \hat{a}n|\hat{a}n\rangle = |\langle \hat{a}n\rangle|^2 \geq 0 \quad (4.60)$$

Bei  $n = 0$  spricht man vom Grundzustand des Systems und bei  $n > 0$  von einem angeregten Zustand. Auch für beliebige Funktionen erfüllt die Bildung des Erwartungswertes die Beziehung  $\langle \psi|\hat{N}|\psi\rangle \geq 0$  (Positivität). Der Besetzungszahloperator ist *hermitesch* und *positiv*; sprich, wir erhalten im Eigensystem positive, reelle Eigenwerte. Das Hermitizität folgt, ergibt sich leicht aus  $(\hat{N})^\dagger = (\hat{a}^\dagger\hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} = \hat{N}$ .

**Kommutatoren des Besetzungszahloperators** Auch zwischen  $\hat{N}$  und den Leiteroperatoren können Kommutatorbeziehungen gefunden werden, wobei wir die bereits bekannte Kommutatorrelation (4.55) verwenden können.

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = (\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger) \hat{a} = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} \stackrel{(4.55)}{=} \\ &= -\hat{a} \end{aligned} \quad (4.61)$$

Durch eine einfache Umformung von (4.61) lässt sich folgende nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{N} \hat{a} - \hat{a} \hat{N} = -\hat{a} \implies \hat{N} \hat{a} = \hat{a} \hat{N} - \hat{a} \quad (4.62)$$

Unter Ausnützung der Beziehung  $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$  lässt sich auch der Kommutator  $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger]$  sehr einfach bestimmen:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] - [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \stackrel{(4.55)}{=} \\ &= \hat{a}^\dagger \end{aligned} \quad (4.63)$$

Wiederum kann man durch Umformung von (4.63) eine weitere nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{N} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{N} = \hat{a}^\dagger \implies \hat{N} \hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{N} \quad (4.64)$$

### 4.2.3 Wirkung von Aufsteiger und Absteiger

Lassen wir  $\hat{N}$  auf einen Zustand  $|\hat{a}^\dagger n\rangle$  wirken, können wir explizit die Wirkung von  $\hat{a}^\dagger$  bestimmen:

$$\begin{aligned} \hat{N} |\hat{a}^\dagger n\rangle &= \hat{N} \hat{a}^\dagger |n\rangle \stackrel{(4.64)}{=} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{N}) |n\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + \hat{N}) |n\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + n) |n\rangle = \\ &= (n + 1) \hat{a}^\dagger |n\rangle = (n + 1) |\hat{a}^\dagger n\rangle \end{aligned} \quad (4.65)$$

Der Zustand  $|\hat{a}^\dagger n\rangle$  ist also eine Eigenfunktion von  $\hat{N}$  zum Eigenwert  $n + 1$ . Oder, mit anderen Worten: Die Besetzungszahl beziehungsweise der Anregungsgrad von  $|n\rangle$  wird durch Anwendung von  $\hat{a}^\dagger$  um Eins erhöht; daher wird  $\hat{a}^\dagger$  auch als Aufsteiger bezeichnet! Wir erhalten den gleichen Eigenwert  $n + 1$ , wenn wir den Besetzungszahloperator  $\hat{N}$  auf einen Zustand  $|n + 1\rangle$  wirken lassen – bis auf einen Skalierungsfaktor  $c$  wird so  $|\hat{a}^\dagger n\rangle \equiv \hat{a}^\dagger |n\rangle = c |n + 1\rangle$  entsprechen. Die konkrete Form von  $c$  lässt sich aus der Betragsquadratbildung von  $|\hat{a}^\dagger n\rangle$  bestimmen:

$$\begin{aligned} ||\hat{a}^\dagger n||^2 &= \langle n + 1 | c^* c | n + 1 \rangle = |c|^2 \langle n + 1 | n + 1 \rangle = |c|^2 \\ ||\hat{a}^\dagger n||^2 &= \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 | n \rangle = \langle n | \hat{N} + 1 | n \rangle = \langle n | n + 1 | n \rangle = \\ &= (n + 1) \langle n | n \rangle = n + 1 \end{aligned} \quad (4.66)$$

Wir finden zwei Lösungen für  $c = \pm \sqrt{n + 1}$  (wobei wir hier eine globale Phase  $e^{i\varphi}$  nicht berücksichtigen). Die negative Lösung wird vernachlässigt, um einen positiven Eigenwert von  $\hat{N}$  nach (4.60) zu garantieren. Aus (4.65) und (4.66) folgt somit für die Wirkung des Aufsteigers  $\hat{a}^\dagger$ :

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle \quad (4.67)$$

Auf ähnliche Art und Weise können wir auch die Wirkung des Absteigeoperators bestimmen. Zunächst betrachten wir die Wirkung von  $\hat{N}$  auf einen Zustand  $|\hat{a} n\rangle$ :

$$\begin{aligned} \hat{N} |\hat{a} n\rangle &= \hat{N} \hat{a} |n\rangle \stackrel{(4.62)}{=} (\hat{a} \hat{N} - \hat{a}) |n\rangle = \hat{a} (\hat{N} - 1) |n\rangle = \hat{a} (n - 1) |n\rangle = \\ &= (n - 1) \hat{a} |n\rangle = (n - 1) |\hat{a} n\rangle \end{aligned} \quad (4.68)$$

Der Zustand  $|\hat{a}n\rangle$  ist also eine Eigenfunktion von  $\hat{N}$  zum Eigenwert  $n-1$ , ebenso wie der Zustand  $|n-1\rangle$ . Oder, mit anderen Worten: Die Besetzungszahl beziehungsweise der Anregungsgrad von  $|n\rangle$  wird durch Anwendung von  $\hat{a}$  um Eins verringert; daher wird  $\hat{a}$  auch als Absteiger bezeichnet! Der Eigenzustand  $|\hat{a}n\rangle$  entspricht wieder bis auf einen Skalierungsfaktor  $c$  dem Zustand  $|n-1\rangle$  – es folgt:  $|\hat{a}n\rangle = c|n-1\rangle$ . Aus der Bildung des Betragsquadrates können wir die Form von  $c$  bestimmen:

$$\begin{aligned} ||\hat{a}n\rangle||^2 &= \langle n-1|c^*c|n-1\rangle = |c|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |c|^2 \\ ||\hat{a}n\rangle||^2 &= \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle \stackrel{(4.57)}{=} \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|n|n\rangle = n\langle n|n\rangle = \\ &= n \end{aligned} \quad (4.69)$$

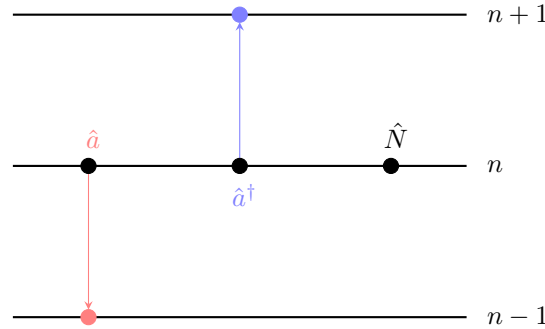
Erneut finden wir zwei Lösungen  $c = \sqrt{n}$ , wobei mit aufgrund der Positivität des Besetzungszahloperators  $\hat{N}$  den negativen Skalierungsfaktor ausschließen können (und eine globale Phase  $e^{i\varphi}$  ignorieren). Damit ergibt sich aus (4.68) und (4.69) die vollständige Wirkung des Absteigeoperators:

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (4.70)$$

Lässt man den Absteiger auf den Grundzustand  $|0\rangle$  wirken, erhält man somit Null:

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (4.71)$$

Intuitiv ist dies auch logisch: Ist ein Zustand bereits im Grundzustand, kann er nicht weiter herunter gesetzt werden.



**Abb. 20:** Schematische Wirkungsweise des Aufsteigers  $\hat{a}^\dagger$ , des Absteigers  $\hat{a}$  und des Besetzungszahloperators  $\hat{N}$ .

Ausgehend vom Grundzustand  $|0\rangle$  können wir mit  $n$ -maliger Anwendung des Aufsteigers  $\hat{a}^\dagger$  einen Zustand  $|n\rangle$  erzeugen:

$$(\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle = \sqrt{n!} |n\rangle \quad (4.72)$$

Formen wir (4.72) nach  $|n\rangle$  um, erhalten wir eine für die algebraische Form einen zu den Hermite'schen Polynomen aus (4.40) äquivalenten Ausdruck:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (4.73)$$

#### Beispiel: Wirkung von $\hat{N}$ , $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ auf den Grundzustand im Ortsraum

Wir haben nun zwei äquivalente Formalismen zur Beschreibung des harmonischen Quantenoszillators kennengelernt: den analytischen Weg, welcher uns zu den Hermite'schen Polynomen (4.40) als Funktionen des Orts  $x$  geführt hat, und den algebraischen Weg, über

welchen neue Operatoren  $\hat{N}$ ,  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  eingeführt wurden. Wie wirken Besetzungszahl-, Aufsteige- und Absteigeoperator nun, wenn die Oszillator-Eigenzustände  $|n\rangle$  in den „dimensionslosen Ortsraum“  $|y\rangle$  projiziert werden. Wir werden dies anhand des einfachsten Falles, des Grundzustandes  $|0\rangle$ , zeigen:

$$\bar{\psi}_0(y) = \langle y|0\rangle \stackrel{(4.21)}{=} N e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Aus (4.46) und (4.47) kann der dimensionslose Besetzungszahloperator gewonnen werden:

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \frac{1}{2} \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y + \frac{d}{dy} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + y \frac{d}{dy} - 1 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - 1 \right)\end{aligned}\tag{4.74}$$

Für die Wirkung des Besetzungszahloperator  $\hat{N}$  im Ortsraum gilt somit:

$$\begin{aligned}\langle y|\hat{N}|0\rangle &= \frac{N}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - 1 \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \frac{N}{2} \left( y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} + \frac{d}{dy} [y e^{-\frac{1}{2}y^2}] - e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = \\ &= \frac{N}{2} \left( y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = 0\end{aligned}$$

Wir erhalten das erwartete Ergebnis: der Grundzustand entspricht einer Besetzung von  $n = 0$  (da  $\langle y|\hat{N}|0\rangle = 0 \cdot \langle y|n\rangle = 0$ ). Für Wirkung des Aufsteigers folgt

$$\langle y|\hat{a}^\dagger|0\rangle = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y e^{-\frac{1}{2}y^2} + y e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{2}} 2y e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Der neue Term  $2y$  entspricht dem ersten Hermite'schen Polynom  $H_1(y) = 2y$  (ohne die Normierung  $\tilde{N}$  explizit neu zu berechnen). Für den Absteiger gilt:

$$\langle y|\hat{a}|0\rangle = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y + \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y e^{-\frac{1}{2}y^2} - y e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = 0$$

Der Grundzustand kann also durch den Vernichter  $\hat{a}$  nicht mehr weiter reduziert werden.

### Beispiel: Grundzustand im Ortsraum aus $\hat{a}|0\rangle = 0$

Nach (4.71) gilt:  $\hat{a}|0\rangle = 0$ ; tatsächlich können wir daraus die Ortsdarstellung des Grundzustandes  $\bar{\psi}_0(y) \equiv \bar{\psi}_0$  berechnen. Projizieren wir die gesamte Gleichung in den reduzierten Ortsraum  $|y\rangle$ , ändert sich der Absteiger entsprechend (4.47) und wir können die folgende Differentialgleichung anschreiben:

$$\langle y|\hat{a}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right) \bar{\psi}_0 = 0 \implies \frac{d\bar{\psi}_0}{\bar{\psi}_0} = -y dy \implies \ln(\bar{\psi}_0) = -\frac{1}{2}y^2 + C$$

Im letzten Schritt wurden beide Seiten unabhängig voneinander integriert; werden beide Seiten exponiert erhält man das bereits bekannte Ergebnis (4.21) für den Grundzustand:

$$\bar{\psi}_0 = N e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

### Vertiefung: Algebraische und analytische Lösungen

Wie können die algebraische und die analytische Lösung ineinander umgewandelt werden? Projizieren wir einen allgemeinen Eigenzustand  $|n\rangle$  in den reduzierten Ortsraum  $\langle y|$  und verwenden (4.40), (10.17) und (4.38), erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 \langle y|n\rangle &= \psi_n(y) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) \stackrel{(4.38)}{=} \\
 &= \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^0 n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \cdot \left\{ (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right\} \stackrel{(10.17)}{=} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \cdot \left\{ e^{\frac{1}{2}y^2} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \right\} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n \left\{ \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \right\} \stackrel{(4.46)}{=} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle y|(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \tag{4.75}
 \end{aligned}$$

Es ist uns gelungen aus der Wellenfunktion im Ortsraum und der Rodrigues-Formel der Hermite'schen Polynome einen Ausdruck abzuleiten, welcher der Ortsdarstellung des Aufsteigers (4.46) gleicht. Wir müssen allerdings beachten, dass sich die Normierung beim Übergang von der Rodrigues-Formel (4.38) zu (10.17) um einen Faktor  $2^{-1/4}$  ändern muss, da die Gaußfunktion nun halb so schnell abfällt.

#### 4.2.4 Heisenberg'sche Unschärferelation

Um die Heisenberg'sche Unschärferelation mit Bezug auf die Eigenzustände des harmonischen Oszillators zu konstruieren, müssen wir die Ortsvarianz  $\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle$  und Impulsvarianz  $\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle$ , wie in (3.139) beschrieben, berechnen. Zur Erinnerung: für einen beliebigen Operator  $\hat{A}$  gilt allgemein mit dem Fluktuationsoperators  $\Delta\hat{A}$ :

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2$$

Um den Erwartungswert des Ortes  $\langle\hat{x}\rangle$  für einen bestimmten Anregungszustand  $|n\rangle$  zu berechnen, verwenden wir die Darstellung des Ortsoperators mit Leiteroperatoren aus (4.48), und die Wirkung der Leiteroperatoren auf einen Eigenzustand  $|n\rangle$  nach (4.67) und (4.70):

$$\begin{aligned}
 \langle\hat{x}\rangle &= \langle n|\hat{x}|n\rangle \stackrel{(4.48)}{=} \\
 &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle n|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|n\rangle = \\
 &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \langle n|\hat{a}|n\rangle + \langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle \right) \stackrel{(4.67,4.70)}{=} \\
 &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{n}\langle n|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle \right) = 0 \tag{4.76}
 \end{aligned}$$

Die Eigenzustände  $|n+1\rangle$  und  $|n-1\rangle$  stehen beide orthogonal auf  $|n\rangle$ , da die Energieeigenfunktionen ein vollständiges Orthonormalsystem  $\{|n\rangle\}$  bilden. Wir erwarten also einen mittleren Aufenthalt bei  $x = 0$  in der Mitte des Potentials. Wir erkennen an dieser Stelle auch die Mächtigkeit der Leiteroperatoren: Anstatt mit der komplizierten Darstellung im Ortsraum zu arbeiten, finden wir hier nur abstrakte Eigenzustände vor, deren Verhalten wir bei bestimmten Operationen ( $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$  und  $\hat{N}$ ) allerdings exakt beschreiben können! Komplizierte Rechenoperationen können in der algebraischen Schreibweise somit elegant und kompakt ausgeschrieben werden.

Für den Erwartungswert des Impulses  $\langle \hat{p} \rangle$  können wir analog die Darstellung des Impulsoperators mit Leiteroperatoren (4.49) verwenden:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p} \rangle &= \langle n | \hat{p} | n \rangle \stackrel{(4.49)}{=} \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \langle n | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | n \rangle = \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \langle n | \hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle \right) \stackrel{(4.67, 4.70)}{=} \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle - \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle \right) = 0
\end{aligned} \tag{4.77}$$

Der Erwartungswert des Impulses verschwindet somit ebenfalls! Für das zweite Moment von  $\hat{x}$  finden wir hingegen einen von Null verschiedenen Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle \stackrel{(4.48)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | n \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle + \langle n | n \rangle \right) \stackrel{(4.57)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{N} | n \rangle + 1 \right) \stackrel{(4.67, 4.70)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \sqrt{n}\sqrt{n-1} \langle n | n-2 \rangle + \sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \langle n | n+2 \rangle + 2n \langle n | n \rangle + 1 \right) = \\
&= x_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \stackrel{(4.13)}{=} \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{4.78}$$

Während der Erwartungswert um den Mittelpunkt des Oszillatorpotential  $\langle \hat{x} \rangle = 0$  zentriert zu sein scheint, verschwindet die Varianz des Orts keineswegs; es kommt demnach zu Schwankungen um die Gleichgewichtsstellung. Das zweite Moment des Impulsoperators lässt sich völlig analog berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}^2 \rangle &= \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle \stackrel{(4.49)}{=} \\
&= -\frac{p_0^2}{2} \langle n | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | n \rangle = \\
&= -\frac{p_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{p_0^2}{2} \langle n | -\hat{a}\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \langle n | -\hat{a}\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle + \langle n | n \rangle \right) \stackrel{(4.57)}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{N} | n \rangle + 1 \right) \stackrel{(4.67, 4.70)}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\sqrt{n}\sqrt{n-1} \langle n | n-2 \rangle - \sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \langle n | n+2 \rangle + 2n \langle n | n \rangle + 1 \right) \\
&= p_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \stackrel{(4.15)}{=} m\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{4.79}$$

Damit folgt so insgesamt für die Varianz des Orts und des Impulses:

$$\begin{aligned}\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle &= \langle\hat{x}^2\rangle - \langle\hat{x}\rangle^2 \stackrel{(4.78,4.76)}{=} \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2}\right) \\ \langle(\Delta\hat{p})^2\rangle &= \langle\hat{p}^2\rangle - \langle\hat{p}\rangle^2 \stackrel{(4.79,4.77)}{=} m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\end{aligned}$$

Die Wurzel aus der jeweiligen Varianz entspricht der Standardabweichung; bilden wir das Produkt  $\Delta x$  und  $\Delta p$  erhalten wir schließlich den folgenden Ausdruck für die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p = \sqrt{\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle} \sqrt{\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle} = \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (4.80)$$

Befindet sich der harmonische Quantenoszillator im Grundzustand  $|0\rangle$  (mit  $n = 0$ ), so besitzt er bezogen auf (4.80) die minimale Unschärfe:

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (4.81)$$

### 4.3 Zeitentwickelte Oszillatorzustände

#### 4.3.1 Zeitabhängige Oszillator-Wellenfunktionen

Untersuchen wir nun die zeitabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung für ein Teilchen im harmonischen Oszillator-Potential  $V(x)$ :

$$\hat{H}(x)\psi_n(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) \psi_n(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) \quad (4.82)$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist nicht explizit von der Zeit abhängig. Daher können wir den folgenden Separationsansatz vornehmen:  $\psi_n(x, t) = \phi_n(x)\varphi_n(t)$ . Es folgt

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\phi_n(x)\varphi_n(t)) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \phi_n(x)\varphi_n(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\phi_n(x)\varphi_n(t)) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n(t) \frac{d^2}{dx^2} \phi_n(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \phi_n(x)\varphi_n(t) &= i\hbar \phi_n(x) n \frac{d}{dt} \varphi_n(t) \quad | \quad \div \quad \phi_n(x)\varphi_n(t) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi_n(x)} \frac{d^2}{dx^2} \phi_n(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 &= i\hbar \frac{1}{\varphi_n(t)} \frac{d}{dt} \varphi_n(t)\end{aligned} \quad (4.83)$$

Die linke Seite von Gleichung (4.83) hängt nur von  $x$  ab, die rechte Seite nur von  $t$ . Damit die Gleichung für alle  $x$  und  $t$  erfüllt ist, muss die linke und die rechte Seite derselben Konstanten entsprechen. Die Lösung der linken Seite wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln, genauer (4.40), diskutiert, da die entsprechende Differentialgleichung der stationären Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators entspricht. Wir wissen daher schon, dass die beidseitige Konstante der Eigenenergie  $E_n$  entspricht. Wir setzten die rechte Seite von Gleichung (4.83) daher gleich der Eigenenergie  $E_n$ :

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{1}{\varphi_n(t)} \frac{d}{dt} \varphi_n(t) &= E_n \quad | \quad \cdot \quad \varphi_n(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} \varphi_n(t) &= E_n \varphi_n(t) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \varphi_n(t)\end{aligned} \quad (4.84)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich leicht lösen, und wir erhalten einen zeitabhängigen Eigenzustand des harmonischen Oszillators:

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} = \phi_n(x) e^{-i\omega n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} \quad (4.85)$$

Der zeitabhängige Teil führt mit zunehmender Anregung des Systems zu einer immer schnelleren Oszillation der Phase des stationären Eigenzustands. Ein beliebiger Zustand im Ort (zu einem festen Zeitpunkt  $t_0$ )  $\psi(x, t_0)$  kann als Linearkombination der zeitunabhängigen Eigenzustände des Quantenoszillators  $\phi_n(x)$  konstruiert werden. Die weitere Zeitentwicklung von  $\psi(x, t)$  für Zeiten  $t > t_0$  folgt dann einfach daraus, dass sich jeder dieser Basiszustände  $\phi_n(x)$  mit der ihm zugeordneten Zeitentwicklung weiter entwickelt:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_n(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x) e^{-i\omega_n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} \quad (4.86)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $a_n$  können wie üblich nach folgender Relation berechnet werden:

$$a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \phi_n^*(x') \psi(x', t) \quad (4.87)$$

Wir werden die oben gefundenen Beziehungen verwenden, um Zustände zu konstruieren, welche sich wie klassische Teilchen bewegen können.

### 4.3.2 Kohärente Glauber-Zustände

#### Motivation: Klassische Oszillatorbewegung mit der Quantenphysik

In diesem Kapitel stellen wir uns die Frage, welche zeitabhängigen Wellenfunktionen im harmonischen Oszillatorpotential am nächsten an die aus der klassischen Physik bekannte harmonische Bewegung eines Teilchens herankommen. ERWIN SCHRÖDINGER gelang es bereits 1926, solche Zustände zu konstruieren, die heute „kohärente Zustände“ oder „Glauber-Zustände“ (nach ROY GLAUBER), genannt werden. Wie wir sehen werden, entsprechen diese Zustände Gauß'schen Wellenpaketen, die im harmonischen Potential hin- und herlaufen und dabei stets die minimale Orts- und Impulsunschärfe bewahren.

Der gesuchte *kohärente* oder *Glauber-Zustand* wird im Folgenden als  $|\alpha\rangle$  bezeichnet und entspricht einer linearen Superposition von zeitabhängigen Eigenzuständen des harmonischen Oszillators. Die aus dieser Überlagerung resultierenden Wellenpakete sollen folgende Eigenschaften besitzen:

- sie folgen den klassischen Bewegungsgleichungen, so dass  $\langle \hat{x} \rangle = C \cos(\omega t - \delta)$ ;
- sie weisen minimale Unschärfe für alle Zeiten  $t > 0$  auf;
- die Unschärfe ist gleich auf  $y$  und  $p_y$  verteilt.

Als Ausgangspunkt betrachten wir, wie sich  $x(t)$  und  $p(t)$  eines Teilchens in einem klassischen harmonischen Oszillator verhält (wobei wir, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, für  $x(t)$  aus (4.4) eine Phase  $\varphi = 0$  annehmen):

$$\begin{aligned} x(t) &= A \cos(\omega t) = A \operatorname{Re}(e^{i\omega t}) \\ p(t) &= -B \sin(\omega t) = -B \operatorname{Re}(e^{i\omega t + i\pi/2}) = -B \operatorname{Re}(ie^{i\omega t}) \end{aligned} \quad (4.88)$$

Man erkennt, dass der Impuls  $p(t)$  gegenüber dem Ort  $x(t)$  um die Phase  $e^{i\pi/2} = i$  verschoben ist. Formulieren wir nun die Bedingung, welche die gesuchten Quantenzustände  $|\alpha\rangle$  erfüllen müssen, damit die quantenmechanische Unschärfe gleichermaßen auf die (dimensionslosen) Größen  $y$  und  $p_y$  verteilt wird:

$$(\hat{y} - \langle \hat{y} \rangle) |\alpha\rangle = -i (\hat{p}_y - \langle \hat{p}_y \rangle) |\alpha\rangle \quad (4.89)$$



Der Faktor  $-i$  auf der rechten Seite von Gleichung (4.89) dient dazu, die (beim klassischen harmonischen Oszillator auftretende) Phasenverschiebung von  $e^{i\pi/2} = i$  zwischen  $p_y$  und  $y$  zu kompensieren. Da  $p_y$  und  $y$  einheitenlos sind, sind ansonsten keine weiteren Vorfaktoren notwendig. Durch Umformung von (4.89) kommen wir zu einer Eigenwertgleichung, die der gesuchte Zustand  $|\alpha\rangle$  erfüllen muss:

$$(\hat{y} + i\hat{p}_y) |\alpha\rangle = (\langle\hat{y}\rangle + i\langle\hat{p}_y\rangle) |\alpha\rangle \quad (4.90)$$

Die rechte Seite von (4.90) entspricht einem komplexwertigen Eigenwert. Setzt man die Definitionen (4.52) und (4.53) in (4.90) ein, erhält man:

$$\begin{aligned} (\langle\hat{y}\rangle + i\langle\hat{p}_y\rangle) |\alpha\rangle &= \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \right] |\alpha\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger + \hat{a} - \hat{a}^\dagger) |\alpha\rangle = \\ &= \sqrt{2}\hat{a} |\alpha\rangle \end{aligned}$$

Der Absteigeoperator kann im Falle des Glauber-Zustands also auch durch die entsprechenden Erwartungswerte von Orts- und Impulsoperator, hier mit  $\alpha$  abgekürzt, ausgedrückt werden:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\hat{y}\rangle + i\langle\hat{p}_y\rangle) |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$$

Wir suchen also nach Zuständen  $|\alpha\rangle$ , die Eigenzustände des Absteigeoperators  $\hat{a}$  sind und somit die folgende Eigenwertgleichung erfüllen:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (4.91)$$

Analog dazu gilt auch die komplex-konjugierte Variante der Eigenwertgleichung:

$$\langle\alpha| \hat{a}^\dagger = \langle\alpha| \alpha^* \quad (4.92)$$

Die Lösung für obiges Eigenwertproblem (4.90) zu einem fixen Zeitpunkt  $t = 0$  lautet:

$$|\alpha\rangle_{t=0} = N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \stackrel{(4.73)}{=} N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (4.93)$$

Für letzteren Ausdruck verwenden wir, dass  $|n\rangle$  über den Aufsteigeoperator immer durch den Grundzustand ausgedrückt werden kann. Für den Normierungsfaktor  $N$  berechnen wir:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} &\stackrel{!}{=} \langle\alpha|\alpha\rangle_{t=0} \stackrel{(4.93)}{=} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (\alpha^*)^m}{\sqrt{m!n!}} \langle m|n\rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (\alpha^*)^m}{\sqrt{m!n!}} \delta_{nm} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^n}{n!} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = e^{|\alpha|^2} \end{aligned}$$

Umformen und das Ziehen der Wurzel liefert die fertige Normierung, welche vom Betrag des Eigenwerts abhängt:

$$N = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \quad (4.94)$$

Damit kann der normierte Glauberzustand  $|\alpha\rangle_{t=0}$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  schlussendlich wie folgt dargestellt werden:

$$|\alpha\rangle_{t=0} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (4.95)$$

Lassen wir  $\hat{a}$  auf  $|\alpha\rangle_{(t=0)}$  wirken, erkennen wir, dass es sich tatsächlich um einen Eigenzustand des Absteigeoperators handelt:

$$\begin{aligned} \hat{a} |\alpha\rangle_{t=0} &= \hat{a} \left( e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \right) = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \hat{a} |n\rangle \stackrel{(4.70)}{=} \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} |n-1\rangle = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha \alpha^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \\ &= \alpha e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha^{m-1}}{\sqrt{(m-1)!}} |m-1\rangle \stackrel{m=n+1}{=} \\ &= \alpha e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= \alpha |\alpha\rangle_{t=0} \end{aligned} \quad (4.96)$$

Alle Eigenzustände des Absteigeoperators sind konstruktionsbedingt normiert, so dass stets gilt:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad (4.97)$$

Zwei beliebige, unterschiedliche Eigenzustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  des Absteigeoperators sind jedoch *nicht* orthogonal zueinander:

$$\langle \alpha | \beta \rangle \neq \delta_{\alpha\beta} \quad (4.98)$$

Das war zu erwarten, weil  $\hat{a}$  kein hermitescher Operator ist. Überprüfen wir nun, ob die Forderung nach minimaler Unschärfe in Ort und Impuls erfüllt ist. Dazu müssen wir die ersten und zweiten Momente von  $x$  und  $p$  berechnen. Fangen wir mit  $\langle \hat{x} \rangle$  an:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \langle \alpha | \hat{x} | \alpha \rangle \stackrel{(4.48)}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \alpha | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle \right) = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle + \alpha^* \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha + \alpha^*) = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha) = \sqrt{2} x_0 \operatorname{Re}(\alpha) \end{aligned} \quad (4.99)$$

Für den Erwartungswert  $\langle \hat{p} \rangle$  kann man eine völlig äquivalente Rechnung durchführen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \langle \alpha | \hat{p} | \alpha \rangle \stackrel{(4.49)}{=} -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \langle \alpha | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle = \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle \right) = \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle - \alpha^* \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} (\alpha - \alpha^*) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} 2 \operatorname{Im}(\alpha) = \sqrt{2} p_0 \operatorname{Im}(\alpha) \end{aligned} \quad (4.100)$$

Um die Varianz von Orts und Impuls berechnen zu können brauchen wir auch die zweiten Momente  $\langle \hat{x}^2 \rangle$  und  $\langle \hat{p}^2 \rangle$ . Betrachten wir nun das zweite Moment des Ortes:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= \langle \alpha | \hat{x}^2 | \alpha \rangle \stackrel{(4.48)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | \alpha \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \alpha \rangle + 2 \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \alpha^2 + (\alpha^*)^2 + 2\alpha\alpha^* + 1 \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( (\alpha + \alpha^*)^2 + 1 \right)
\end{aligned} \tag{4.101}$$

Für das zweite Moment des Impulses gilt nach gleicher Rechnung:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}^2 \rangle &= \langle \alpha | \hat{p}^2 | \alpha \rangle \stackrel{(4.49)}{=} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | \alpha \rangle = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - 1 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \alpha \rangle - 2 \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( \alpha^2 + (\alpha^*)^2 - 2\alpha\alpha^* - 1 \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( (\alpha - \alpha^*)^2 - 1 \right)
\end{aligned} \tag{4.102}$$

Damit können wir insgesamt die Varianz für Ort und Impuls berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 \stackrel{(4.101, 4.99)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( (\alpha + \alpha^*)^2 + 1 - (\alpha + \alpha^*)^2 \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \stackrel{(4.14)}{=} \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega}
\end{aligned} \tag{4.103}$$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle &= \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 \stackrel{(4.102, 4.100)}{=} \\
&= \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( 1 - (\alpha - \alpha^*)^2 + (\alpha - \alpha^*)^2 \right) = \\
&= \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \stackrel{(4.14)}{=} \frac{1}{2} \hbar m\omega
\end{aligned} \tag{4.104}$$

Wir erhalten schließlich den folgenden Ausdruck für die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p = \sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} = \frac{\hbar}{2} \tag{4.105}$$

Wir erkennen, dass es sich hierbei um die gleichen Unschärfe wie im Grundzustand des harmonischen Oszillators (4.81) handelt. Sie entspricht – wie gefordert – der *minimalen* Unschärfe.

**Zeitentwicklung von Glauberzuständen** Bis jetzt haben wir nur kohärente Zustände zu einem fixen Zeitpunkt betrachtet. Lassen wir diese Annahme fallen, müssen wir die in (4.86) hergeleitete Zeitentwicklung der Eigenzustände  $|n\rangle$  mitberücksichtigen. Wir schreiben hierzu den Ausdruck für den nicht-zeitabhängigen Zustand aus (4.95) nochmal an, wobei wir die Zeitentwicklung aus (4.86) hinzufügen, und den Eigenwert  $\alpha$  in  $\alpha_0$  umbenennen, um auszudrücken, dass dies der Eigenwert für den Zeitpunkt  $t = 0$  ist:

$$\begin{aligned}
 |\alpha(t)\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_0^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} |n\rangle = \\
 &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_0^n}{\sqrt{n!}} \left(e^{-i\omega t}\right)^n |n\rangle = \\
 &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\alpha_0 e^{-i\omega t}\right)^n |n\rangle = \quad | \alpha(t) = \alpha_0 e^{-i\omega t} \\
 &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(t)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\
 &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t)|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(t)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\
 &= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} |\alpha'\rangle_{\alpha'=\alpha(t)} \quad (4.106)
 \end{aligned}$$

Da der Phasenterm im Betrag keine Rolle spielt, folgt sofort  $|\alpha_0| = |\alpha(t)|$ . Wir haben soeben gezeigt, dass der zeitabhängige Glauberzustand  $|\alpha(t)\rangle$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  über den Ausdruck für den nicht zeitabhängigen Zustand  $|\alpha'\rangle$  ausgedrückt werden kann, wenn man ihm mit  $e^{-\frac{1}{2}i\omega t}$  multipliziert und für den Faktor  $\alpha'$  den Wert  $\alpha_0 e^{-i\omega t}$  einsetzt. Das bedeutet, dass alle bisherigen Beweise weiterhin gültig sind, da wir ja stets mit einem allgemeinen (beliebigen) Wert für  $\alpha$  gerechnet haben, und der Phasenvorfaktor  $e^{-\frac{1}{2}i\omega t}$  keine Rolle spielt. So bleibt beispielsweise die minimale Unschärfe (4.105) für alle Zeiten  $t$  erhalten. Das Wellenpaket „zerfließt“ nicht.

**Analogie zum klassischen Oszillator** Wir können nun ausrechnen, wie sich der Erwartungswert des Ortes  $\langle \hat{x}(t) \rangle$  mit der Zeit verändert. Dazu verwenden wir Ausdruck (4.99), wobei wir  $\alpha$  durch  $\alpha(t)$  ersetzen:

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha(t)) \stackrel{(4.106)}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha_0 e^{-i\omega t}) \quad (4.107)$$

Die komplexe Zahl  $\alpha_0$  kann auch über ihren Betrag  $|\alpha_0|$  und ihre Phase  $\varphi$  dargestellt werden, so dass  $\alpha_0 = |\alpha_0| e^{i\varphi}$ . Setzt man das in (4.107) ein, erhält man:

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} \left( |\alpha_0| e^{i\varphi} e^{-i\omega t} \right) = \sqrt{2} x_0 |\alpha_0| \cos(\omega t - \varphi) \quad (4.108)$$

Das kohärente Wellenpaket schwingt also im harmonischen Oszillatorpotential wie ein klassisches Teilchen; genauso, wie wir es in (4.4) für den klassischen harmonischen Oszillator hergeleitet haben.



## 5 Drehimpuls

### Motivation: Der Bahndrehimpuls (und andere Drehimpulse)

In diesem Kapitel geht es um die wichtige quantenmechanische Observable des *Drehimpulses*  $\mathbf{L}$ . Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips werden wir zunächst aus der klassischen Definition von  $\mathbf{L}$  einen quantenmechanischen Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  gewinnen. Die so definierte Observable wird *Bahndrehimpuls* genannt, da sie das quantenmechanische Äquivalent zum klassischen Drehimpuls ist, den beispielsweise Elektronen bei ihrer Bahn um den Atomkern aufweisen.

Da es sich beim Drehimpuls um eine Vektorgröße handelt, ist der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  konsequenterweise ein Vektoroperator. In weiterer Folge werden wir einen Satz von Kommutatorrelationen ermitteln, die der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  erfüllt. Es stellt sich heraus, dass diese Relationen so allgemein sind, dass wir *jeden* Operator, der diese Relationen erfüllt, einen Drehimpulsoperator nennen können.

Und tatsächlich gibt es in der Quantenmechanik neben dem Bahndrehimpuls-Operator  $\hat{\mathbf{L}}$  auch noch andere Drehimpulsoperatoren, zum Beispiel den Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$ , den wir später noch genauer betrachten werden.

### 5.1 Drehimpulsoperator

Der klassische Drehimpuls ist definiert als  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ; aus dem Korrespondenzprinzip folgt daher für den Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ . In der Ortsdarstellung gilt für Orts- und Impulsoperator  $\hat{\mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{r}$  und  $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar \nabla$ . Demzufolge schreiben wir im Ortsraum  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Führt man das Kreuzprodukt explizit aus, können wir eine Ortsdarstellung für jede einzelne Drehimpulskomponente finden:

$$\hat{\mathbf{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Im Verlauf dieses Kapitels wird nicht mehr streng zwischen der abstrakten Operatorschreibweise und dem Ausdruck in der Ortsbasis unterschieden; statt „ $\rightarrow$ “ wird direkt „ $=$ “ geschrieben.

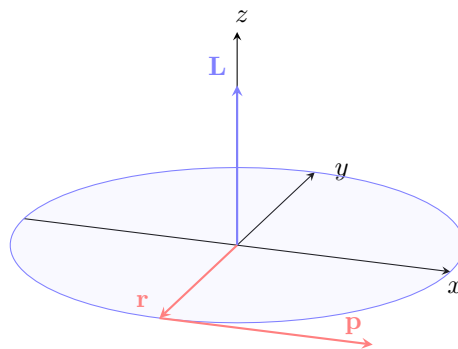


Abb. 21: Darstellung des klassischen Drehimpulses.

$\hat{\mathbf{L}}$  wird auch als Vektoroperator bezeichnet. In Indexschreibweise lässt sich das Kreuzprodukt mit dem Levi-Civita-Tensor  $\varepsilon_{ijk}$  anschreiben:

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k = -i\hbar \varepsilon_{ijk} r_j \partial_k \quad (5.3)$$

Neben den einzelnen Komponenten lässt sich auch ein Betragsoperator des Drehimpulses  $\hat{\mathbf{L}}^2$  definieren:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (5.4)$$

### Vertiefung: Indexschreibweise

**Allgemeines:** In Indexnotation schreibt man anstelle eines Vektors  $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)^T$  einfach nur  $r_i$ , wobei der Index  $i$  für das  $i$ -te Element eines Vektors  $\mathbf{r}$  steht, es gilt also:  $r_1 = r_x, r_2 = r_y, r_3 = r_z$ . Statt  $i$  kann natürlich auch ein beliebiger anderer Buchstabe als Platzhalter verwendet werden.

$$(\mathbf{r})_i \hat{=} r_i$$

**(Einstein'sche) Summenkonvention:** Wenn in einem Produktterm derselbe Index genau zweimal vorkommt („abgesättigt ist“), wird darüber summiert, wie zum Beispiel:

$$a_i r_i = \sum_{i=1}^3 a_i r_i = a_1 r_1 + a_2 r_2 + a_3 r_3$$

Das obige Beispiel entspricht dem inneren Produkt der Vektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{r}$ :  $a_i r_i = \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}$ . Zwei Variablen mit demselben Index in einem Produktterm repräsentieren also das innere Produkt, und somit einen Skalar.

**Freie und abgesättigte Indizes:** Gibt es in einem Produktterm ausschließlich „doppelte“ („abgesättigte“) Indizes, dann repräsentiert dieser Term einen skalaren Ausdruck. Beispiel:  $a_i b_i c_j d_j$ . Es müssen dann aber in allen Produkttermen, die in einer Gleichung additiv verknüpft sind, ausschließlich abgesättigte Indizes auftauchen (eine Addition von Vektor und Skalar ist ja nicht möglich). Umgekehrt: Gibt es in einem Produktterm einen „freien“ Index (also einen Index, der nur einmal vorkommt), dann repräsentiert dieser Produktterm einen Vektor. Die linke und die rechte Seite der Gleichung, sowie alle vorkommenden Terme, müssen denselben freien Index haben, beispielsweise:  $a_j = b_i c_i d_j + b_i c_i a_j$ .

**Kronecker-Delta:** Das Kronecker-Delta  $\delta_{ij}$  ist folgendermaßen definiert:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (5.5)$$

**Levi-Civita-Symbol:** Das Levi-Civita-Symbol ist folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } ijk \text{ eine gerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ 0, & \text{wenn } ijk \text{ eine ungerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ 0, & \text{sonst (wenn mindestens zwei Indizes gleich sind)} \end{cases} \quad (5.6)$$

**Ableitung:** Ein Ableitungsoperator in der Indexschreibweise ist wie folgt definiert:

$$\partial_i = (\nabla)_i = \frac{\partial}{\partial r_i} \iff \partial_1 = \frac{\partial}{\partial x}, \quad \partial_2 = \frac{\partial}{\partial y}, \quad \partial_3 = \frac{\partial}{\partial z} \quad (5.7)$$

**Rechenregeln:** Hier eine Liste mit Rechenregeln, wobei der gelegentlich vorkommende Buchstabe  $n$  für die Anzahl der Dimensionen (in unserem Fall  $n = 3$ ) steht. Wir betrachten hier vor allem wichtige Regeln für  $\delta_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ijk}$  und  $\partial_i$ :

$$\begin{aligned}
 \delta_{ij} &= \delta_{ji} \\
 \delta_{ii} &= n \\
 \delta_{ij}\delta_{jk} &= \delta_{ik} \\
 \delta_{ij}x_j &= x_i \\
 \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{klm} &= \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl} \\
 \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijl} &= 2\delta_{kl} \\
 \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} &= 3! = 6 \\
 \varepsilon_{ijk}\delta_{ij} &= \varepsilon_{ijk}\delta_{ik} = \varepsilon_{ijk}\delta_{jk} = 0
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{jki} = \varepsilon_{kij} \tag{5.9}$$

$$\varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{ikj} = -\varepsilon_{jik}$$

$$\varepsilon_{iik} = \varepsilon_{iki} = \varepsilon_{ikk} = \varepsilon_{iii} = 0$$

$$\partial_i x_j = \delta_{ij}$$

$$\partial_i x_i = \delta_{ii} = n$$

**Zusammenhang zwischen Vektor- und Indexschreibweise:**

Operation	Vektorschreibweise	Indexschreibweise
Skalarprodukt	$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}$	$x_i y_i$
Betragsquadrat	$  \mathbf{x}  ^2 = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}$	$x_i x_i$
Gradient (skalar)	$\nabla f(\mathbf{r})$	$\partial_i f(\mathbf{r})$
Divergenz	$\nabla \cdot \mathbf{x}$	$\partial_i x_i$
Kreuzprodukt	$\mathbf{x} \times \mathbf{y}$	$\varepsilon_{ijk} x_j y_k$
Rotation	$\nabla \times \mathbf{x}$	$\varepsilon_{ijk} \partial_j x_k$
Laplaceoperator (skalar)	$\nabla^2 f(\mathbf{r}) = \nabla \cdot (\nabla f(\mathbf{r}))$	$\partial_i \partial_i f(\mathbf{r})$
Vektorgradient	$\nabla \otimes \mathbf{x}$	$\partial_j x_i$
Laplaceoperator (vektoriell)	$\nabla^2 \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \nabla^2 x_1 \\ \nabla^2 x_2 \\ \nabla^2 x_3 \end{pmatrix}$	$\partial_j \partial_j x_i$

Wir wenden uns nun der Frage zu, ob der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  die Hermitezitätsbedingung erfüllt. Dazu müssen wir beweisen, dass jede Komponente  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$  für sich hermitesch ist. Als Ausgangspunkt des Beweises nehmen wir Gleichung (5.3), und berücksichtigen im letzten Schritt, dass  $\hat{p}_k$  und  $\hat{r}_j$  hermitesch sind.

$$\hat{L}_i^\dagger = (\varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k)^\dagger = \varepsilon_{ijk} (\hat{r}_j \hat{p}_k)^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k^\dagger \hat{r}_j^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{r}_j \tag{5.10}$$

Um den Beweis für die Hermitezität von  $\hat{L}_i$  abzuschließen, müssten wir noch die Reihenfolge von  $\hat{p}_k$  und  $\hat{r}_j$  umdrehen. Jedoch kommutieren Orts- und Impulsoperator per se *nicht* miteinander, sondern erfüllen die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$  nach (3.132). Daraus ergibt sich:  $\hat{r}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{r}_j = i\hbar\delta_{jk}$ , und somit  $\hat{p}_k \hat{r}_j = \hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar\delta_{jk}$ . Setzt man das in (5.10) ein, folgt:

$$\hat{L}_i^\dagger = \varepsilon_{ijk} (\hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar\delta_{jk}) = \varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar\varepsilon_{ijk}\delta_{jk} \stackrel{(5.3)}{=} \hat{L}_i - i\hbar\varepsilon_{ijk}\delta_{jk} = \hat{L}_i \quad \square \tag{5.11}$$

Unter Berücksichtigung der Rechenregel (5.8) verschwindet der letzte Term, und wir haben erfolgreich bewiesen, dass alle Komponenten des Operators, und somit  $\hat{\mathbf{L}}$  als ganzes, hermitesch ist:

$$\hat{\mathbf{L}}^\dagger = \hat{\mathbf{L}} \quad \text{und} \quad \hat{L}_i^\dagger = \hat{L}_i \tag{5.12}$$



Es gilt für einen hermiteschen Operator  $\hat{A}$ , dass auch beliebige Potenzen davon hermitesch sind:  $(\hat{A}^2)^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{A} \hat{A} = \hat{A}^2$ ; daraus folgt sofort, dass auch der Betragsoeprator des Drehimpulses hermitesch ist:

$$(\hat{\mathbf{L}}^2)^\dagger = \hat{\mathbf{L}}^2 \quad \text{und} \quad (\hat{L}_i^2)^\dagger = \hat{L}_i^2 \quad (5.13)$$

### 5.1.1 Kommutatorrelationen

Der Drehimpulsoperator erfüllt eine spezielle Kommutatorrelation sowohl mit dem Orts-, als auch mit dem Impulsoperator. Betrachten wir zunächst den Ortsoperator  $\hat{\mathbf{r}}$ :

$$[\hat{L}_i, \hat{r}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{r}_k \quad (5.14)$$

#### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{L}_x$ und $\hat{\mathbf{r}}$

Wir verwenden zunächst die Beziehung (5.14). Damit können die Kommutatorbeziehungen zwischen  $\hat{L}_x$  und den Komponenten des Ortsoperators  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  und  $\hat{z}$  sehr einfach ermittelt werden (die selben Rechenschritte gelten natürlich auch für  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$ ):

$$[\hat{L}_x, \hat{x}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_1] = i\hbar \varepsilon_{11k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{111} \hat{r}_1 + i\hbar \varepsilon_{112} \hat{r}_2 + i\hbar \varepsilon_{113} \hat{r}_3 = 0 \quad (5.15)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_2] = i\hbar \varepsilon_{12k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{121} \hat{r}_1 + i\hbar \varepsilon_{122} \hat{r}_2 + i\hbar \varepsilon_{123} \hat{r}_3 = i\hbar \hat{r}_3 \equiv i\hbar \hat{z} \quad (5.16)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{z}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_3] = i\hbar \varepsilon_{13k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{131} \hat{r}_1 + i\hbar \varepsilon_{132} \hat{r}_2 + i\hbar \varepsilon_{133} \hat{r}_3 = -i\hbar \hat{r}_2 \equiv -i\hbar \hat{y} \quad (5.17)$$

Um zu zeigen, dass diese Beziehungen tatsächlich stimmen, können wir auch die explizite Darstellung (5.3) für  $\hat{L}_i$  verwenden. Dabei müssen wir beachten, dass die Operatoren nur durch ihre Wirkung auf einen dahinter liegenden Zustand  $\psi(x) \equiv \psi$  definiert sind und dieser in der Rechnung implizit mitberücksichtigt werden muss. Wir führen die Rechnung explizit für  $[\hat{L}_x, \hat{x}]$  und  $[\hat{L}_x, \hat{y}]$  (wobei hier  $[\hat{L}_x, \hat{z}]$  wiederum über äquivalente Rechenschritte folgt) durch:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}] \psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_1] \psi = \hat{L}_1 \hat{r}_1 \psi - \hat{r}_1 \hat{L}_1 \psi = -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \partial_k (r_1 \psi) - r_1 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \psi \partial_k r_1 + \varepsilon_{1jk} r_j r_1 \partial_k \psi - r_1 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \quad | \quad \varepsilon_{1jk} = \varepsilon_{123} + \varepsilon_{132} \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{123} r_2 \psi \partial_3 r_1 + \varepsilon_{132} r_3 \psi \partial_2 r_1] = -i\hbar [r_2 \psi \delta_{31} - r_3 \psi \delta_{21}] = 0 \end{aligned}$$

Wie erwartet erhalten wir das selbe Ergebnis (5.15) auch in der Ortsdarstellung! Für  $[\hat{L}_x, \hat{y}]$  gehen wir völlig analog vor:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{y}] \psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_2] \psi = \hat{L}_1 \hat{r}_2 \psi - \hat{r}_2 \hat{L}_1 \psi = -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \partial_k (r_2 \psi) - r_2 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \psi \partial_k r_2 + \varepsilon_{1jk} r_j r_2 \partial_k \psi - r_2 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \quad | \quad \varepsilon_{1jk} = \varepsilon_{123} + \varepsilon_{132} \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{123} r_2 \psi \partial_3 r_2 + \varepsilon_{132} r_3 \psi \partial_2 r_2] = -i\hbar [r_2 \psi \delta_{32} - r_3 \psi \delta_{22}] = \\ &= i\hbar r_3 \psi = i\hbar \hat{r}_3 \psi \equiv i\hbar \hat{z} \psi \end{aligned}$$

Der Kommutator zwischen Drehimpulsoperator und Impulsoperator sieht ganz identisch aus:

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \quad (5.18)$$

#### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{L}_z$ und $\hat{\mathbf{p}}$

Wir verwenden zunächst die Beziehung (5.18). Damit können die Kommutatorbeziehungen zwischen  $\hat{L}_z$  und den Komponenten des Impulsoperators  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  und  $\hat{p}_z$  wieder sehr einfach ermittelt werden. Da wir weiterhin in der Ortsdarstellung verbleiben, sollen am Schluss substituieren wir die jeweiligen Impulsoperatorkomponenten  $\hat{p}_i$  durch ihre explizite Orts-

darstellung  $\hat{p}_i = -i\hbar\partial_i$  ersetzt werden. Es folgt analog zu den Ortsoperatorkomponenten:

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_x] \equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_1] = i\hbar\varepsilon_{31k}\hat{p}_k = i\hbar\varepsilon_{312}\hat{p}_2 = i\hbar\hat{p}_2 = i\hbar(-i\hbar\partial_2) = \hbar^2\partial_2 \quad (5.19)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_y] \equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_2] = i\hbar\varepsilon_{32k}\hat{p}_k = i\hbar\varepsilon_{321}\hat{p}_1 = -i\hbar\hat{p}_1 = -i\hbar(-i\hbar\partial_1) = -\hbar^2\partial_1 \quad (5.20)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{p}_z] \equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_3] = i\hbar\varepsilon_{33k}\hat{p}_k = 0 \quad (5.21)$$

Um zu zeigen, dass diese Beziehungen stimmen, können wir wiederum die explizite Darstellung in der Ortsbasis (5.3) für  $\hat{L}_i$  und  $-i\hbar\partial_i$  für  $\hat{p}_i$  verwenden. Der Zustand  $\psi$ , auf den die Operatoren wirken, muss in der Rechnung berücksichtigt werden. Wir demonstrieren die Rechnung explizit für  $[\hat{L}_z, \hat{p}_x]$  und  $[\hat{L}_z, \hat{p}_y]$  (wieder funktioniert der Beweis für  $[\hat{L}_z, \hat{p}_y]$  analog). Es gilt:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_x]\psi &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_1]\psi = \hat{L}_3\hat{p}_1\psi - \hat{p}_1\hat{L}_3\psi = \\ &= (-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\partial_1)\psi - (-i\hbar\partial_1)(-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}\partial_1(r_j\partial_k\psi) = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}(\partial_1r_j)(\partial_k\psi) + \hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi = \quad | \varepsilon_{3jk} = \varepsilon_{312} + \varepsilon_{321} \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}(\partial_1r_1)(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}(\partial_1r_2)(\partial_1\psi) = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}\delta_{11}(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}\delta_{12}(\partial_1\psi) = \hbar^2\partial_2\psi \equiv \hbar^2\frac{\partial\psi}{\partial y} \end{aligned}$$

Sämtliche Rechenschritte können analog auf den Kommutator  $[\hat{L}_z, \hat{p}_x]$  übertragen werden:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_y]\psi &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_2]\psi = \hat{L}_3\hat{p}_2\psi - \hat{p}_2\hat{L}_3\psi = \\ &= (-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\partial_2)\psi - (-i\hbar\partial_2)(-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}\partial_2(r_j\partial_k\psi) = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}(\partial_2r_j)(\partial_k\psi) + \hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi = \quad | \varepsilon_{3jk} = \varepsilon_{312} + \varepsilon_{321} \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}(\partial_2r_1)(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}(\partial_2r_2)(\partial_1\psi) = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}\delta_{21}(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}\delta_{22}(\partial_1\psi) = -\hbar^2\partial_1\psi \equiv -\hbar^2\frac{\partial\psi}{\partial x} \end{aligned}$$

Ganz allgemein gilt: Erfüllen die Komponenten eines Operators  $\hat{\mathbf{V}}$  die folgende Kommutatorbeziehung, dann ist  $\hat{\mathbf{V}}$  ein *Vektoroperator*:

$$[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{V}_k \quad (5.22)$$

Diese Relation drückt aus, dass der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  der Generator von Drehungen ist – ein Vektoroperator zeichnet sich nun dadurch aus, dass er unter Drehungen wie ein Vektor transformiert. Vektoroperatoren sind Spezialfälle von Tensoroperatoren, deren Matrixelemente über das Wigner-Eckart-Theorem beschrieben werden können. Der Kommutator von  $\hat{\mathbf{L}}$  mit einem skalaren Operator (5.30) verschwindet (da skalare Größen drehinvariant sind). Dieses Thema und sämtliche oberen Behauptungen werden genauer in der Vorlesung **Quantentheorie II** behandelt.

Da der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  selber auch ein Vektoroperator ist, muss nach (5.22) das folgende Transformationsverhalten geltend sein:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (5.23)$$

Die Beziehung (5.23) lässt einen wichtigen Schluss zu: Zwei unterschiedliche Komponenten des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{L}}$  kommutieren nie und schließen daher eine gleichzeitige Messung aus. Später werden wir erkennen, dass dies die Ursache der Drehimpulsunschärfe ist!

**Beispiel: Kommutator zwischen  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$** 

Wir verwenden zunächst die Beziehung (5.23), um den Kommutator  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$  zu berechnen:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \equiv [\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar\varepsilon_{12k}\hat{L}_k = i\hbar\varepsilon_{123}\hat{L}_3 = i\hbar\hat{L}_3 \equiv i\hbar\hat{L}_z$$

Um zu zeigen, dass diese Relation stimmt, führen wir nun die Berechnung explizit mit der Darstellung (5.3) durch:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{L}_2]\psi = \hat{L}_1\hat{L}_2\psi - \hat{L}_2\hat{L}_1\psi = \\ &= (-i\hbar\varepsilon_{1jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\varepsilon_{2lm}r_l\partial_m)\psi - (-i\hbar\varepsilon_{2lm}r_l\partial_m)(-i\hbar\varepsilon_{1jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{1jk}\varepsilon_{2lm}[-r_j\partial_k(r_l\partial_m\psi) + r_l\partial_m(r_j\partial_k\psi)] = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{1jk}\varepsilon_{2lm}[-r_j(\partial_k r_l)(\partial_m\psi) - r_j r_l \partial_m \partial_k \psi + r_l(\partial_m r_j)(\partial_k\psi) + r_l r_j \partial_m \partial_k \psi] = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{1jk}\varepsilon_{2lm}\delta_{kl}r_j\partial_m\psi + \hbar^2\varepsilon_{1jk}\varepsilon_{2lm}\delta_{mj}r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{1jk}\varepsilon_{km2}r_j\partial_m\psi + \hbar^2\varepsilon_{k1j}\varepsilon_{j2l}r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2(\delta_{1m}\delta_{j2} - \delta_{12}\delta_{jm})r_j\partial_m\psi + \hbar^2(\delta_{k2}\delta_{1l} - \delta_{kl}\delta_{12})r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2\delta_{j2}r_j\delta_{1m}\partial_m\psi - \hbar^2\delta_{1l}r_l\delta_{k2}\partial_k\psi = \\ &= \hbar^2(-r_2\partial_1 + r_1\partial_2)\psi = \quad | \varepsilon_{321} = -1; \varepsilon_{312} = +1 \\ &= \hbar^2(\varepsilon_{321}r_2\partial_1 + \varepsilon_{312}r_1\partial_2)\psi = \\ &= \hbar^2(\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= i\hbar(-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = i\hbar\hat{L}_z\psi \end{aligned}$$

**5.1.2 Polare und axiale Vektoroperatoren**

In diesem Abschnitt betrachten wir, wie sich der Drehimpuls unter Symmetrietransformationen konstruktionsbedingt anders verhält als Ortsvektoren  $\mathbf{r}$  oder Impulsvektoren  $\mathbf{p}$ . Wir führen dazu zunächst den Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$  ein, welcher wieder ausführlicher in **Quantentheorie II**-Vorlesung diskutiert werden wird. Der Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$  bewirkt eine Punktspiegelung um den Ursprung des Koordinatensystems. Er wirkt daher auf eine allgemeine Wellenfunktion in Ortsdarstellung wie folgt:

$$\hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \quad (5.24)$$

Es gibt Wellenfunktionen  $\varphi_\pi(\mathbf{r})$  mit positiver Parität, so dass  $\hat{\Pi}\varphi_\pi(\mathbf{r}) = \varphi_\pi(-\mathbf{r}) = \varphi_\pi(\mathbf{r})$ , und solche mit negativer Parität, so dass  $\hat{\Pi}\varphi_\pi(\mathbf{r}) = \varphi_\pi(-\mathbf{r}) = -\varphi_\pi(\mathbf{r})$ . Wellenfunktionen, die sich so verhalten, sind offenbar Eigenzustände des Paritätsoperators mit einem Eigenwert von plus oder minus Eins. Daher können wir schreiben:

$$\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = p_\pi|\varphi_\pi\rangle \quad \text{mit} \quad p_\pi = \pm 1 \quad (5.25)$$

Jede beliebige Wellenfunktion kann in einen Anteil mit positiver und einen mit negativer Parität (also in die Eigenzustände  $|\varphi_\pi\rangle$  des Paritätsoperators  $\hat{\Pi}$ ) zerlegt werden. Der Paritätsoperator ist sowohl hermitesch als auch unitär; es gilt daher der Zusammenhang:

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1} \quad (5.26)$$

Abhängig von der Symmetrie eines Zustandes  $|\varphi_\pi\rangle$  ist der Eigenwert also entweder  $p_\pi = 1$  (dann spricht von geraden Zuständen), oder  $p_\pi = -1$  (dann spricht man von ungeraden Zuständen). Wir können dieses Prinzip auch auf Operatoren anwenden. Wir werden hier kurz das Symmetrieverhalten der Operatoren  $\hat{\mathbf{r}}$ ,  $\hat{\mathbf{p}}$  und  $\hat{\mathbf{L}}$  diskutieren.

Ein *polarer* Vektor (beziehungsweise, aufgrund des Korrespondenzprinzips auch ein Vektoroperator) zeigt eine *Richtung* im Raum an. Bei einer Raumspiegelung sollte sich somit logischerweise auch die Richtung im Raum ändern. Wir kennen bereits zwei polare Operatoren:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}^{-1} &= -\hat{\mathbf{r}} \\ \hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1} &= -\hat{\mathbf{p}}\end{aligned}\quad (5.27)$$

Was für die Operatoren gilt, stimmt auch für die zugehörigen polaren Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle &= -|\mathbf{r}\rangle \\ \hat{\Pi}|\mathbf{p}\rangle &= -|\mathbf{p}\rangle\end{aligned}\quad (5.28)$$

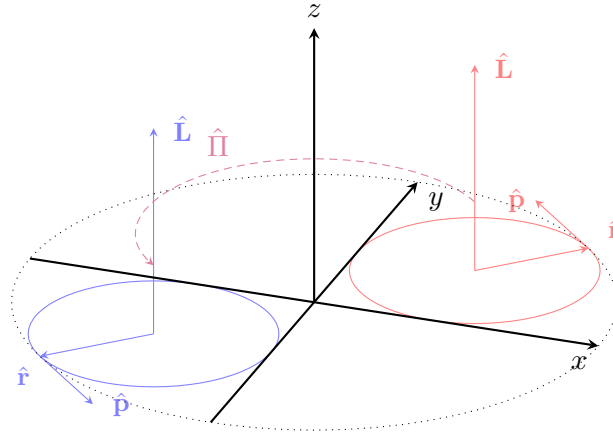
Ein *axialer* Vektor hingegen (beziehungsweise ein axialer Vektoroperator) zeigt den *Drehsinn* im Raum an und ändert sich auch bei einer Raumspiegelung nicht! Beispielsweise gilt für den Drehimpulsoperator:

$$\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}^{-1} = +\hat{\mathbf{L}} \quad (5.29)$$

Das kann leicht überprüft werden, indem wir  $\mathbb{1} = \hat{\Pi}^{-1}\hat{\Pi}$  einsetzen:

$$\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}^{-1} \times \hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1} = (-\hat{\mathbf{r}}) \times (-\hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{L}} \quad \square$$

Hier sei zu beachten: Der Paritätsoperator führt zu einer *Punktspiegelung* und ist somit nicht zu verwechseln mit einer *Ebenenspiegelung*, welche zu einem gänzlich anderem Symmetrieverhalten führen würde.



**Abb. 22:** Verhalten von polaren und axialen Vektoren unter einer Punktspiegelung.

### 5.1.3 Kommutatorrelationen mit Skalaroperatoren

Ähnlich wie die Kommutatorbeziehung zwischen Drehimpuls- und Vektoroperator  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{V}}$  aus (5.22) kann auch eine Relation zwischen Drehimpulsoperator und einem *Skalaroperator*  $\hat{S}$  definiert werden:

$$[\hat{L}_i, \hat{S}] = 0 \quad (5.30)$$

Solche skalare Operatoren sind zum Beispiel die quadratisierten Formen von Vektoroperatoren, wie beispielsweise der in (5.4) definierte Operator  $\hat{\mathbf{L}}^2$ , oder der quadrierte Ortsoperator  $\hat{\mathbf{r}}^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2$ . Im Allgemeinen verhalten sich Skalare unter Drehungen gleich wie (5.30).

**Beispiel: Kommutator zwischen  $\hat{L}_x$  und  $\hat{\mathbf{r}}^2$** 

Wir untersuchen hier die Kommutatorbeziehung zwischen der Drehimpulskomponente in  $x$ -Richtung und dem Betrag des Ortsoperators  $\hat{\mathbf{r}}^2$ . Für die einzelnen Terme von  $\hat{\mathbf{r}}^2$  gilt:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}^2] &= \hat{x}[\hat{L}_x, \hat{x}] + [\hat{L}_x, \hat{x}]\hat{x} \stackrel{(5.15)}{=} 0 + 0 = 0 \\ [\hat{L}_x, \hat{y}^2] &= \hat{y}[\hat{L}_x, \hat{y}] + [\hat{L}_x, \hat{y}]\hat{y} \stackrel{(5.16)}{=} \hat{y}(i\hbar\hat{z}) + (i\hbar\hat{z})\hat{y} = 2i\hbar\hat{y}\hat{z} \\ [\hat{L}_x, \hat{z}^2] &= \hat{z}[\hat{L}_x, \hat{z}] + [\hat{L}_x, \hat{z}]\hat{z} \stackrel{(5.17)}{=} \hat{z}(-i\hbar\hat{y}) + (-i\hbar\hat{y})\hat{z} = -2i\hbar\hat{y}\hat{z} \end{aligned}$$

Somit ergibt sich für die Summe der drei Terme der gesuchte Ausdruck; der skalare Operator  $\hat{\mathbf{r}}^2$  kommutiert also wie erwartet mit dem Drehimpulsoperator:

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathbf{r}}^2] = [\hat{L}_x, \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2] = [\hat{L}_x, \hat{x}^2] + [\hat{L}_x, \hat{y}^2] + [\hat{L}_x, \hat{z}^2] = 2i\hbar\hat{y}\hat{z} - 2i\hbar\hat{y}\hat{z} = 0 \quad \square$$

Eine wichtiger Spezialfall eines Kommutators zwischen Vektor- und Skalaroperator ist der Kommutator zwischen einer Komponente des Drehimpulsoperators und dem Betragsoperator  $\hat{\mathbf{L}}^2$ :

$$[\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad (5.31)$$

Dass dies stimmt, kann durch eine einfache Rechnung mit Indexvertauschung und -umbenennung überprüft werden:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] &= [\hat{L}_i, \hat{L}_j \hat{L}_j] = \hat{L}_j [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{L}_j] \hat{L}_j \stackrel{(5.23)}{=} \\ &= \hat{L}_j (i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k) + (i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k) \hat{L}_j = \\ &= i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k + \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{L}_j) = | \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{ikj} \\ &= i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k - \varepsilon_{ikj} \hat{L}_k \hat{L}_j) = | \text{zweiter Term: } k \leftrightarrow j \\ &= i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k - \varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k) = 0 \quad \square \end{aligned}$$

$\hat{L}_i$  und  $\hat{\mathbf{L}}^2$  sind somit kompatible Operatoren und führen somit auf ein gemeinsames, vollständiges Orthonormalsystem zwischen Drehimpulsoperator und Betrag des Drehimpulsoperators. Es gelingt uns somit eine gleichzeitige, scharfe Messung der Eigenwerte von  $\hat{L}_i$  und  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Wir befassen uns mit der Konstruktion eines solchen Eigensystems in den folgenden Kapiteln.

**5.1.4 Leiteroperatoren des Drehimpulses**

Ähnlich wie die Aufsteige- und Absteigeoperatoren beim harmonischen Oszillator können auch *Leiteroperatoren*  $\hat{L}_\pm$  für den Drehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  konstruiert werden. Deren konkrete Wirkung wird im nächsten Kapitel diskutiert, da erst dort die Eigenzustände des Drehimpulsoperators eingeführt werden. Hier wollen wir uns zunächst darauf beschränken,  $\hat{L}_\pm$  zu definieren und nützliche Kommutatorrelationen kennenlernen. Der Aufsteige- und Absteigeoperator für den Drehimpuls kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (5.32)$$

In dieser Definition wird – entsprechend der Konvention – die  $z$ -Komponente des Drehimpulses als Vorzugsrichtung gewählt. Wie genau das Vorzeichen zu interpretieren ist, wird im nächsten Kapitel diskutiert werden. Vorgreifend bezeichnen wir  $\hat{L}_+$  als den *Aufsteiger* und  $\hat{L}_-$  als den *Absteiger*. Die Transposition und komplexe Konjugation führt zum Wechsel zwischen Auf- und Absteiger:

$$\hat{L}_\pm^\dagger = (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)^\dagger = \hat{L}_x^\dagger \mp i\hat{L}_y^\dagger \stackrel{(5.12)}{=} \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y = \hat{L}_\mp \quad (5.33)$$

**Relevante Beziehungen** Eine nützliche Beziehung erhalten wir, indem wir das Produkt zwischen Aufsteiger und Absteiger (und umgekehrt) bilden. Im letzten Schritt wird dabei jeweils die Beziehung (5.23) verwendet:

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ \hat{L}_- &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) (\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y) = \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(5.23)}{=} \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar \hat{L}_z\end{aligned}\quad (5.34)$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_- \hat{L}_+ &= (\hat{L}_x - i\hat{L}_y) (\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i(\hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y) = \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(5.23)}{=} \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar \hat{L}_z\end{aligned}\quad (5.35)$$

Aus (5.4) ergibt sich  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2$ . Setzen wir das in (5.34) und (5.35) ein, erhalten wir:

$$\hat{L}_\pm \hat{L}_\mp = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \pm \hbar \hat{L}_z = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar \hat{L}_z \quad (5.36)$$

Die Summe beider Ausdrücke aus (5.34) und (5.35) (also der Antikommutator zwischen Aufsteiger und Absteiger) führt uns auf:

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ = 2(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) = 2(\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2) \quad (5.37)$$

Wir können diesen Ausdruck umschreiben, indem wir nochmals die sich aus (5.4) ergebende Beziehung  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2$  verwenden und in (5.37) einsetzen:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+) + \hat{L}_z^2 \quad (5.38)$$

Wir wollen im nächsten Kapitel die Wirkung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$ ,  $\hat{L}_z$  und  $\hat{L}_\pm$  ableiten. Dabei ist sowohl die Beziehung (5.38), als auch die folgenden Kommutatorrelationen sehr hilfreich. Wir beginnen mit dem Kommutator zwischen den Leiteroperatoren  $\hat{L}_+$  und  $\hat{L}_-$ , der leicht zu berechnen ist (im letzten Schritt wird dabei wieder die Beziehung (5.23) in der Ausführung  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$  verwendet):

$$\begin{aligned}[\hat{L}_\pm, \hat{L}_\mp] &= [\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y] = \\ &= [\hat{L}_x, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_y] \pm i([\hat{L}_y, \hat{L}_x] - [\hat{L}_x, \hat{L}_y]) = \\ &= \mp 2i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(5.23)}{=} \pm 2\hbar \hat{L}_z\end{aligned}\quad (5.39)$$

Eine weitere wichtige Beziehungen ist der Kommutator zwischen  $\hat{L}_z$  und  $\hat{L}_\pm$  (wir benutzen dabei (5.23); präziser die Varianten  $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$  und  $[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = -i\hbar \hat{L}_x$ ):

$$\begin{aligned}[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \stackrel{(5.23)}{=} \\ &= i\hbar \hat{L}_y \pm \hbar \hat{L}_x = \pm \hbar (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) \stackrel{(5.32)}{=} \\ &= \pm \hbar \hat{L}_\pm\end{aligned}\quad (5.40)$$

Schreibt man den Kommutator in (5.40) aus, erhält man explizit  $\hat{L}_z \hat{L}_\pm - \hat{L}_\pm \hat{L}_z = \pm \hbar \hat{L}_\pm$ , was sich wiederum umschreiben lässt zu:

$$\hat{L}_z \hat{L}_\pm = \hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_\pm \quad (5.41)$$

Für den Kommutator zwischen  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_\pm$  gilt aufgrund (5.31) der triviale Zusammenhang:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] \stackrel{(5.32)}{=} [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \stackrel{(5.31)}{=} [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] \pm i[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad (5.42)$$

Nun, da wir uns mit einem „Werkzeugkasten“ an hilfreichen Beziehungen ausgestattet haben, wollen wir im nächsten Kapitel die Eigenzustände von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  untersuchen.

## 5.2 Eigensystem des Drehimpulses

Wegen (5.23) gilt, dass die einzelnen Komponenten  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$  *nicht* untereinander kommutieren und daher *nicht* gleichzeitig gemessen werden können. Das ist ein typisches Quantenphänomen. Während in der klassischen Physik ein Drehimpuls durch einen Vektor dargestellt werden kann, dessen Komponenten selbstverständlich unabhängig voneinander existieren und gemessen werden können, ist dies in der Quantenphysik nicht so. Sobald wir eine Vektorkomponente des Drehimpulses messen, haben wir automatisch die beiden anderen Drehimpulskomponenten beeinflusst! Aufgrund der Tatsache, dass für kompatible Operatoren ein gemeinsames Eigensystem gefunden werden kann, ist – wie bereits in (5.31) dargestellt – zumindest die gleichzeitige Messung des *Betrages* des Drehimpuls mittels  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und einer *einzelnen* Drehimpulskomponente möglich. Wir legen uns nach allgemeiner Konvention auf den  $\hat{L}_z$ -Operator, also die  $z$ -Komponente des Drehimpulses, fest. Dabei definieren wir, ohne anfängliche Einschränkungen vorzunehmen,  $\{|a, b\rangle\}$  als das gemeinsame, vollständige Eigensystem von  $\hat{L}_z$  und  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Es gelten die Eigenwertgleichungen:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |a, b\rangle = a |a, b\rangle \quad (5.43)$$

$$\hat{L}_z |a, b\rangle = b |a, b\rangle \quad (5.44)$$

Während der Eigenwert  $a$  von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  die Länge des Drehimpulsvektors repräsentiert, stellt Eigenwert  $b$  von  $\hat{L}_z$  die  $z$ -Komponente des Drehimpulses dar. Die Eigenwerte  $a$  und  $b$  müssen allerdings die folgende Beziehung erfüllen:

$$0 \leq |b|^2 \leq a \quad \text{mit} \quad a \geq 0 \quad (5.45)$$

Das macht durchaus Sinn: Eine einzelne Komponente des Drehimpulses darf nicht länger sein als die gesamte Länge des Drehimpulses (im klassischen Fall:  $\mathbf{L}^2 = x^2 + y^2 + z^2$  mit  $L^2 = a$  und  $z^2 = |b|^2$ ). Legen wir besonderes Augenmerk auf die Ungleichung  $|b|^2 \leq a$ , denn später soll dies im Zusammenhang mit der Unschärferelation genauer diskutiert werden.

### 5.2.1 Konstruktion eines Drehimpulsmultipletts

Wir wollen unseren Drehimpulzeigenzustand  $|a, b\rangle$  als ein lineares *Multiplett* konstruieren: Das bedeutet, dass wir ausgehend von einer fixen Quantenzahl  $a$  über Leiteroperatoren jeden Zustand des Multipletts  $\{|a, b\rangle\}$  erreichen können.  $\hat{L}_\pm$  soll daher nur zu einer Veränderung der Quantenzahl  $b$  führen und  $a$  unverändert lassen. Wie wirken nun aber die Leiteroperatoren auf einen Eigenzustand des Drehimpulses? Um dies herauszufinden lassen wir  $\hat{L}_z$  auf  $(\hat{L}_\pm |a, b\rangle)$  wirken:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) &= \hat{L}_z \hat{L}_\pm |a, b\rangle \stackrel{(5.41)}{=} (\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_\pm) |a, b\rangle = \hat{L}_\pm (\hat{L}_z \pm \hbar) |a, b\rangle \stackrel{(5.44)}{=} \\ &= \hat{L}_\pm (b \pm \hbar) |a, b\rangle = (b \pm \hbar) \hat{L}_\pm |a, b\rangle = \\ &= (b \pm \hbar) (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) \end{aligned} \quad (5.46)$$

Wie gefordert, zeigt der Eigenwert  $(b \pm \hbar)$  des  $\hat{L}_z$ -Operators, dass die Leiteroperatoren nur auf  $b$  wirken. Wir führen die gleiche Rechnung nun für  $\hat{\mathbf{L}}^2$  durch, und verwenden dabei die Tatsache, dass gemäß (5.42) die Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_\pm$  kommutieren:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) &= \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_\pm |a, b\rangle \stackrel{(5.42)}{=} \hat{L}_\pm \hat{\mathbf{L}}^2 |a, b\rangle \stackrel{(5.43)}{=} \hat{L}_\pm a |a, b\rangle = a \hat{L}_\pm |a, b\rangle = \\ &= a (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) \end{aligned} \quad (5.47)$$

Zusammenfassend haben wir gezeigt: Der Aufsteiger erhöht den Eigenwert von  $\hat{L}_z$  um ein  $\hbar$ , während der Absteiger ebendiesen um  $\hbar$  senkt. Auf- und Absteiger haben allerdings keinen

Einfluss auf den Eigenwert von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und ändern somit die Länge des Drehimpulses nicht. Wir haben somit einen Multiplett-Zustand konstruiert! Mit beliebig oft wiederholter Anwendung von  $\hat{L}_{\pm}$  können wir bei fixem  $a$  zwischen allen Zuständen zu  $b$  wechseln. Assoziieren wir den in Eigenwert  $b \pm \hbar$  in (5.47) mit dem entsprechenden Teil des Eigenvektors, dann können wir die Wirkung von  $\hat{L}_{\pm}$  wie folgt anschreiben (mit  $N$  als Normierungsfaktor):

$$\hat{L}_{\pm} |a, b\rangle = N |a, b \pm \hbar\rangle$$

Da der Zustand  $|a, b\rangle$  durch die Wirkung von  $\hat{L}_{\pm}$  verändert wurde, ist die obere Relation keine Eigenwertgleichung mehr! Wir können nun die Norm  $N$ , und somit die vollständige Wirkung des Leiteroperators bestimmen. Dazu schreiben wir mit Hilfe von (5.36) die Leiteroperatoren in  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  um, da wir deren Wirkung aus (5.43) und (5.44) bereits kennen:

$$\begin{aligned} \langle a, b \pm \hbar | a, b \pm \hbar \rangle &= \langle \hat{L}_{\pm}(a, b) | \hat{L}_{\pm}(a, b) \rangle = \\ &= \langle a, b | \hat{L}_{\pm}^{\dagger} \hat{L}_{\pm} | a, b \rangle \stackrel{(5.33)}{=} \\ &= \langle a, b | \hat{L}_{\mp} \hat{L}_{\pm} | a, b \rangle \stackrel{(5.36)}{=} \\ &= \langle a, b | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z | a, b \rangle = \\ &= \langle a, b | \hat{\mathbf{L}}^2 | a, b \rangle - \langle a, b | \hat{L}_z^2 | a, b \rangle \mp \hbar \langle a, b | \hat{L}_z | a, b \rangle \stackrel{(5.43, 5.44)}{=} \\ &= \langle a, b | a | a, b \rangle - \langle a, b | b^2 | a, b \rangle \mp \hbar \langle a, b | b | a, b \rangle = \\ &= (a - b^2 \mp \hbar b) \langle a, b | a, b \rangle = \\ &= a - b(b \pm \hbar) \end{aligned} \quad (5.48)$$

Wir erhalten somit für die Wirkung des Leiteroperators auf einen Multiplettzustand  $|a, b\rangle$  die folgende Relation:

$$\hat{L}_{\pm} |a, b\rangle = \sqrt{a - b(b \pm \hbar)} |a, b \pm \hbar\rangle \quad (5.49)$$

Betrachten wir nun die Zustände mit dem maximalen und dem minimalen Eigenwert von  $\hat{L}_z$ , und nennen wir sie  $b_{\max}$  und  $b_{\min}$ . Dass es solche Zustände gibt, können wir als gegeben annehmen, weil wir ein fixes  $a$  voraussetzen, und gemäß (5.45)  $b$  beschränkt ist. Lassen wir beispielsweise den Aufsteiger auf den Zustand mit maximalen Drehimpuls in  $z$ -Richtung wirken, dann gilt:

$$\hat{L}_{+} |a, b_{\max}\rangle = 0 \quad (5.50)$$

Das muss so sein, da der maximale Wert von  $\hat{L}_z$  bereits maximal ist und somit auch nicht weiter erhöht werden kann. Gleiches gilt für die Wirkung des Absteigers auf den minimalen Wert von  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_{-} |a, b_{\min}\rangle = 0 \quad (5.51)$$

Wir wissen außerdem, dass der Leiteroperator  $\hat{L}_{+}$  (abgesehen vom Zustand  $|a, b_{\max}\rangle$ ) den Eigenwert  $b$  um  $\hbar$  erhöht, beziehungsweise der Leiteroperator  $\hat{L}_{-}$  (abgesehen vom Zustand  $|a, b_{\min}\rangle$ ) den Eigenwert  $b$  um  $\hbar$  verringert. Gehen wir nun von einem Zustand mit einem beliebigen Eigenwert  $b$  aus. Da ein Maximalwert  $b_{\max}$  existiert, gibt es eine zugehörige Anzahl  $n_{\max}$ , die man den Leiteroperator  $\hat{L}_{+}$  anwenden muss, um  $b_{\max}$  von  $b$  ausgehend zu erreichen. Entsprechend ist  $n_{\min}$  die notwendige Anzahl der Anwendungen von  $\hat{L}_{-}$ , um den minimalen Eigenwert  $b_{\min}$  zu erreichen. Dies können wir wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} b_{\max} &= b + n_{\max} \hbar \\ b_{\min} &= b - n_{\min} \hbar \end{aligned} \quad (5.52)$$

Zwischen den Randeigenwerten liegt also folgende Differenz:

$$b_{\max} - b_{\min} = \hbar(n_{\max} + n_{\min}) = \hbar n \quad (5.53)$$



Dabei ist  $n$  die Maximalanzahl hintereinander ausführbarer gleicher Leiteroperationen. Gehen wir also von einem Randeigenwert des Multiplettzustandes aus, können wir mit konsequenter Anwendung eines Leiteroperators *jeden* weiteren Zustand des Multipletts erreichen. Um zu zeigen, wie groß  $n$  ist, wenden wir zunächst  $\hat{L}_- \hat{L}_+$  auf  $|a, b_{\max}\rangle$  an, und berücksichtigen dabei, dass das Ergebnis aufgrund der Beziehung (5.50) Null ergeben muss:

$$\begin{aligned}
 0 &= \hat{L}_- \hat{L}_+ |a, b_{\max}\rangle \stackrel{(5.36)}{=} \\
 &= \left( \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \right) |a, b_{\max}\rangle \stackrel{(5.46), (5.47)}{=} \\
 &= \left( a - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max} \right) |a, b_{\max}\rangle = \\
 &= b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} - a
 \end{aligned} \tag{5.54}$$

Wir können für  $b_{\max}$  eine quadratische Gleichung lösen und erhalten somit zwei Lösungen. Wir wählen hier nur die positive Lösung, da wir den maximalen Wert  $b_{\max}$  suchen:

$$b_{\max} = -\frac{\hbar}{2} \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} + a} = -\frac{\hbar}{2} + \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} + a}$$

Wir führen eine äquivalente Rechnung für die Wirkung des Absteiger auf den minimalen Zustand durch, wobei wir (5.51) ausnutzen:

$$\begin{aligned}
 0 &= \hat{L}_+ \hat{L}_- |a, b_{\min}\rangle \stackrel{(5.36)}{=} \\
 &= \left( \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \right) |a, b_{\min}\rangle \stackrel{(5.46), (5.47)}{=} \\
 &= \left( a - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min} \right) |a, b_{\min}\rangle = \\
 &= b_{\min}^2 - \hbar b_{\min} - a
 \end{aligned} \tag{5.55}$$

Wieder können wir eine quadratische Gleichung lösen, allerdings wählen wir jetzt die negative Lösung um den minimalen Zustand zu erhalten:

$$b_{\min} = \frac{\hbar}{2} \pm \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} + a} = \frac{\hbar}{2} - \sqrt{\frac{\hbar^2}{4} + a}$$

Wir erkennen, dass  $b_{\max} = -b_{\min}$  gelten muss. Damit können wir, unter Verwendung der Definition  $n = 2j$ , die Beziehung (5.53) wie folgt umschreiben:

$$b_{\max} - b_{\min} = 2b_{\max} = n\hbar = 2j\hbar \implies b_{\max} = j\hbar \tag{5.56}$$

Während  $n$  immer ganzzahlig sein muss, kann  $j$  aufgrund unserer Definition durchaus auch eine halbzahlige Größe sein (und damit auch der Eigenwert  $b$ ). Im Moment wollen wir  $j$  jedoch auch auf *ganzzahlige* Werte einschränken. In diesem Fall benennt man  $j$  per Konvention um zu  $j = l$  und benennt diese Quantenzahl die *(Bahn-)Drehimpulsquantenzahl*. Wir können nun den Eigenwert  $a$  als Funktion von  $j$  (beziehungsweise  $l$ ) ausdrücken. Dazu formen wir zunächst Beziehung (5.54) nach  $a$  um, und setzen dann (5.56) ein. Am Ende benennen wir  $j$ , wie eben ausgeführt, in  $l$  um:

$$a = b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} \stackrel{(5.56)}{=} \hbar^2(j^2 + j) = \hbar^2 j(j+1) = \hbar^2 l(l+1) \tag{5.57}$$

Da wir nun den Eigenwert  $a$  als eine Funktion von  $l$  ausdrücken, sollten wir sinnvollerweise auch den Quantenzustand nicht mehr mit  $|a, b\rangle$ , sondern mit  $|l, b\rangle$  anschreiben. Wir führen aber zudem noch eine weitere Substitution  $b \rightarrow m$  durch:

$$b = m\hbar \tag{5.58}$$

Man bezeichnet dabei  $m$  als die *magnetische Quantenzahl*. Aus der ursprünglichen Notation für den Quantenzustand  $|a, b\rangle$  wird somit  $|l, m\rangle$ . Damit gilt für den Drehimpuls-Betragsoperator  $\hat{\mathbf{L}}^2$ , unter Berücksichtigung von (5.43) und (5.57), folgende Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad (5.59)$$

Für die  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  gilt, unter Berücksichtigung von (5.44) und (5.58), ein ebenso einfacher Ausdruck:

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad (5.60)$$

Auch die Wirkung des Auf- und Absteigers kann mit den Quantenzahlen  $l$  und  $m$  angeschrieben werden. Dazu setzen wir die Substitutionen (5.57) und (5.58) in (5.49) ein. Das ergibt die folgende Relation:

$$\hat{L}_{\pm} |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (5.61)$$

Dabei wurde  $|a, b \pm \hbar\rangle$  in  $|l, m \pm 1\rangle$  übergeführt, weil aufgrund (5.58) gilt:  $m = b/\hbar$ . Den Wertebereich für die magnetische Quantenzahl  $m$  kann mit Hilfe der Ungleichung (5.45) bestimmt werden. Setzen wir die Substitutionen (5.57) und (5.58) ein, erhalten wir:

$$m^2 \leq l(l+1) \quad (5.62)$$

Nimmt man an, dass die Extremwerte der magnetischen Quantenzahl  $m = \pm l$  betragen, dann ist Ungleichung (5.62) offenbar erfüllt, weil  $l^2 < l(l+1)$ . Versuchen wir hingegen als Extremwert  $m = \pm(l+1)$ , dann stimmt Ungleichung (5.62) nicht mehr, weil  $(l+1)^2 > l(l+1)$ . Daher können wir folgende Beziehung zwischen der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und der magnetischen Quantenzahl  $m$  anschreiben:

$$|m| \leq l \quad (5.63)$$

Sämtliche  $m$ , welche (5.63) erfüllen, gehören einem Multiplett zur Quantenzahl  $l$  an und können durch Leiteroperatoren erreicht werden. Dadurch, dass Leiteroperatoren nur den Eigenwert  $m$  beeinflussen, können wir mit  $\hat{L}_{\pm}$  jedoch nicht das Multiplett von  $l$  an sich verlassen.

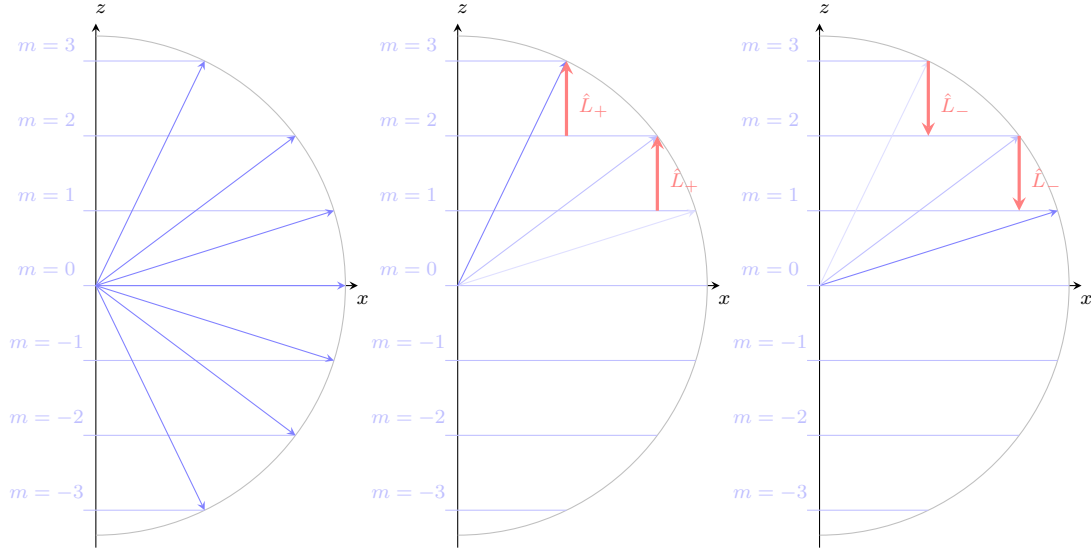
Wir werden uns auch im weiteren Kapitel vorerst nur mit ganzzahligen Drehimpulsquantenzahlen beschäftigen, und erst später die Bedeutung von halbzahligen Drehimpulsquantenzahlen (die wir weiterhin mit  $j$  anschreiben) erforschen. Wie viele Einstellungsmöglichkeiten von  $m$  gibt es also bei einer fixierten Quantenzahl  $l$ ? Aus (5.56) wissen wir bereits, dass die Maximal- und Minimalwerte der magnetischen Quantenzahl  $m$  festgelegt sind durch  $m_{\max} = l$  und  $m_{\min} = -l$ . Wir summieren über alle möglichen  $m$ , unter Verwendung der Gauß'schen Summenformel und der Substitution  $m = n - l$ :

$$p(l) = \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{n=0}^{2l} 1 = 2l + 1$$

Entsprechend der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  finden wir also eine Anzahl  $p(l)$  von unabhängigen magnetischen Zuständen:

$$p(l) = 2l + 1 \quad (5.64)$$

In Abbildung 23 ist ein Drehimpulssystem mit  $l = 3$  in zwei Dimensionen skizziert: Während klar ersichtlich die Länge des Drehimpulses für jede Realisierungsmöglichkeit des Multipletts gleich bleibt, sind in diesem Fall  $p(3) = 2 \cdot 3 + 1 = 7$  Einstellung für  $m$  erlaubt. Zusätzlich sind die Wirkung von Aufsteiger und Absteiger schematisch dargestellt.



**Abb. 23:** (links) Schematische, zweidimensionale Darstellung eines Drehimpulssystems mit  $l = 3$ . (mittig) Wirkung des Aufsteigers  $\hat{L}_+$  und (rechts) des Absteigers  $\hat{L}_-$ .

### 5.2.2 Drehimpulsunschärfe

Die Kommutatorbeziehung (5.23) zeigt, dass der Kommutator zwischen zwei verschiedenen Drehimpulskomponenten nicht verschwindet und die  $\hat{L}_x$ -,  $\hat{L}_y$ - und  $\hat{L}_z$ -Komponenten daher nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können. Üblicherweise legen als die messbare Größe per Konvention (willkürlich) die  $z$ -Komponente des Drehimpulses fest. Das bedeutet allerdings auch, dass die beiden Pole der Drehimpulskugel (siehe Abbildung 24) niemals von  $\hat{\mathbf{L}}$  erreicht werden können. Das muss natürlich so sein, denn würde der Drehimpulsvektor genau in (positive oder negative)  $z$ -Richtung zeigen, wären ja zugleich auch die  $x$ - und  $y$ -Komponente genau mit Null festgelegt. Genau das ist aber wegen der Kommutatorrelation (5.23) ausgeschlossen! Nach der Konvention soll nur  $\hat{L}_z$  eine scharf messbare Größe sein, sodass gilt:

$$\langle (\Delta \hat{L}_z)^2 \rangle = \langle \hat{L}_z^2 \rangle - \langle \hat{L}_z \rangle^2 = 0 \quad (5.65)$$

Für  $\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle$  und  $\langle (\Delta \hat{L}_y)^2 \rangle$  gilt dieser Zusammenhang nicht mehr. Sie sind in der  $xy$ -Ebene verschmiert. Das heißt: Misst man bei einem System mit festgelegter  $z$ -Komponente die  $x$ - oder  $y$ -Komponente, so erhält man (bei vielen Wiederholungen des Experiments) jedesmal einen unterschiedlichen Wert! Um  $\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle$  und  $\langle (\Delta \hat{L}_y)^2 \rangle$  konkret zu berechnen, hilft es,  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  durch Leiteroperatoren auszudrücken. Dazu betrachten wir die beiden Relation aus (5.32):

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \text{und} \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (5.66)$$

Durch Addition von  $\hat{L}_+$  und  $\hat{L}_-$  aus (5.32) erhält man den Zusammenhang  $\hat{L}_+ + \hat{L}_- = 2\hat{L}_x$ , was sich umformen lässt zu:

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \quad (5.67)$$

Subtrahiert man hingegen  $\hat{L}_-$  von  $\hat{L}_+$  aus (5.32), erhält man  $\hat{L}_+ - \hat{L}_- = 2i\hat{L}_y$ , was sich wiederum umformen lässt zu:

$$\hat{L}_y = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \quad (5.68)$$

Betrachten wir zuerst die Unschärfe der  $x$ -Komponente des Drehimpulses. Für das erste Moment  $\langle \hat{L}_x \rangle$  erhalten wir somit:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{L}_x \rangle &= \langle l, m | \hat{L}_x | l, m \rangle \stackrel{(5.67)}{=} \\
 &= \frac{1}{2} \langle l, m | \hat{L}_+ + \hat{L}_- | l, m \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \left( \langle l, m | \hat{L}_+ | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_- | l, m \rangle \right) \stackrel{(5.61)}{=} \\
 &= \frac{1}{2} (N_+ \langle l, m | l, m+1 \rangle + N_- \langle l, m | l, m-1 \rangle) = 0
 \end{aligned} \tag{5.69}$$

Im Mittel schwankt  $\hat{L}_x$  also um den Nullpunkt, daher verschwindet das erste Moment  $\langle \hat{L}_x \rangle = 0$ . Da wir aber bei jeder einzelnen Messung einen von Null verschiedenen Wert messen, erwarten wir auch für das zweite Moment  $\langle \hat{L}_x^2 \rangle$  einen von Null verschiedenen Wert. Dies wollen wir im Folgenden überprüfen:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{L}_x^2 \rangle &= \langle l, m | \hat{L}_x^2 | l, m \rangle \stackrel{(5.67)}{=} \\
 &= \frac{1}{4} \langle l, m | (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)^2 | l, m \rangle = \\
 &= \frac{1}{4} \left( \langle l, m | \hat{L}_+^2 | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_-^2 | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ | l, m \rangle \right) \stackrel{(5.37)}{=} \\
 &= \frac{1}{4} \left( N_+^2 \langle l, m | l, m+2 \rangle + N_-^2 \langle l, m | l, m-2 \rangle + 2 \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 | l, m \rangle \right) = \\
 &= \frac{1}{2} \left( \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 | l, m \rangle - \langle l, m | \hat{L}_z^2 | l, m \rangle \right) \stackrel{(5.59, 5.60)}{=} \\
 &= \frac{1}{2} \left[ \hbar^2 l(l+1) \langle l, m | l, m \rangle - m^2 \hbar^2 \langle l, m | l, m \rangle \right] = \\
 &= \frac{\hbar^2}{2} [l(l+1) - m^2]
 \end{aligned} \tag{5.70}$$

Die Varianz  $\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle$  als Maß für die Unschärfe der  $x$ -Drehimpulskomponente lässt sich damit nun konkret anschreiben als:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle = \langle \hat{L}_x^2 \rangle - \langle \hat{L}_x \rangle^2 \stackrel{(5.69)(5.70)}{=} \frac{\hbar^2}{2} [l(l+1) - m^2] \tag{5.71}$$

Wenn wir die *minimale* Unschärfe wissen wollen, müssen wir in (5.71) den *maximalen* Wert für  $m$  einsetzen. Gemäß (5.63) ist das  $m = l$ , somit erhalten wir für die minimale Unschärfe:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2} (l(l+1) - l^2) = \left( l^2 + 1 - l^2 \right) = \frac{\hbar^2}{2} l \tag{5.72}$$

Um endgültig den Wert für die minimalst mögliche Unschärfe zu erhalten, müssen wir in (5.72) nur mehr den kleinstmöglichen Wert für die Quantenzahl  $l$  einsetzen. Da  $l$  die Quantenzahl für den Drehimpuls ist (und nur ganzzahlige Werte annehmen kann), ist die minimale Drehimpulseinstellung  $l = l_{\min} = 1$ . Setzt man dies in (5.72) ein, erhalten wir:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2} \quad \text{für } l = l_{\min} = 1 \tag{5.73}$$

$l = 0$  wäre zwar auch eine valide Bahndrehimpulsquantenzahl, allerdings verschwindet in diesem Fall der Drehimpuls und ist somit für eine Diskussion ebendieser Unschärfe nicht sinnvoll. Wenn halbzahlige Drehimpulse möglich sind, ersetzen wir  $l$  wieder mit  $j$ . Der minimale Wert beträgt  $j = j_{\min} = \frac{1}{2}$  und es ergibt sich:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{für } j = j_{\min} = \frac{1}{2} \tag{5.74}$$

Die gleiche Ergebnisse erhält man nach analoger Rechnung auch für die  $y$ -Drehimpulskomponente.

### Vertiefung: Robertson-Schrödinger-Unschärferelationen

Ausgangspunkt ist die *Robertson-Unschärferelation*, welche in Form der folgenden Ungleichung für das Produkt zweier Standardabweichungen der Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  ausgedrückt werden kann:

$$\Delta A \cdot \Delta B \equiv \sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$$

Es soll zudem gelten, dass  $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ . Um die folgenden Skalarprodukte in ihrer Schreibweise zu verkürzen, führen wir für die Standardabweichungen  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  die Definitionen ein:

$$\begin{aligned}\sigma_A^2 &= \langle \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle | \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \implies |\alpha\rangle = |\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\rangle \\ \sigma_B^2 &= \langle \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle | \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle \rangle = \langle \hat{B}^2 \rangle - \langle \hat{B} \rangle^2 \implies |\beta\rangle = |\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle\rangle\end{aligned}$$

Wir müssen beachten, dass eigentlich  $|\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle\rangle = |(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)\psi\rangle$  gilt, da die Operatoren immer auf einen dahinter liegenden Zustand wirken. Über die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung aus (3.18) können wir das Produkt  $\sigma_A \sigma_B$  abschätzen (es gilt  $||\alpha|| = \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$ ):

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2 \quad (5.75)$$

Das Skalarprodukt aus  $\alpha$  und  $\beta$  kann über entsprechenden Kommutator und Antikommutator ausgedrückt werden:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | \beta + \alpha \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | \beta - \beta \alpha + \alpha \beta + \beta \alpha \rangle = \frac{1}{2} \langle [\alpha, \beta] + \{\alpha, \beta\} \rangle \quad (5.76)$$

Im Allgemeinen entspricht das Skalarprodukt einer komplexen Zahl. Wir konnten bereits zeigen, dass der Kommutator immer antihermitesch ist und der Eigenwert so rein komplex ist, während der Antikommutator hermitesch ist und so einen rein reellen Eigenwert besitzt. Bilden wir also den Betrag von  $\langle \alpha | \beta \rangle$  folgt dies den selben Regeln wie die Betragsbildung einer komplexen Zahl  $|z|^2 = |x + iy|^2 = |x|^2 + |y|^2$ :

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 \stackrel{(5.76)}{=} \frac{1}{4} |\langle [\alpha, \beta] \rangle + \langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle [\alpha, \beta] \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2 \quad (5.77)$$

Wir setzen (5.77) in (5.75) ein und ziehen vom gesamten Ausdruck die Wurzel; das Ergebnis bezeichnen wir als die *Robertson-Schrödinger-Unschärferelation*:

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} \sqrt{|\langle [\alpha, \beta] \rangle|^2 + |\langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2} \geq \frac{1}{2} |\langle [\alpha, \beta] \rangle| \quad (5.78)$$

Erst die letzte Abschätzung führt uns auf den gewünschten Ausdruck der Robertson-Unschärfe, dass diese erfüllt ist, ist durch Vernachlässigung des zweiten Summanden trivial. An der bereits wohlbekannten Heisenberg'schen Unschärferelation  $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$  können wir die Beziehung aus (5.78) überprüfen:

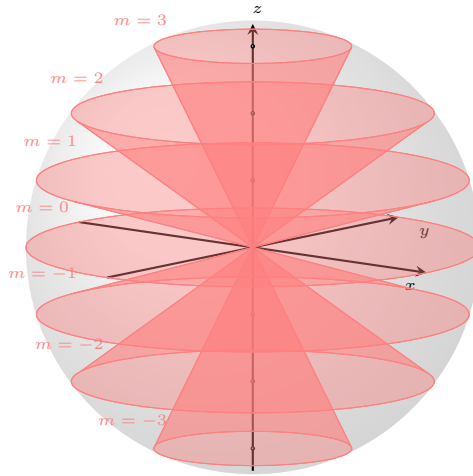
$$\sigma_x \sigma_p \stackrel{(5.78)}{\geq} \frac{1}{2} |\langle [\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle| \stackrel{(3.131)}{=} \frac{1}{2} |\langle i\hbar \rangle| = \frac{\hbar}{2}$$

Die Beziehung aus (5.74) lässt sich auch einfach mit der *Robertson-Unschärferelation* aus (5.78) bestätigen; es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\sigma_{L_x} \sigma_{L_y} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \rangle| = \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_z \rangle| \stackrel{(5.60)}{=} \frac{\hbar^2}{2} m \quad (5.79)$$

Im Falle einer Stellung des Drehimpulses bei maximalen  $m$  gilt auch  $m = l$ . Da das Unschärfeprodukt  $\sigma_{L_x} \sigma_{L_y}$  von Null verschieden ist, werden bei jeder Quantenzahl  $m$  immer Drehim-

pulskomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung zu finden sein (ist  $l \neq 0$  gilt dies auch bei  $m = 0$ , was aus (5.73) ersichtlich wird). Nur im Fall  $l = 0$  verschwinden die  $x$ - und  $y$ -Komponenten des Drehimpulses; das widerspricht nicht der Unschärferelation, da bei  $l = 0$  kein Drehimpuls existiert.



**Abb. 24:** Schematische, dreidimensionale Darstellung eines Drehimpulssystems mit  $l = 3$ : Während die  $z$ -Komponente scharf definiert ist, sind  $x$ - und  $y$ -Komponente verschmiert und liegen in dieser Skizze auf den Schnittlinien der Kugel und der entsprechenden Kegel.

Erinnern wir uns zurück an den Anfang des Kapitels, genauer an (5.45). Jetzt wird auch die Ungleichung  $0 \leq |b|^2 \leq a$  beziehungsweise  $0 \leq |m|^2 \leq l(l+1)$  klar: Würde Gleichheit  $|m|^2 = l(l+1)$  gelten, würde nach (5.74) das Produkt  $\sigma_{L_x} \sigma_{L_y}$  verschwinden und somit erlauben, dass sämtliche Drehimpulskomponenten *exakt* bestimmt werden könnten. Wir haben allerdings bereits erkannt, dass dies unphysikalisch ist und nicht der Wirklichkeit entsprechen kann. Nur ohne Drehimpuls  $l = 0$  darf die Gleichheitsrelation erfüllt sein!

### 5.3 Drehimpuls im Ortsraum

Wir haben bis jetzt die Eigenzustände des Drehimpulses in der Form von Drehimpulsmultipletts als abstrahierte Zustände im Drehimpuls-Eigenraum kennengelernt. Um auch innerhalb eines Experiments unsere Vorhersagen überprüfen zu können, müssen wir unsere Betrachtungen allerdings im Ortsraum fortsetzen. Dies gelingt durch die Projektion nach  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ , wobei wir hier anstatt den kartesischen Koordinaten in ein sphärisch-symmetrisches Koordinatensystem übergehen werden ( $\{|\mathbf{r}\rangle\} \equiv \{|\vartheta, \varphi\rangle\}$ ). Es gilt:

$$Y_l^m(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | l, m \rangle \implies Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \langle \vartheta, \varphi | l, m \rangle \quad (5.80)$$

Wir werden  $Y_l^m(\mathbf{r})$  später mit den Kugelflächenfunktionen assoziieren, an dieser Stelle soll allerdings  $Y_l^m(\mathbf{r})$  nur die Ortsdarstellung eines Drehimpulseigenzustandes repräsentieren. Die relevanten Eigenwertgleichungen aus (5.59) und (5.60) ergeben sich somit zu:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\mathbf{r}) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\mathbf{r}) \quad (5.81)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\mathbf{r}) = m \hbar Y_l^m(\mathbf{r}) \quad (5.82)$$

Wie sehen nun aber die Eigenfunktionen  $Y_l^m(\mathbf{r})$  konkret aus? Im folgenden Kapitel werden wir die Transformation von  $\hat{\mathbf{L}}$  in Kugelkoordinaten vornehmen und eine explizite Darstellung von  $|l, m\rangle$  im Ortsraum finden!

### 5.3.1 Drehimpuls in sphärischen Koordinaten

Zur Wiederholung: Der Drehimpuls hat in Operatorschreibweise die Form  $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ . Wir kennen von Orts- und Impulsoperator jeweils die *kartesische* Ortsdarstellung und haben in (5.2) den folgenden Ausdruck gefunden:

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

Es ist jedoch natürlicher, den Drehimpuls in sphärisch-symmetrischen Koordinaten auszudrücken. Wir müssen also sowohl  $\{x, y, z\}$ , als auch die partiellen Ableitungen  $\{\partial_x, \partial_y, \partial_z\}$  in Kugelkoordinaten darstellen. Für einen Ortsvektor  $\mathbf{r}$  erfolgt die Transformation über:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ r \cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (5.83)$$

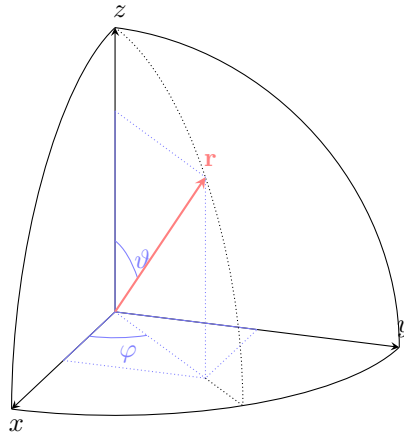
Für das vorliegende Problem ist aber die Umkehrung von (5.83) relevant, da wir vom kartesischen Koordinatensystem in Kugelkoordinaten transformieren wollen. Es gilt respektive:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (5.84)$$

$$\vartheta = \arccos \left( \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \quad (5.85)$$

$$\varphi = \arctan \left( \frac{y}{x} \right) \quad (5.86)$$

Aus Abbildung 25 werden die Beziehungen in (5.84) leicht verständlich. Während für das kartesische Koordinatensystem keine Einschränkungen gelten ( $\{x, y, z\} \in \mathbb{R}$ ), müssen wir bei  $\{r, \vartheta, \varphi\}$  beachten, dass der Radius  $r \in [0, +\infty)$  positiv sein muss und der Polarwinkel  $\vartheta \in [0, \pi]$  *nicht* über den ganze Winkelbereich definiert ist, während dies für den Azimutwinkel  $\varphi \in [0, 2\pi]$  schon der Fall ist.



**Abb. 25:** Koordinaten eines sphärisch-symmetrischen Systems; hier ist der Einfachheit halber nur der erste Oktant dargestellt. Wir erkennen, dass jeder Punkt des Koordinatensystem eindeutig durch  $\{r, \vartheta, \varphi\}$  identifiziert werden kann.

Wenden wir uns den partiellen Ableitungen zu. Aus (5.83) geht hervor, dass im kartesischen Koordinatensystem  $x(r, \vartheta, \varphi)$ ,  $y(r, \vartheta, \varphi)$  und  $z(r, \vartheta, \varphi)$  allesamt vom Radius  $r$ , sowie dem Polarwinkel  $\vartheta$  und dem Azimutwinkel  $\varphi$  abhängig sind. Das ermöglicht eine Erweiterung der jeweiligen

Differentialoperatoren  $\partial_x$ ,  $\partial_y$  und  $\partial_z$  mithilfe der Kettenregel – es folgt somit:

$$\begin{aligned}\partial_x &\equiv \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \partial_y &\equiv \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \partial_z &\equiv \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}\quad (5.87)$$

Für das totale Differential einer Funktion, die von kartesischen Koordinaten abhängt (beispielsweise  $f = r(x, y, z)$ ,  $f = \vartheta(x, y, z)$  oder  $f = \varphi(x, y, z)$ ), kann angeschrieben werden:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (5.88)$$

Die tatsächlichen Formen von  $dr$ ,  $d\vartheta$  und  $d\varphi$  sind in (5.92), (5.96) und (5.100) zu finden.

#### Beispiel: Ableitung von $dr$ , $d\vartheta$ und $d\varphi$

**Radius  $r$ :** Dieser Teil der Herleitung ist recht einfach: Wir leiten (5.84) nach  $x$ ,  $y$  und  $z$  ab, substituieren dann  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  im Nenner durch  $r$  und wandeln den Zähler mittels (5.83) in sphärische Koordinaten um. Daher folgt:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \frac{x}{r} \stackrel{(5.83)}{=} \frac{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \quad (5.89)$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2} \frac{2y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \frac{y}{r} \stackrel{(5.83)}{=} \frac{r \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} = \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \quad (5.90)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{2z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \frac{z}{r} \stackrel{(5.83)}{=} \frac{r \cos(\vartheta)}{r} = \cos(\vartheta) \quad (5.91)$$

Für das totale Differential  $dr$  setzen wir schließlich (5.89–5.91) in (5.88) ein:

$$dr = \frac{\partial r}{\partial x} dx + \frac{\partial r}{\partial y} dy + \frac{\partial r}{\partial z} dz = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) dx + \sin(\vartheta) \sin(\varphi) dy + \cos(\vartheta) dz \quad (5.92)$$

**Polarwinkel  $d\vartheta$ :** Diese Ableitung funktioniert ähnlich, ist allerdings mit ein wenig mehr Rechenaufwand verbunden. Wir starten damit, dass wir den Ausdruck (5.85) jeweils nach  $x$ ,  $y$  und  $z$  ableiten:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}}} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} 2x \stackrel{(5.84)}{=} -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \frac{xz}{r^3} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{xz}{r^3} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \stackrel{(5.83)}{=} \\ &= \frac{r^2 \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r^2 \sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\ &= \frac{\sin(\vartheta) \cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = \frac{\cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \quad (5.93) \\ \frac{\partial \vartheta}{\partial y} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}}} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} 2y \stackrel{(5.84)}{=} -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \frac{yz}{r^3} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{yz}{r^3} = \frac{yz}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \frac{yz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \stackrel{(5.83)}{=} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{\textcolor{red}{r}^2 \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{\textcolor{red}{r}^2 \sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\
&= \frac{\sin(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = \frac{\sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \quad (5.94)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \vartheta}{\partial z} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}}} \left( \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} - \frac{\textcolor{red}{1}}{\textcolor{red}{2}} \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \textcolor{red}{2} z \right) \stackrel{(5.84)}{=} \\
&= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \left( \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) = -\frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \left( \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) = -\frac{1 - \frac{z^2}{r^2}}{\sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(5.84)}{=} \\
&= -\frac{1 - \frac{z^2}{r^2}}{\sqrt{x^2 + y^2}} \stackrel{(5.83)}{=} -\frac{1 - \cos^2(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\
&= -\frac{\sin^2(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = -\frac{\sin(\vartheta)}{r} \quad (5.95)
\end{aligned}$$

Setzen wir (5.93–5.95) in die totale Ableitung (5.88) ein, erhalten wir den Ausdruck:

$$d\vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} dy + \frac{\partial \vartheta}{\partial r} dz = \frac{\cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} dx + \frac{\sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} dy - \frac{\sin(\vartheta)}{r} dz \quad (5.96)$$

**Azimutwinkel  $d\varphi$ :** Dies ist schließlich die analoge Berechnung der totalen Ableitung  $d\varphi$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \left( -\frac{y}{x^2} \right) = -\frac{\textcolor{red}{x}^2}{x^2 + y^2} \frac{y}{\textcolor{red}{x}^2} \stackrel{(5.83)}{=} \\
&= -\frac{r \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)} = \\
&= -\frac{\textcolor{red}{r} \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]} = -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \quad (5.97)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \frac{1}{x} = \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \frac{x}{x^2} = \frac{x}{x^2 + y^2} \stackrel{(5.83)}{=} \\
&= \frac{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)} = \\
&= \frac{\textcolor{red}{r} \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]} = \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \quad (5.98)
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \quad (5.99)$$

Setzen wir die Ergebnisse (5.97–5.99) wieder in (5.88) ein, erhalten wir für  $d\varphi$ :

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial r} dz = -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} dx + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} dy \quad (5.100)$$

**Transformationsmatrix:** Wir können sämtliche partielle Ableitung in einer Transformationsmatrix  $T$  zusammenfassen:

$$T = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) & \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} & -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \\ \sin(\vartheta) \sin(\varphi) & \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} & \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \\ \cos(\vartheta) & -\frac{\sin(\vartheta)}{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.101)$$

Über eine Matrix-Vektor-Multiplikation können wir den Vektor  $(\partial_x, \partial_y, \partial_z)^T$  in einem Schritt berechnen in sphärisch-symmetrische Koordinaten transformieren – die partiellen Ableitungen sind entsprechend der geforderten Form in (5.87). Über die Inverse der Transformationsmatrix  $T$  können ausgehend von den kartesischen Ableitungen auch die partiellen Differentiale in Kugelkoordinaten berechnet werden. Für die Matrix-Vektor-Multiplikation gilt nun in unseren Fall in kompakter Schreibweise:

$$\begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \partial_r \\ \partial_\vartheta \\ \partial_\varphi \end{pmatrix} \quad (5.102)$$

Um die kartesischen, partiellen Ableitungen über die sphärischen Koordinaten  $\{r, \vartheta, \varphi\}$  explizit anzuschreiben, setzen wir die jeweiligen Komponenten aus der Transformationsmatrix (5.101) in (5.102) ein. Es folgen drei Ausdrücke für die kartesischen, partiellen Ableitungen, ausgedrückt in den gewünschten Koordinaten:

$$\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x} = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.103)$$

$$\partial_y \equiv \frac{\partial}{\partial y} = \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.104)$$

$$\partial_z \equiv \frac{\partial}{\partial z} = \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (5.105)$$

### Beispiel: Ableitung von $\hat{L}_x$ , $\hat{L}_y$ und $\hat{L}_z$

Um die einzelnen Komponenten des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{L}}$  in sphärisch-symmetrischen Koordinaten anzuschreiben, verwenden wir die bereits gefundenen Beziehungen der kartesischen partiellen Ableitungen aus (5.103), (5.104) und (5.105). Setzen wir die unter Berücksichtigung der jeweiligen Transformationen in (5.2) ein, erhalten wir die folgenden Relationen.

**x-Komponente:** Nach (5.2) gilt für  $\hat{L}_x = -i\hbar(y\partial_z - z\partial_y)$ . Setzen wir die transformierten Beziehungen für  $y$ ,  $z$ ,  $\partial_y$  und  $\partial_z$  ein erhalten wir:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \stackrel{(5.83)}{=} \\ &= -i\hbar \left( r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial z} - r \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial y} \right) \stackrel{(5.104)(5.105)}{=} \\ &= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \cos(\vartheta) \left( \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\ &= -i\hbar \left[ -\sin(\varphi) \left( \cos^2(\vartheta) + \sin^2(\vartheta) \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\ &= -i\hbar \left[ -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned}$$

**y-Komponente:** Nach (5.2) gilt für  $\hat{L}_y = -i\hbar(z\partial_x - x\partial_z)$ . Setzen wir die transformierten Beziehungen für  $x$ ,  $z$ ,  $\partial_x$  und  $\partial_z$  ein, können wir denn partiellen Differentialoperator in

sphärisch-symmetrischen Koordinaten bestimmen und erhalten somit den Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \stackrel{(5.83)}{=} \\
&= -i\hbar \left( r \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial x} - r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial z} \right) \stackrel{(5.103)(5.105)}{=} \\
&= -i\hbar \left[ r \cos(\vartheta) \left( \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\
&\quad \left. - r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] = \\
&= -i\hbar \left[ \cos(\varphi) \left( \cos^2(\vartheta) + \sin^2(\vartheta) \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\
&= -i\hbar \left[ \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
\end{aligned}$$

**z-Komponente:** Nach (5.2) gilt für wieder  $\hat{L}_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)$ . Setzen wir daher die transformierten Beziehungen für  $x$ ,  $y$ ,  $\partial_x$  und  $\partial_y$  ein, folgt erneut:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \stackrel{(5.83)}{=} \\
&= -i\hbar \left( r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial y} - r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial x} \right) \stackrel{(5.103)(5.104)}{=} \\
&= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\
&\quad \left. - r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\
&= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left( \cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}$$

Mit mehr oder weniger aufwändigen Rechnungen konnten wir die kartesischen Drehimpulskomponenten in Kugelkoordinaten (über die Winkelkoordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$ ) ausdrücken. Der Radius  $r$  spielt tatsächlich keine Rolle! Hier sind die gefundenen Ergebnisse für  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$  noch einmal zusammengefasst. Für die  $x$ -Komponente des Drehimpulses gilt:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.106)$$

In ihrer Form ist die  $y$ -Komponente des Drehimpulses sehr ähnlich zu  $\hat{L}_x$ . Es folgt:

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( -\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.107)$$

Für  $\hat{L}_z$  ergibt sich der einfachste differentielle Ausdruck – die  $z$ -Komponente des Drehimpulses wirkt nur auf den Azimutwinkel. Wir können  $\hat{L}_z$  schreiben als:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.108)$$

**Beispiel: Ableitung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$** 

In der Ableitung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  benutzen wir die bereits gefundenen Beziehungen aus (5.106), (5.107) und (5.108). Im Vergleich zu den vorhergegangenen Rechnungen ist die Herleitung des Betragsoperators des Drehimpulses  $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$  in Kugelkoordinaten etwas aufwändiger, da wir berücksichtigen müssen, dass durch Ableitungsoperatoren die Kettenregel angewandt werden muss. Wir werden aber erkennen, dass sich ein Großteil der erhaltenen Terme kürzt:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{L}}^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \stackrel{(5.106)(5.107)(5.108)}{=} \\
&= -\hbar^2 \left[ \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \left( -\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( -\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[ \sin^2(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \cos^2(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot^2(\vartheta) \sin^2(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \right. \\
&\quad \left. - \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + (1 + \cot^2(\vartheta)) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{\sin(\varphi) \cos(\varphi)}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta \partial \varphi} + \right. \\
&\quad \left. + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right) + \frac{\sin(\varphi) \cos(\varphi)}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \right. \\
&\quad \left. - \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta \partial \varphi} - \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \left( -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos(\varphi) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right) \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin^2(\vartheta) + \cos^2(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\
&= -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]
\end{aligned}$$

Auch der Betrag des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{L}}^2$  lässt sich als Funktion von  $\vartheta$  und  $\varphi$  ausdrücken. Aus der oberen Ableitung erhalten wir das folgende Ergebnis:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.109)$$

Da die einzelnen Komponenten  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$  unabhängig vom Radius waren, ist natürlich auch  $\hat{\mathbf{L}}^2$  unabhängig von  $r$ . Wie wir später genauer zeigen werden, entspricht der letzte Term aus (5.109) quasi dem Quadrat von  $\hat{L}_z$ ; dies ist insofern praktisch, da es uns die Berechnung der folgenden Differentialgleichung erleichtert. Zudem ist die funktionale Form von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  sehr ähnlich dem Laplace-Operator  $\Delta$  in Kugelkoordinaten, was wir für die Herleitung der Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms ausnutzen werden.

**Beispiel: Ableitung von  $\hat{L}_\pm$** 

Die Ableitung von  $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$  in Kugelkoordinaten ist wieder deutlich einfacher. Wir erhalten nur durch einsetzen von (5.106) und (5.107):

$$\begin{aligned}\hat{L}_\pm &= i\hbar \left[ \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \pm i \left( -\cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\ &= i\hbar \left[ (\sin(\varphi) \mp i \cos(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\ &= i\hbar \left[ \mp i (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\ &= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]\end{aligned}$$

Für die Leiteroperatoren  $\hat{L}_+$  und  $\hat{L}_-$  finden wir gesammelt also den folgenden Ausdruck:

$$\hat{L}_\pm = \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (5.110)$$

**Kanonische Vertauschungsrelation** Für den Orts- und Impulsoperator  $\hat{\mathbf{x}}$  und  $\hat{\mathbf{p}}$  haben wir in kartesischen Koordinaten in (3.132) die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar$  kennengelernt. In sphärisch-symmetrischen Kugelkoordinaten können wir nun einen äquivalenten Zusammenhang zwischen dem Azimutwinkel  $\hat{\varphi}$  und der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  beobachten:

$$[\hat{\varphi}, \hat{L}_z] = i\hbar \quad (5.111)$$

Die Beziehung (5.111) kann durch Übergang in die Ortsdarstellung leicht verifiziert werden (wobei man wieder beachten muss, dass die Operatoren auf eine Wellenfunktion wirken, und daher die Kettenregel zu beachten ist):

$$[\hat{\varphi}, \hat{L}_z]\psi = -i\hbar \left[ \varphi, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \psi = -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \varphi} \varphi \right) \psi = -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi - \frac{\partial}{\partial \varphi} (\varphi \psi) \right) \quad (5.112)$$

$$= -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi} - \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi = i\hbar \psi \quad \square \quad (5.113)$$

Der Azimutwinkel  $\varphi$  ist also die komplementäre Größe zur  $z$ -Komponente des Drehimpulses  $\hat{L}_z$ .

**5.3.2 Legendre-Polynome und Kugelflächenfunktionen**

Im vorhergegangenen Kapitel haben wir die Ortsdarstellung der Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  kennengelernt, wobei wir vorerst eine konkrete Darstellung der Eigenfunktionen außen vor gelassen haben. Rekapitulieren zuerst noch unsere zwei grundlegenden Eigenwertgleichungen (5.59) und (5.60) im geforderten Darstellungsraum:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) &\stackrel{(5.109)}{=} -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(5.59)}{=} \\ &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi)\end{aligned} \quad (5.114)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(5.108)}{=} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(5.60)}{=} \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (5.115)$$

Wir erkennen, dass die Eigenwertgleichung (5.115) der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators rein von  $\varphi$  abhängig ist und auch eine klare Trennung zwischen den  $\vartheta$ - und  $\varphi$ -abhängigen Termen

in (5.114) besteht. Es liegt nahe, dass die Eigenwertgleichung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  durch einen Separationsansatz lösbar sein wird. Wir definieren  $Y_l^m = F(\vartheta)\Phi(\varphi)$  und setzen diesen Ansatz direkt in (5.115) ein.  $F(\vartheta)$  kürzt sich, und wir erhalten eine einfache Differentialgleichung für  $\Phi(\varphi)$ :

$$\begin{aligned} -i\hbar \mathbf{F}(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) &= \hbar m \mathbf{F}(\vartheta) \Phi(\varphi) \quad | \cdot \frac{i}{\hbar} \\ \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} &= im\Phi(\varphi) \end{aligned} \quad (5.116)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich mit dem folgenden Ansatz recht einfach lösen:

$$\Phi(\varphi) = C e^{+im\varphi} \quad (5.117)$$

Die Quantenzahl  $m$  bestimmt in dieser einfachen Form also die Phase der Lösungsfunktionen. Betrachten wir nun die Eigenwertgleichung für  $\hat{\mathbf{L}}^2$  in (5.114) genauer. In dieser Gleichung taucht der Ableitungsterm  $\frac{\partial^2}{\partial^2 \varphi}$  auf. Wir wissen aber von (5.108), dass  $\hat{L}_z = -i\hbar \partial_\varphi$  über ebendiese Ableitung verfügt. Quadrieren wir  $\hat{L}_z$  in dieser Darstellung, dann finden wir damit eine Möglichkeit, den Operator  $\hat{L}_z$  in die Eigenwertgleichung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  (5.114) einzuführen:

$$\hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \implies \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = -\frac{\hat{L}_z^2}{\hbar^2} \quad (5.118)$$

Wir können den so gewonnen Ausdruck in (5.114) einsetzen, sowie die  $\vartheta$ -abhängige Differentialgleichung entsprechend umformen:

$$\begin{aligned} 0 &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial^2 \varphi} \right] - \hbar^2 l(l+1) \right\} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(5.118)}{=} \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}_z^2 \right] + l(l+1) \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) \stackrel{(5.115)}{=} \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{\hbar^2 m^2}{\hbar^2} \right] + l(l+1) \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) = \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2(\vartheta)} \right] \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) \end{aligned}$$

Zugegebenermaßen ist dieser Ausdruck etwas unhandlich. Wir führen daher eine Substitution durch, welche uns im weiteren Verlauf das anschreiben der Differentialgleichung und der Lösung deutlich erleichtern wird:

$$u = \cos(\vartheta) \implies \sin(\vartheta) = \sqrt{1-u^2}$$

Was für  $u$  gilt, muss auch für die Differentiale  $du$  gelten. Berücksichtigen wir diese, erhalten wir:

$$\frac{du}{d\vartheta} = -\sin(\vartheta) \implies du = -\sin(\vartheta) d\vartheta$$

Auch die Ableitung nach  $\vartheta$  kann an die neue Variable  $u$  angepasst werden:

$$\frac{d}{d\vartheta} = \frac{du}{d\vartheta} \frac{d}{du} = -\sin(\vartheta) \frac{d}{du}$$

Wenden wir nun die Substitution direkt an, ändert sich die Darstellung der Differentialgleichung aus (5.114) merklich. Sie wird zu einer *Legendre'sche Differentialgleichung*:

$$\begin{aligned} 0 &= \left\{ \frac{1}{1-u^2} \left[ (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \left( (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \right) \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) = \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left[ (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) = \\ &= \left\{ (1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) \end{aligned} \quad (5.119)$$

Wie (5.119) tatsächlich gelöst werden kann, wird im Anhang 10.3 genauer diskutiert werden. Wir nehmen hier die Lösung in Form der *Rodrigues-Formel der Legendre'schen Differentialgleichung* vorweg:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \quad (5.120)$$

Abgesehen von dem mehr oder minder komplizierten Vorfaktor haben wir einen  $\varphi$ -abhängigen Teil, welchen wir Phasenfaktor nennen und bereits aus (5.117) kennen. Der  $\vartheta$ -abhängige Term entspricht den *assozierten Legendre-Polynomen* und ist sowohl von der Bahndrehimpuls- als auch von der magnetischen Quantenzahl  $l$  und  $m$  abhängig. Sind wir an Kugelflächenfunktionen mit bestimmten Quantenzahlen  $l$  und  $m$  interessiert, werten wir entweder (5.120) aus oder schlagen in das Ergebnis in Tabellenwerken nach.

### Vertiefung: Konstruktion der Kugelflächenfunktionen über Leiteroperatoren

Ähnlich wie bei den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators können wir die Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  auch durch das Anwenden von Leiteroperatoren konstruieren. Führen wir dies direkt im Ortsraum durch, stimmen die so entstehenden Funktionen des Multipletts mit (5.120) überein.

Beginnen wir mit der Ortsdarstellung der Leiteroperatoren  $\hat{L}_{\pm}$  des Drehimpulses:

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

Lassen wir  $\hat{L}_{\pm}$  auf einen Zustand am Rande des Multipletts wirken, verschwindet der Ausdruck, da wir, beispielsweise, einen Minimalzustand nicht weiter verringern können. Wirkt also  $\hat{L}_{-}$  auf eine Kugelflächenfunktion mit  $m = -l$ , erhalten wir den trivialen Ausdruck  $\hat{L}_{-} Y_l^{-l} = 0$ . Mit (5.110) und (5.120) folgt:

$$0 = \hbar e^{-i\varphi} \left[ -\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] F(\vartheta) e^{-il\varphi} = \hbar e^{-i(l+1)\varphi} \left[ -\frac{\partial F(\vartheta)}{\partial \vartheta} + l \cot(\vartheta) F(\vartheta) \right]$$

Der Ausdruck in der Klammer muss verschwinden, damit die Gleichung erfüllt sein kann. Um die so entstehende Differentialgleichung zu lösen substituieren wir mit  $u = \sin(\vartheta)$ :

$$\ln(F(\vartheta)) + C = l \int d\vartheta \cot(\vartheta) = l \int du \frac{1}{\cos(\vartheta)} \frac{\cos(\vartheta)}{u} = \ln(u^l)$$

Wir haben so (ohne die Normierung zu berücksichtigen) den minimalen Zustand des Drehimpulsmultipletts  $l$  gefunden! Er entspricht:

$$F(\vartheta) = N \sin^l(\vartheta) \quad (5.121)$$

Um aus (5.121) auch beliebige Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  konstruieren zu können, müssen die Ortsdarstellung einer  $p$ -fachen Anwendung eines Leiteroperators  $\hat{L}_{\pm}$  kennen. Einfaches Anwenden ergibt:

$$\begin{aligned} \hat{L}_{\pm} Y_l^n &= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] F(\vartheta) e^{+in\varphi} = \\ &= \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \left[ \pm \frac{d}{d\vartheta} - n \cot(\vartheta) \right] F(\vartheta) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \frac{1}{\sin(\vartheta)} \left[ \pm \sin(\vartheta) \frac{d}{d\vartheta} - n \cos(\vartheta) \right] F(\vartheta) = \\
&= \pm \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \frac{\sin^{1\pm n}(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \frac{d}{d\vartheta} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] = \\
&= \mp \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \sin^{1\pm n}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)]
\end{aligned}$$

Es kann mit den richtigen Erweiterungen ausgenutzt werden, dass wir den additiven Ausdruck in der eckigen Klammer über die Kettenregel in einen Produktterm umwandeln. Wenden wir  $\hat{L}_{\pm}$  ein zweites Mal an, können wir die additive Darstellung von  $\hat{L}_{\pm}$  ignorieren und direkt mit dem vereinfachten Ausdruck in Produktform starten. Es ist leicht erkennbar, dass allen voran der Grad der Ableitung innerhalb der Funktion ändert, beziehungsweise auch die Potenz der von der Ableitung nicht betroffenen Sinus- und Exponentialfunktion. Wir erhalten den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_{\pm}^2 Y_l^n &= \hat{L}_{\pm} \left\{ \mp \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \sin^{1\pm n}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] \right\} = \\
&= (\mp \hbar)^2 e^{i(n\pm 2)\varphi} \sin^{2\pm n}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} \left\{ \sin^{\mp n+1}(\vartheta) \sin^{1\pm n}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] \right\} = \\
&= (\mp \hbar)^2 e^{i(n\pm 2)\varphi} \sin^{2\pm n}(\vartheta) \frac{d^2}{d \cos(\vartheta)^2} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)]
\end{aligned}$$

Iterativ können wir dieses Ergebnis auch auf eine  $p$ -fachen Wirkung von  $\hat{L}_{\pm}^p$  verallgemeinern:

$$\hat{L}_{\pm}^p Y_l^n = (\mp \hbar)^p e^{i(n\pm p)\varphi} \sin^{p\pm n}(\vartheta) \frac{d^p}{d \cos(\vartheta)^p} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] \quad (5.122)$$

Seien nun  $n = -l$  und  $p = l + m$ , dann erhalten wir – erneut ohne Normierung – die Kugelflächenfunktion  $Y_l^m$ :

$$\begin{aligned}
Y_l^m &\propto \left( \frac{\hat{L}_{+}}{\hbar} \right)^{l+m} Y_l^{-l} = (-1)^{l+m} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos(\vartheta)^{l+m}} [\sin^l(\vartheta) F(\vartheta)] \stackrel{(5.121)}{=} \\
&= (-1)^{l+m} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos(\vartheta)^{l+m}} \sin^{2l}(\vartheta)
\end{aligned}$$

### 5.3.3 Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen

Wir lassen nun den Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$  auf den Eigenzustand der relevanten Drehimpulsoperatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  wirken, um die entsprechenden Symmetrieeigenschaften zu untersuchen. Allgemein gilt für einen Zustand im Ortsraum:

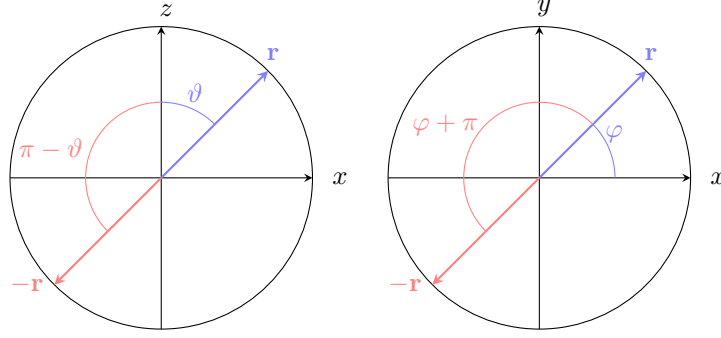
$$\hat{\Pi} |\mathbf{r}\rangle = -|\mathbf{r}\rangle$$

In Kugelkoordinaten müssen wir berücksichtigen, dass der Radius unter einer Spiegelung gleich bleibt ( $r \rightarrow r$ ), da dieser ja nicht negativ werden kann. Die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  werden sich jedoch ändern. Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

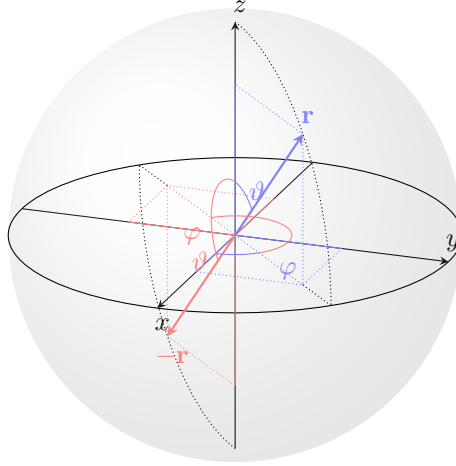
$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \text{und} \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi \quad (5.123)$$

Warum (5.123) gültig ist, lässt sich leicht in den Abbildungen 26 und 27 erkennen. Welche Auswirkungen hat  $\hat{\Pi}$  aber auf die explizite Ortsdarstellung der Eigenfunktion? Betrachten wir die Rodrigues-Formel der Legendre-Differentialgleichung – unsere gewählte Darstellung der Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  in (5.120) – und setzen die Beziehungen aus (5.123) ein.





**Abb. 26:** Paritätstransformation in Kugelkoordinaten: Es wird nur die zweidimensionale Projektion der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  betrachtet.



**Abb. 27:** Eine dreidimensionale Darstellung der Paritätstransformation eines Ortsvektors: Während  $r$  gleich bleibt, ändern sich nur die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ .

Es folgt für den Polarwinkel  $\vartheta$ :

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta : \begin{cases} \cos(\vartheta) \rightarrow -\cos(\vartheta) \\ \sin(\vartheta) \rightarrow \sin(\vartheta) \end{cases}$$

Der Azimutwinkel tritt nur im Phasenfaktor der Kugelflächenfunktionen auf und verhält sich unter der Symmetrietransformation in der folgenden Art und Weise:

$$\varphi \rightarrow \pi + \varphi \implies e^{+im\varphi} \rightarrow e^{+im\varphi} e^{+im\pi} = (-1)^m e^{+im\varphi}$$

Verwenden wir diese drei Relationen in (5.120) erhalten wir (wobei wir nur die relevanten Terme explizit anschreiben werden):

$$\begin{aligned} Y_l^m(\vartheta, \varphi) &= N e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \rightarrow \\ &\rightarrow N (-1)^m e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) (-1)^{m+l} \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) = \\ &= (-1)^l N e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \end{aligned}$$

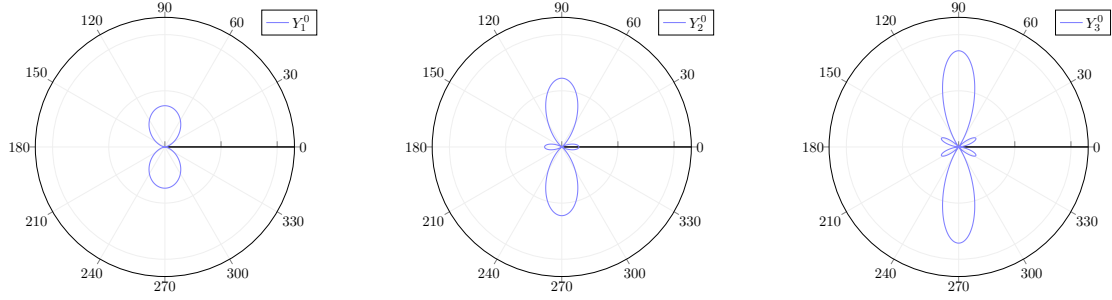
In verkürzter Form können wir demnach die Wirkung des Paritätsoperators auf die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  schreiben als:

$$\hat{\Pi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (5.124)$$

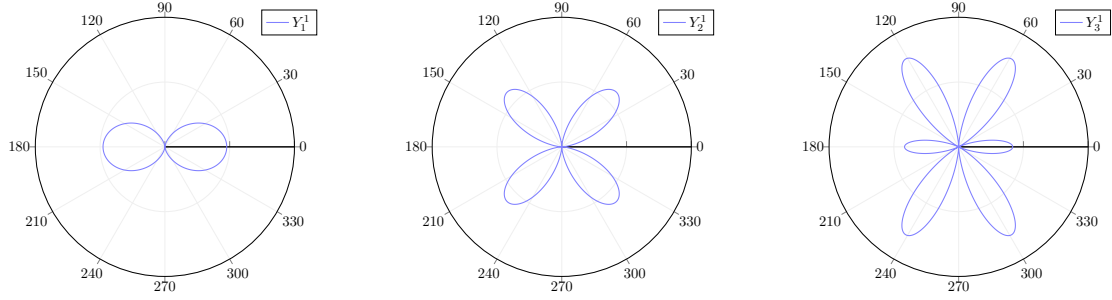
Eine Paritätstransformation, also eine Spiegelung um den Ursprung des verwendeten sphärisch-symmetrischen Koordinatensystems, ist also nur abhängig vom Eigenwert  $l$  und wird nicht beeinflusst von der magnetischen Quantenzahl  $m$ .

### 5.3.4 Darstellungen der Kugelflächenfunktionen

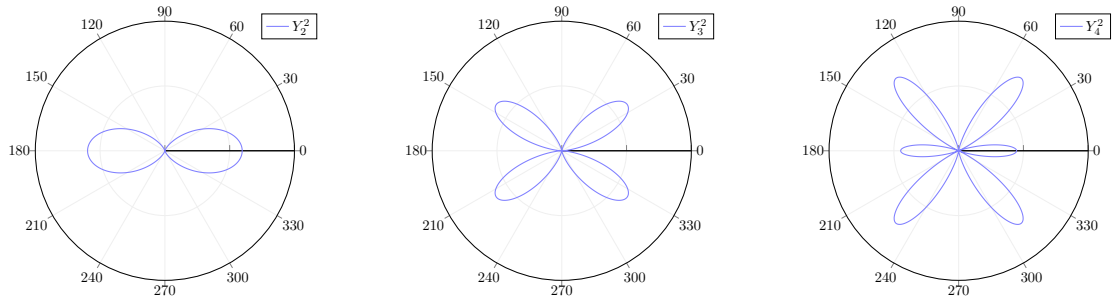
Im Folgenden seien einige Kugelflächenfunktionen in der zweidimensionalen Polardarstellung beziehungsweise in drei Dimensionen abgebildet. In beiden Fällen wurde  $Y_0^0(\vartheta, \varphi)$  weggelassen, da diese einfach durch einen Kreis, beziehungsweise eine Kugel dargestellt werden kann.



**Abb. 28:** Polardarstellungen von  $Y_l^0(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .



**Abb. 29:** Polardarstellungen von  $Y_l^1(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .



**Abb. 30:** Polardarstellungen von  $Y_l^2(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 2, 3, 4$ .

Beispielsweise können wir anhand dieser Darstellung erkennen, dass mit größerer Differenz  $\Delta_{lm} = l - m$  die Zahl der Nulldurchgänge zunimmt. In drei Dimensionen werden die gleichen Kugelflächenfunktionen in Abbildung 31-33 dargestellt.

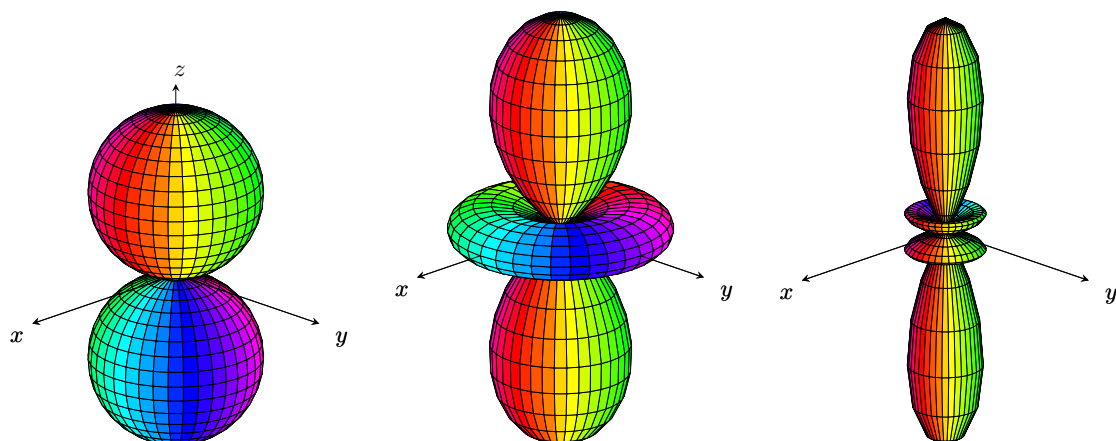


Abb. 31: Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^0(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .

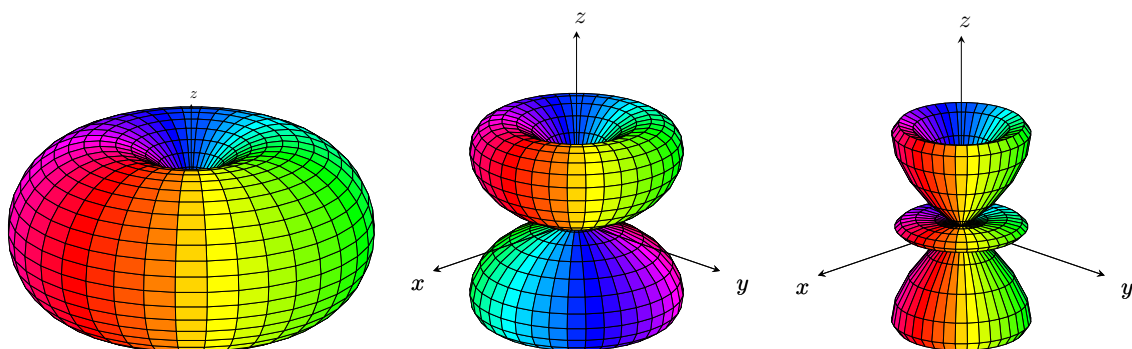


Abb. 32: Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^1(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .

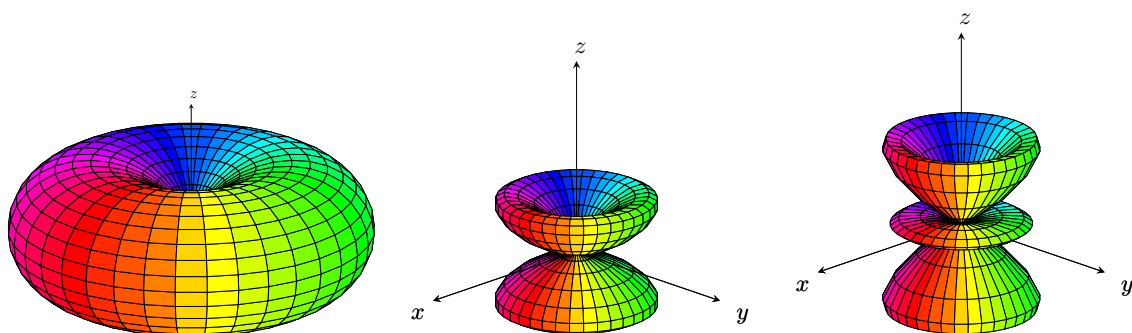


Abb. 33: Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^2(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 2, 3, 4$ .

## 6 Wasserstoffatom

### Motivation: Das Wasserstoffatom

Die gute Übereinstimmung zwischen experimentell gemessener und mittels Quantenmechanik berechneter Spektrallinien im Absorptions- und Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms war einer der größten Erfolge der Quantentheorie ab 1925. Neben der Erklärung der Serien in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, liefert die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom auch die geometrische Form der Elektronenorbitale. Dadurch konnte das Schalenmodell der Elektronen entwickelt werden und man begann den Aufbau des Periodensystems der Elemente ohne weitere Postulate zu verstehen. Außerdem war es damit möglich chemische Bindungen, welche bei der Bildung von Molekülen und Festkörpern eine zentrale Rolle spielen, zu erklären.

Das Wasserstoffatom spielte auch bei der Erweiterung der Quantentheorie zur relativistischen Quantenmechanik durch PAUL DIRAC und der Quantenelektrodynamik durch HANS BETHE und EDWIN SALPETER eine zentrale Rolle.

### 6.1 Schrödingergleichung als Zwei-Körper-Problem

Das Wasserstoffatom setzt sich zusammen aus einem positiv geladenen Proton und einem negativ geladenen Elektron. Das Proton bildet den Kern des Atoms (den „Nukleus“). Um das gesamte System „Wasserstoffatom“ sinnvoll zu beschreiben, müssen wir in unserem Hamiltonoperator sowohl das Elektron, als auch den Nukleus berücksichtigen. Wir haben es somit mit einem 6-dimensionalen Zweikörperproblem und einer Verkomplizierung der Schrödingergleichung (2.10) zu tun:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_N^2}{2m_N} + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|) \quad (6.1)$$

Während sich die kinetischen Terme in  $\hat{H}$  leicht trennen lassen, stellt der Potentialterm, welcher explizit von  $\mathbf{r}_e$  und  $\mathbf{r}_N$  abhängt, ein Problem dar. Wir werden im Folgenden unser Koordinatensystem so transformieren, dass wir eine Entkopplung des 6-dimensionalen Problems in zwei voneinander separierbare dreidimensionale Probleme erreichen.

#### 6.1.1 Transformation ins Schwerpunktsystem

Wir befinden uns vorerst im Laborsystem. Elektron und Nukleus lassen sich (zumindest in der Denkweise der klassischen Physik) mit den Orts- und Impulskoordinaten  $\mathbf{r}_e$  und  $\mathbf{r}_N$  sowie  $\mathbf{p}_e$  und  $\mathbf{p}_N$  beschreiben. Ziel ist es, in das Schwerpunktsystem mit den Relativkoordinaten  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$  sowie den Schwerpunktskoordinaten  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{P}$  überzugehen. Dies wird den Vorteil haben, dass wir den relativen Abstand  $\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N$  von Elektron und Proton in unseren neuen Koordinaten sehr einfach ausdrücken können.

Mit der Masse des Elektrons  $m_e = 9.109\,383 \times 10^{-31}$  kg und der Masse des Nukleus (also der Protonenmasse)  $m_N = 1.672\,621 \times 10^{-27}$  kg können wir die Gesamtmasse trivial ausdrücken als:

$$M = m_N + m_e \approx m_N \quad (6.2)$$

Da der Nukleus um ungefähr das 1000-fache schwerer ist als das Elektron, wird  $M$  praktisch nur durch das Proton dominiert. Für das Schwerpunktsystem ist nun aber die reduzierte Masse  $\mu$  relevant, welche ein Produkt des Kräftegleichgewichts zwischen Elektron und Proton ist:

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_N + m_e} = \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \right)^{-1} \approx m_e \quad (6.3)$$

Für die Schwerpunktkoordinate  $\mathbf{R}$  gilt der folgende Ausdruck, wobei durch die deutlich größere Masse  $m_N$   $\mathbf{R}$  sehr nah am Nukleus liegt:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e}{m_N + m_e} + \frac{m_N \mathbf{r}_N}{m_N + m_e} \approx \frac{m_N}{M} \mathbf{r}_N \quad (6.4)$$

Den Ausdruck für die relative Koordinate  $\mathbf{r}$  kennen wir bereits, er entspricht der Differenz beider Komponenten:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N \quad (6.5)$$

Daher reduziert sich der Potentialterm nach der Transformation auf  $V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|) \rightarrow V(|\mathbf{r}|)$  und wir erreichen eine Variablentrennung. Wir erhalten durch Ableiten der Ortskoordinate nach der Zeit auch die Geschwindigkeit und somit den Impuls. Für den Gesamtimpuls gilt:

$$\mathbf{P} = M \frac{d\mathbf{R}}{dt} = M \left( \frac{m_e \mathbf{v}_e}{m_N + m_e} + \frac{m_N \mathbf{v}_N}{m_N + m_e} \right) = m_e \mathbf{v}_e + m_N \mathbf{v}_N = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_N \quad (6.6)$$

Die Relativbewegung wird bestimmt durch die relative Masse  $\mu$  und ergibt daher:

$$\mathbf{p} = \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mu (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_N) = \frac{m_N \mathbf{p}_e}{m_N + m_e} - \frac{m_e \mathbf{p}_N}{m_N + m_e} \quad (6.7)$$

Im Schwerpunktsystem gilt zudem für den Betrag der einzelnen Impulskomponenten der Zusammenhang:  $|\mathbf{p}_e| = |\mathbf{p}_N|$ . Über das Korrespondenzprinzip können wir zudem den Relativimpuls  $\mathbf{p}$  und den Schwerpunktimпульs  $\mathbf{P}$  mit den entsprechenden Operatoren  $\hat{\mathbf{p}}$  und  $\hat{\mathbf{P}}$  assoziieren!

### Beispiel: Transformation ins Schwerpunktsystem

Wir haben mit (6.4) und (6.5) sowie (6.6) und (6.7) sämtliche relevanten Ausdrücke für die Transformation gefunden. Während wir den Potentialterm  $V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|) \rightarrow V(|\mathbf{r}|)$  bereits in den neuen Koordinaten anschreiben können, müssen wir für die beiden kinetischen Terme die Impulsoperatoren umschreiben. Wir werden dies zuerst explizit in der Ortsdarstellung durchführen, in welcher  $\hat{p}_i = -i\hbar \nabla_i$  ist, und anschließend in einer abstrakten Operator-schreibweise.

Beginnen wir damit, die Laplaceoperatoren  $\Delta_e$  und  $\Delta_N$  in Schwerpunktkoordinaten auszudrücken. Wir verwenden dabei einen zu (5.87) ähnlichen Ausdruck, wobei die Kettenregel angewendet wurde:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_{e,i}} &= \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial r_{e,i}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial r_{e,i}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \stackrel{(6.5,6.4)}{=} \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \frac{\partial}{\partial r_{N,i}} &= \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial r_{N,i}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial r_{N,i}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \stackrel{(6.5,6.4)}{=} \frac{m_N}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned}$$

Über Quadrieren der oberen beiden Ausdrücke erhalten wir die einzelnen Komponenten der Laplaceoperatoren  $\Delta_e = \partial_{x_e}^2 + \partial_{y_e}^2 + \partial_{z_e}^2$  und  $\Delta_N = \partial_{x_N}^2 + \partial_{y_N}^2 + \partial_{z_N}^2$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_{e,i}^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial R_i} \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{N,i}^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} - \frac{2m_N}{M} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial R_i} \end{aligned}$$

Über den Satz von Schwarz wissen wir, dass die Reihenfolge der Ableitungen vertauscht werden kann und sich somit die oberen beiden Ausdrücke so vereinfachen.

Ersetzen wir nach der Einstein'schen Summenkonvention die Indizes  $i$  mit  $\{x, y, z\}$  und gehen in drei Dimensionen über, ergeben sich Ausdrücke, welche von den entsprechenden

Laplace-Operatoren  $\Delta_r$  und  $\Delta_R$  abhängig sind:

$$\begin{aligned}\Delta_e &= \Delta_r + \frac{m_e^2}{M^2} \Delta_R + \frac{2m_e}{M} \nabla_r \nabla_R \\ \Delta_N &= \Delta_r + \frac{m_N^2}{M^2} \Delta_R - \frac{2m_N}{M} \nabla_r \nabla_R\end{aligned}\quad (6.8)$$

Setzen wir diese in unseren Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ein, der jetzt unabhängig vom Relativpotential dargestellt ist, erhalten wir den folgenden, einfachen Ausdruck in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned}\hat{H}(V=0) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \stackrel{(6.8)}{=} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} \Delta_r + \frac{m_e}{M^2} \Delta_R + \frac{2}{M} \nabla_r \nabla_R + \frac{1}{m_N} \Delta_r + \frac{m_N}{M^2} \Delta_R - \frac{2}{M} \nabla_r \nabla_R \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \right) \Delta_r + \frac{m_e + m_N}{M^2} \Delta_R \right] \stackrel{(6.2,6.3)}{=} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R\end{aligned}\quad (6.9)$$

Dies entspricht somit in Operatorschreibweise der folgenden Relation mit  $\hat{\mathbf{p}}$  und  $\hat{\mathbf{P}}$ :

$$\hat{H}(V=0) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \quad (6.10)$$

Mit (6.7) und (6.6) können wir (6.10) auch direkt über die jeweiligen Operatoren ableiten. Wir schreiben zuerst  $\hat{\mathbf{p}}_e$  und  $\hat{\mathbf{p}}_N$  so um, dass sie von  $\hat{\mathbf{p}}$  und  $\hat{\mathbf{P}}$  abhängig sind:

$$\begin{aligned}(m_e + m_N) \hat{\mathbf{p}}_e &= m_e \hat{\mathbf{P}} + M \hat{\mathbf{p}} \implies \hat{\mathbf{p}}_e = \frac{m_e}{M} \hat{\mathbf{P}} + \hat{\mathbf{p}} \\ (m_e + m_N) \hat{\mathbf{p}}_N &= m_N \hat{\mathbf{P}} - M \hat{\mathbf{p}} \implies \hat{\mathbf{p}}_N = \frac{m_N}{M} \hat{\mathbf{P}} - \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}$$

Quadrieren wir die oberen Ausdrücke, erhalten wir die kinetischen Terme des Hamiltonoperators (6.1). Der Schwerpunktimpulsooperator  $\hat{\mathbf{P}}$  und der Relativimpulsooperator  $\hat{\mathbf{p}}$  kommutieren zudem, da sie in voneinander distinkten Räumen ( $\{|\mathbf{R}\rangle\}$  und  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ ) wirken.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}_e^2 &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{m_e^2}{M^2} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{2m_e}{M} \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\mathbf{p}}_N^2 &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{m_N^2}{M^2} \hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{2m_N}{M} \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}\quad (6.11)$$

(6.11) entspricht (6.8), die Berechnung von  $\hat{H}$  ist analog zu (6.9).

Wir erhalten einen neuen Hamiltonoperator, dessen einzelne Terme jeweils von einer einzelnen (Schwerpunkts-)Koordinate abhängig sind:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \quad (6.12)$$

Ohne vorerst genauer auf die Form des Potentials  $V(|\mathbf{r}|)$  einzugehen, können wir die stationäre Schrödingergleichung angeben als:

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6.13)$$

$E$  repräsentiert die Eigenenergien des Gesamtsystems. (6.13) entspricht immer noch einer Differentialgleichung in 6 Dimensionen. Wir konnten das Problem in seiner Komplexität im Vergleich zum Laborsystem also auf den ersten Blick scheinbar nicht verbessern. Bei einer genaueren Betrachtung zeigt sich jedoch: Es ist nun eine Separation der Variablen möglich!

**Separation der Variablen** Der Potentialterm  $V(|\mathbf{r}|)$  und einer der beiden kinetischen Terme hängen jetzt nur von den Relativkoordinaten ab, während der zweite kinetische Term von den Schwerpunktsanteil  $\hat{\mathbf{R}}$  bestimmt wird. Über einen Separationsansatz können wir Relativ- und Schwerpunktskoordinaten voneinander trennen:  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R})$ . Setzen wir das in (6.13) ein, können wir anschreiben:

$$\begin{aligned} E\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= \left( \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{1}{2M}\hat{\mathbf{P}}^2 [\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R})] + \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 [\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R})] + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Da aber  $\hat{\mathbf{P}}^2$  nur auf  $\Psi(\mathbf{R})$  wirkt, und  $\hat{\mathbf{p}}^2$  nur auf  $\Psi(\mathbf{r})$ , lässt sich im ersten Term  $\phi(\mathbf{r})$  und im zweiten Term  $\Psi(\mathbf{R})$  vor den Operator ziehen:

$$\begin{aligned} \frac{\phi(\mathbf{r})}{2M}\hat{\mathbf{P}}^2\Psi(\mathbf{R}) + \frac{\Psi(\mathbf{R})}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= E\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) \implies \\ \frac{\Psi(\mathbf{R})}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= E\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) - \frac{\phi(\mathbf{r})}{2M}\hat{\mathbf{P}}^2\Psi(\mathbf{R}) \quad | \div \Psi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}) \\ \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r}) \right) &= \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E\Psi(\mathbf{R}) - \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}\Psi(\mathbf{R}) \right) \implies \\ \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E - \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \right) \Psi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Beide Seiten der Differentialgleichung (6.14) hängen nunmehr jeweils nur von einer Variable ab und müssen somit beide eine Konstante  $\varepsilon$  ergeben, damit die Gleichung erfüllt sein kann. Wir betrachten zunächst die rechte Seite von Differentialgleichung (6.14), und ersetzen (wegen  $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla_R$ ) den Operator  $\hat{\mathbf{P}}^2$  durch  $-\hbar^2\Delta_R$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \right) \Psi(\mathbf{R}) &= \varepsilon \quad | \cdot \Psi(\mathbf{R}) \\ \left( E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R \right) \Psi(\mathbf{R}) &= \varepsilon\Psi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die Relation (6.15) beschreibt die Bewegung des Masseschwerpunktes des Atoms. Da die Gleichung nicht vom Potential abhängt, kann sie einfach durch eine ebene Welle gelöst werden:

$$\Psi(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (6.16)$$

Wir setzen wir diese Lösung in (6.15) ein, und berücksichtigen, dass  $\Delta_R\Psi(\mathbf{R}) = \Delta_R e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = \mathbf{k}^2\Psi(\mathbf{R})$ . Damit erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Gesamtenergie  $E$ :

$$\left( E - \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M} \right) \Psi(\mathbf{R}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{R}) \implies E = \varepsilon + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M}$$

Die Gesamtenergie  $E$  setzt sich also (erwartungsgemäß) zusammen aus der kinetischen Energie des Schwerpunktes  $\hbar^2\mathbf{k}^2/2M$  und  $\varepsilon$ . Letzteres entspricht der relativen kinetischen Energie zwischen dem Elektron und dem Atomkern – also der Wechselwirkungsenergie. Wir haben somit das 6-dimensionale Problem durch Abspalten der Schwerpunktskoordinaten auf ein dreidimensionales reduziert.

### 6.1.2 Separationsansatz in sphärischen Koordinaten

Wir wenden uns nun der eigentlich interessanten Wellenfunktion  $\phi(\mathbf{r})$  und der zugehörigen Eigenenergie  $\varepsilon$  zu. Dazu betrachten wir nun den linken Teil von Gleichung (6.14), der ja wegen des Separationsansatzes ebenso der konstanten Energie  $\varepsilon$  entsprechen muss:

$$\frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \quad | \cdot \phi(\mathbf{r})$$

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (6.17)$$

Wir lösen die Schrödingergleichung aus (6.17) nun im Ortsraum der Relativkoordinaten, und ersetzen daher (wegen  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_r$ ) den Operator  $\hat{\mathbf{p}}^2$  durch  $-\hbar^2\Delta_r$ :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (6.18)$$

Das Potential ist nur abhängig vom Betrag der Koordinate  $|\mathbf{r}| \equiv r$ , weshalb sich eine Transformation in Kugelkoordinaten anbietet. In diesem Fall sind die winkelabhängigen Anteile unabhängig vom Potential und können separat gelöst werden. Für die Transformation muss allerdings der Laplace-Operator  $\Delta_r$  in sphärische Koordinaten transformiert werden.

Für  $\Delta_r$  in Kugelkoordinaten folgt ein mehr oder minder komplexer Ausdruck, welchen wir allerdings mit unseren Kenntnissen über die Ortsdarstellung des Drehimpulses vereinfachen können:

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \stackrel{(5.109)}{=} \\ = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \quad (6.19)$$

Der erste Term des Operators wirkt nur auf die Radialkomponente  $r$ , während der zweite Term, wie in (5.109) gezeigt, über  $\hat{\mathbf{L}}^2$  nur die Winkelanteile  $\vartheta$  und  $\varphi$  betrifft. Diese Trennung kann übrigens auch über das Quadrat des klassischen Drehimpulses  $\mathbf{L}$  motiviert werden:

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = (rp \sin(\alpha))^2 = r^2 p^2 (1 - \cos^2(\alpha)) = r^2 p^2 - (rp \cos(\alpha))^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2$$

Dies kann man umformen zu  $r^2 p^2 = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2 + \mathbf{L}^2$  und schließlich durch den Radius  $r$  dividieren:

$$p^2 = \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2}{r^2} + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 \quad (6.20)$$

Damit haben wir einen zum kinetischen Term  $\hat{\mathbf{p}}^2/2\mu$  in (6.18) korrespondierenden Ausdruck erhalten. Während der erste Term des Impulsquadrats den Impulsvektor  $\mathbf{p}$  in Richtung  $\mathbf{r}$  projiziert – und somit nur radiale Anteile berücksichtigt – entspricht der zweite Term wegen  $\mathbf{L}^2 = \mathbf{L}^2(\vartheta, \varphi)$  den Winkelanteilen. Ohne das Potential genauer zu benennen, können wir die Schrödingergleichung in sphärischen Koordinaten durch Einsetzen von (6.19) in (6.18) erneut anschreiben als:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (6.21)$$

Wieder können wir einen Separationsansatz durchführen, um die Radialwellenfunktionen vom winkelabhängigen Teil abzutrennen:

$$\phi(\mathbf{r}) = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (6.22)$$



Der Winkelanteil wird vollständig durch den Betragsoperators des Drehimpulses  $\hat{\mathbf{L}}^2$  beschrieben; wir kennen bereits dessen Eigenfunktion in der Ortsdarstellung, nämlich die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ . Auch die Wirkung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  auf die  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  ist aus (5.114) bekannt und wir können dahingehend somit vereinfachend schreiben:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \varepsilon R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (6.23)$$

Die Kugelflächenfunktionen können auf beiden Seiten gekürzt werden, und wir erhalten damit die Differentialgleichung für den Radialanteil der sphärischen Schrödingergleichung. Erst hier wird es notwendig, die konkrete Form des Potentials zu berücksichtigen. Durch die elektrostatische Anziehungskräfte zwischen Elektron und Proton handelt es sich bei  $V(r)$  um das Coulomb-Potential (man beachte die Vorfaktoren, abhängig von verwendeten Einheiten kann hier auch ein  $1/4\pi\epsilon_0$  auftreten):

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (6.24)$$

$Z$  ist die Ladungszahl des Nukleus in Einheiten der Elementarladung  $e = 1.602\,176 \times 10^{-19}$  C. Im Falle des Wasserstoffatom ist  $Z = 1$ . Wir behalten im Folgenden ein allgemeines  $Z$  bei, um auch wasserstoffähnliche Atome (also Atome und Ionen mit nur einem Elektron) beschreiben zu können.

### 6.1.3 Effektives Potential und Form der Wellenfunktion

Setzen wir das Coulombpotential (6.24) in (6.23) ein, erhalten wir die folgende Gleichung für den Radialanteil  $R(r)$  der Wellenfunktion:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] R(r) = \varepsilon R(r) \quad (6.25)$$

In (6.25) nennen wir die Summe des Drehimpulsanteils und des Coulombpotential *effektives Potential*; es entspricht der folgenden Form:

$$V_{\text{eff}}(r) = \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\text{Coulombpotential}} \quad (6.26)$$

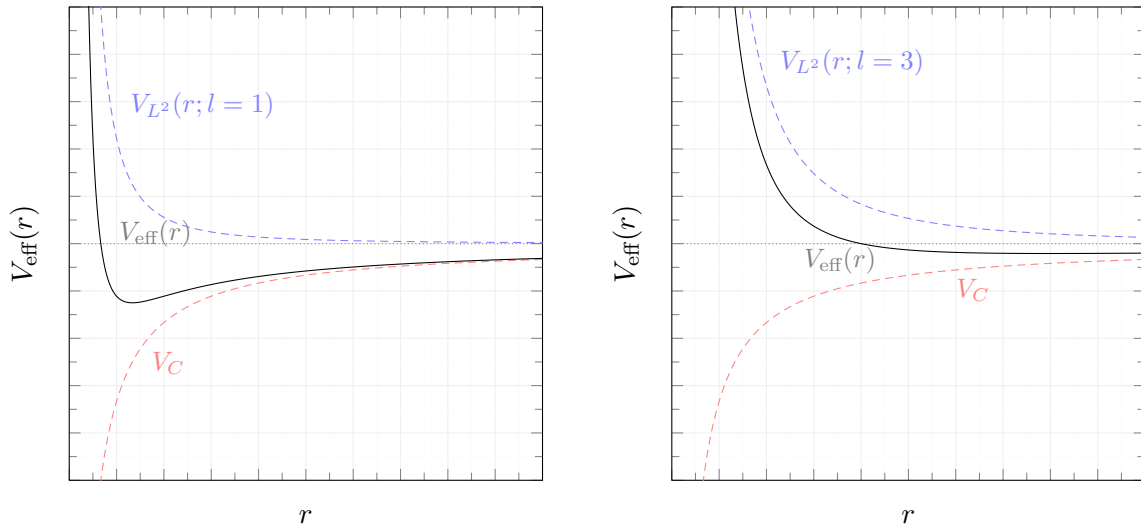
Beide Terme liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung. Bei kleinen Abständen dominiert das mit dem Drehimpuls zusammenhängende, abstoßende Zentrifugalpotential, bei großen Abständen dominiert eher das anziehende Coulombpotential. Das führt in den Fällen  $l > 0$  dazu, dass die Elektronen kaum in der Nähe des Kerns zu finden sein werden, da die durch den Drehimpuls induzierte Energie bei geringsten Abständen stärker zunimmt als die elektrostatische Anziehungskraft. In Abbildung 34 wird genau dieser Sachverhalt ersichtlich: Je größer die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  wird, desto größer wird auch der Einfluss des Drehimpulses und desto weiter entfernt vom Kern wird das Elektron zu finden sein.

Bevor wir die Schrödingergleichung des Zentralpotentials lösen werden, können wir anhand der Form des Potentials Aussagen über die Eigenschaften der Wellenfunktion treffen. Im Falle von  $l = 0$  ist der Potentialterm  $V(r)$  durchwegs negativ und erlaubt somit gebundene Zustände; ist  $\varepsilon < 0$  kommt es zu einem Bindungszustand während ein Elektron mit  $\varepsilon > 0$  am rein elektrostatischen Potential gestreut wird.

Nehmen wir  $l > 0$  an, ist es einer Elektronen-Wellenfunktion klassisch verboten, in den positiv divergierenden Bereich des effektiven Potentials einzudringen – durch die Tunneleigenschaften

der Wellenfunktionen werden wir allerdings auch bei kleinen Abständen  $r$  Elektronen mit  $l > 0$  finden. Allgemein werden wir uns in diesem Kapitel nur mit Elektronen mit negativer Eigenenergie  $\varepsilon < 0$  beschäftigen, welche für alle  $l$  einen gebundenen Zustand aufweisen.

$V(r)$  ist zudem rotationssymmetrisch. Das heißt, das Zentralpotential hat, unabhängig von den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$ , immer den gleichen Wert. Es gilt daher  $[\hat{\Pi}, V(r)] = 0$  und in nächster Konsequenz  $[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0$ . Paritäts- und Hamiltonoperator sind somit kompatibel und haben dieselben Eigenfunktionen. Die Wellenfunktion  $\phi(\mathbf{r})$  wird also auch bei Punktspiegelungen (bis auf ein Vorzeichen) invariant bleiben. Für die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  haben das Verhalten unter jener Symmetrietransformation bereits in (5.123) gezeigt: Das Anwenden von  $\hat{\Pi}$  führt zu einem zusätzlichem  $(-1)^l$ -Term.



**Abb. 34:** Effektives Potential für die Fälle  $l = 1$  und  $l = 3$ : In gestrichelten Linien sind die reinen Anteile des Coulombpotentials  $V_C$  und des Drehimpulsanteils  $V_{L^2}$  zu erkennen.

Für gebundene Zustände greift auch wieder die Knotenregel: Wir werden eine Quantenzahl finden, welche mit der Anzahl der „Knoten“ der Wellenfunktion korrespondiert und somit die Anordnung von  $\phi(\mathbf{r})$  in einer energetische Hierarchie ermöglicht.

## 6.2 Lösung für Radialwellenfunktionen

Diskutieren wir nun, wie die Differentialgleichung der Radialwellenfunktion  $R(r)$  gelöst werden kann. Wir bringen dazu zunächst die rechte Seite von Gleichung (6.25) nach links. Wenn wir dabei berücksichtigen, dass wir um gebundene Zustände zu ermöglichen von  $\varepsilon < 0$  ausgehen (wir verwenden  $\varepsilon = -|\varepsilon|$ ), können wir dies anschreiben als:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} + |\varepsilon| \right] R(r) = 0 \quad (6.27)$$

Der erste Ableitungsterm nach dem Radius  $r$  kann, wie mit der Produktregel folgt, umgeschrieben werden:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left( 2r \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) = \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)$$

Eingesetzt in (6.27) können wir die Radialwellengleichung mit Umformungen und den Substitutionen aus (6.29) und (6.30) damit weiter vereinfachen:

$$0 = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} + |\varepsilon| \right] R(r) = \left| \cdot \frac{-2\mu}{\hbar^2} \right.$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} \frac{\mu e^2}{\hbar^2} - \frac{2\mu|\varepsilon|}{\hbar^2} \right) R(r) \stackrel{(6.29,6.30)}{=} \\
&= \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) R(r)
\end{aligned} \tag{6.28}$$

Die neue Konstante  $a_0$  wird (in Planck-Einheiten) als *Bohr'scher Radius* bezeichnet. Sie repräsentiert den Radius des Wasserstoffatoms im niedrigsten Energiezustand. Wir sollten uns allerdings in Erinnerung rufen, dass wir hier mit der reduzierten Masse  $\mu$  rechnen und  $a_0$  eigentlich über die Elektronenmasse  $m_e$  definiert ist. Der Unterschied beträgt allerdings nur 0.1%. Der Bohr'sche Radius  $a_0$  ist definiert als:

$$a_0 = \frac{m_e e^2}{\hbar^2} \approx 0.529 \text{ \AA} \tag{6.29}$$

Die Energie  $\varepsilon$  und die Wellenzahl  $k$  hängen wie folgt zusammen:

$$|\varepsilon| = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \iff k^2 = \frac{2\mu|\varepsilon|}{\hbar^2} \tag{6.30}$$

**Erste Modifizierung der Radialwellenfunktion** Ohne die explizite Form der Radialwellenfunktionen zu kennen, wissen wir, dass sie im Bereich  $r \in [0, \infty)$  normiert sein muss. Beim Normierungsintegral dürfen wir nicht vergessen, dass wir in Kugelkoordinaten arbeiten und daher bei der Integration die Funktionaldeterminante mitberücksichtigen müssen. Es gilt daher::

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 = \int_0^\infty dr |rR(r)|^2 = \int_0^\infty dr |u(r)|^2 \quad \text{mit} \quad u(r) \stackrel{\text{def}}{=} rR(r) \tag{6.31}$$

Durch das Miteinbeziehen der Funktionaldeterminante und der Definition einer neuen Funktion  $u(r) = rR(r)$  können wir die Radialwellenfunktion  $R(r)$  als eine Art Kugelwelle interpretieren:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \tag{6.32}$$

Als Nebenrechnung müssen wir nun allerdings die erste und zweite Ableitung von  $R(r) \equiv u/r$  explizit auswerten:

$$\frac{\partial}{\partial r} R(r) = \frac{\partial}{\partial r} \frac{u}{r} = \frac{u'r - u}{r^2} = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \tag{6.33}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{u}{r} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u'r - u}{r^2} \right) = \frac{(u'r - u)' r^2 - (u'r - u) 2r}{r^4} \\
&= \frac{(u''r + u' - u') r^2 - 2r^2 u' - 2ru}{r^4} = \frac{u''}{r} - 2 \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3}
\end{aligned} \tag{6.34}$$

Durch Einsetzen von (6.32), (6.33) und (6.34) in die Radialwellengleichung (6.28) erhält man:

$$\begin{aligned}
0 &= \left[ \frac{2}{r} \left( \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \right) + \frac{u''}{r} - 2 \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3} \right] + \left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) \frac{u}{r} = \\
&= \frac{1}{r} u'' + \frac{1}{r} \left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u = \quad | \cdot r \\
&= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u(r)
\end{aligned} \tag{6.35}$$

Diese Gleichung hat die Form einer Einteilchen-Schrödingergleichung mit dem effektive Potential als Potentialterm. Allerdings wird in dieser Gleichung nicht nach den kartesischen Koordinaten abgeleitet, sondern nach dem Radius. Um physikalische Lösungen zu erhalten, führen wir für  $u(r)$  die folgenden zwei Dirichlet-Randbedingungen ein:

$$u(r \rightarrow \infty) \longrightarrow 0 \quad \text{und} \quad u(r \rightarrow 0) \longrightarrow 0 \tag{6.36}$$

Die erste Randbedingung ist notwendig, damit die Radialwellenfunktion normierbar ist. Die zweite Randbedingung muss erfüllt sein, da ansonsten bei  $r = 0$  die Radialwellenfunktion  $R(r) = u(r)/r$  divergieren würde.

**Zweite Modifizierung der Radialwellenfunktion** Wir haben die initiale Differentialgleichung nunmehr so transformiert, dass sie die folgende Form aufweist:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u(r) = 0$$

Auch für  $u(r)$  kann erneut ein Ansatz gefunden werden, welcher die Differentialgleichung modifiziert und uns einer Lösung näher bringt:

$$u(r) = e^{-kr} y(r) \quad (6.37)$$

Welche Form  $y(r) \equiv y$  hat, soll erst in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Setzen wir vorerst den Ansatz (6.37) in die obere Differentialgleichung ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) y e^{-kr} = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} (y e^{-kr}) - \frac{l(l+1)}{r^2} y e^{-kr} + \frac{2Z}{a_0 r} y e^{-kr} - k^2 y e^{-kr} = \\ &= \frac{\partial}{\partial r} (y' e^{-kr} - k y e^{-kr}) - \frac{l(l+1)}{r^2} y e^{-kr} + \frac{2Z}{a_0 r} y e^{-kr} - k^2 y e^{-kr} = \\ &= y'' e^{-kr} - k y' e^{-kr} - k y' e^{-kr} + k^2 y e^{-kr} - \frac{l(l+1)}{r^2} y e^{-kr} + \frac{2Z}{a_0 r} y e^{-kr} - k^2 y e^{-kr} = \\ &= \left[ y'' - 2k y' - \left( \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{a_0 r} \right) y \right] e^{-kr} \end{aligned}$$

Wir können nun durch die Exponentialfunktion  $e^{-kr}$  kürzen; ebenso verschwunden ist der  $k^2$ -Term und die Wellenzahl  $k$  taucht nunmehr als exponentieller Dämpfungsterm in (6.37) auf. Dies führt zur folgenden Differentialgleichung:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2k \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] y(r) = 0 \quad (6.38)$$

Um  $y(r)$  zu bestimmen, kann man zwei verschiedene Methoden wählen. Wir werden die oben stehende Differentialgleichung zunächst mit der sogenannten Frobenius-Methode lösen, indem wir einen Potenzreihen-Ansatz einsetzen. Später werden wir auch noch die *Laguerre-Differentialgleichung* kennenlernen, für welche fertige Lösungsformeln existieren.

## 6.2.1 Lösung mittels Frobenius-Methode

Als Lösungsansatz wählen wir ausgehend von der Frobenius-Methode an dieser Stelle eine Potenzreihe. Wir können diese darstellen als:

$$y(r) = r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i = \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+1+i} \quad (6.39)$$

In (6.38) benötigen wir die erste und zweite Ableitung unseres Ansatzes:

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+1+i} \right) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \frac{\partial}{\partial r} r^{\alpha+1+i} = \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} \quad (6.40)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right) \stackrel{(6.40)}{=} \frac{\partial}{\partial r} \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} \right) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1)(\alpha + i) r^{\alpha-1+i} \quad (6.41)$$

Setzen wir den Ansatz (6.39) und die gefundenen Ableitungsausdrücke (6.41) und (6.40) in (6.38) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned}
0 &= \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2k \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i \stackrel{(6.40)(6.41)}{=} \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha+i+1)(\alpha+i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha+i+1) r^{\alpha+i} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) r^{\alpha+1+i} \right] = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha+i+1)(\alpha+i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha+i+1) r^{\alpha+i} - \left( l(l+1) r^{-1} - \frac{2Z}{a_0} \right) r^{\alpha+i} \right] = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha+i+1)(\alpha+i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha+i+1) r^{\alpha+i} - l(l+1) r^{\alpha-1+i} + \frac{2Z}{a_0} r^{\alpha+i} \right] = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ [(\alpha+i+1)(\alpha+i) - l(l+1)] r^{\alpha-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(\alpha+i+1) \right] r^{\alpha+i} \right\} \quad (6.42)
\end{aligned}$$

Wir finden, dass  $r$  mit den Potenzen  $r^{\alpha-1+i}$  und  $r^{\alpha+i}$  vorkommt. Schreiben wir die Summe explizit auf, muss jeder einzelne  $r$ -Potenzterm für sich verschwinden, damit die Differentialgleichung erfüllt ist. Diese Tatsache ermöglicht es uns,  $\alpha$  zu bestimmen. Betrachten wir zunächst den Term mit der kleinsten Potenz von  $r$ : Dieser tritt bei  $i = 0$  auf. In diesem Fall gibt es einen Term mit  $r^{\alpha-1}$  und einen mit  $r^{\alpha}$ . Offensichtlich ist  $r^{\alpha-1}$  der kleinste Potenzterm, der auftreten kann. Auch er muss Null werden, daher gilt:

$$\begin{aligned}
0 &= a_0 [(\alpha+1)\alpha - l(l+1)] r^{\alpha-1} = \quad | \div a_0 r^{\alpha-1} \\
&= \alpha(\alpha+1) - l(l+1) = \alpha^2 + \alpha - l(l+1)
\end{aligned}$$

Wir können nun eine einfache quadratische Gleichung für  $\alpha$  lösen, wobei wir zwei Lösungen erhalten:

$$\alpha_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + l(l+1)} = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)^2} = \frac{-1 \pm (2l+1)}{2}$$

Nur eine dieser beiden Lösungen wird tatsächliche physikalische Relevanz aufweisen. Wir finden:

$$\alpha \Rightarrow \begin{cases} \alpha_1 = l \\ \alpha_2 = -(l+1) \end{cases} \quad (\text{unphysikalisch}) \quad (6.43)$$

Woher weiß man, dass nur die Lösung  $\alpha_1$  physikalisch ist? Dazu müssen wir zunächst einmal die ursprüngliche Radialwellenfunktion  $R(r)$  über  $u(r)$  und  $y(r)$  mit unserem Ansatz (6.39) in Verbindung bringen:

$$R(r) \stackrel{(6.32)}{=} \frac{u(r)}{r} \stackrel{(6.37)}{=} \frac{1}{r} e^{-kr} y(r) \stackrel{(6.39)}{=} \frac{1}{r} e^{-kr} r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+i} \quad (6.44)$$

Setzen wir nun versuchsweise die zwei möglichen Lösungen für  $\alpha$  aus (6.43) in (6.44) ein und überprüfen, ob wir über den gesamten Existenzbereich des Radius  $r$  Lösungen finden können. Wir unterscheiden:

- **$\alpha = l$ :** Ersetzen wir  $\alpha$  mit der Bahndrehimpulsquantenzahl  $\alpha_1 = l$  erhalten wir:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} \Rightarrow u(r) = r e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i+1}$$

Für alle Summenterme  $i \geq 0$  gilt somit, dass  $R(r)$  und  $u(r)$  normierbar bleiben, da es zu keiner Singularität im erlaubten Intervall von  $r$  kommen kann. Vor allem  $r \rightarrow 0$  macht hier keine Probleme, selbst nicht bei  $i = 0$  und  $l = 0$ .

- $\alpha = -(l+1)$ : Setzen wir nun für  $\alpha$  unser gefundenes Ergebnis  $\alpha_2 = -(l+1)$  ein, folgt:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l-1} \implies u(r) = r e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l-1} = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l}$$

Wir erkennen, dass es bei  $u(r)$  im Falle von  $r \rightarrow 0$  und  $i = 0$ ,  $l \geq 1$  zu einer Singularität kommt, und  $u(r)$  in dieser Form nicht normierbar wäre. Betrachten wir als Spezialfall  $l = 0$ , gibt es zwar kein Problem bei der Normierung von  $u(r)$ , allerdings hat die tatsächlichen Radialwellenfunktion  $R(r)$  beim Summenterm  $i = 0$  eine Singularität:

$$R(r \rightarrow 0) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-1} \longrightarrow \frac{1}{r}$$

Beim Übergang zum Grenzwert dominiert der  $r^{-1}$ -Term!  $R(r)$  wird nun in die Schrödingergleichung (6.23) eingesetzt, sodass wir einen Term  $\Delta r^{-1}$  erhalten, welcher wiederum näher diskutiert werden muss. Für diesen gilt:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$$

Wir erhalten somit eine  $\delta$ -Funktion in der Schrödingergleichung, welche eine umfassende Lösung der Differentialgleichung verhindert. Somit ist auch der Spezialfall  $l = 0$  keine mögliche Lösung für die Radialwellenfunktionen und  $\alpha_2 = -(l+1)$  muss insgesamt ausgeschlossen werden.

### Beispiel: $\Delta r^{-1}$

Wir haben in der vorherigen Argumentation die folgende Relation (6.45) verwendet, wollen nun aber genauer ableiten, wie jener Ausdruck entsteht. Zu Beginn, es gilt:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r) \quad (6.45)$$

$r$  repräsentiert den Radius in einem Kugelkoordinatensystem; wir müssen daher auch unseren Laplace-Operator  $\Delta$  nach (6.19) an die gewählten Koordinaten anpassen. Setzen wir  $\Delta$  in sphärischen Koordinaten in (6.45) im Falle von  $r \neq 0$  ein, erhalten wir:

$$\Delta \frac{1}{r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{r^2}{r^2} \right) = 0$$

Führen wir nun allerdings das Integral über eine beliebige Kugel mit Radius  $r_0$  durch, können wir über die Anwendung des Satzes von Gauß, beziehungsweise des Nabla-Operators  $\nabla$  in Polarkoordinaten, folgenden Ausdruck ableiten:

$$\int_V dV \Delta \frac{1}{r} = \int_V dV \nabla \nabla \frac{1}{r} = \int_{\partial V} dS \mathbf{r} \nabla \frac{1}{r} = \int_{\partial V} r_0^2 d\Omega \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \Big|_{r=r_0} = - \int_{\partial V} d\Omega = -4\pi$$

Da wir vorher bereits erkannt haben, dass im Falle von  $r \neq 0$  die Relation  $\Delta r^{-1} = 0$  gelten muss, erhalten wir nur jenes Ergebnis der Integration, wenn  $r = 0$  entspricht. Mit der Delta-Funktion können wir das entsprechende Verhalten erzwingen und es folgt:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r) \quad \square$$

Nur  $\alpha = l$  ist also als Lösung physikalisch sinnvoll. Wir fordern weiterhin, dass die Dirichlet-Randbedingung, also  $u(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$ , erfüllt sein muss. Wir verwenden nun die gefundene

Relation  $\alpha = l$  in unsere Summengleichung aus (6.42) und vereinfachen diese weiter um eine rekursive Beziehung zwischen den Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  zu erhalten:

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ (l+i+1)(l+i) - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ l^2 + li + l + li + i^2 + i + \textcolor{red}{i} - \textcolor{red}{i} - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ l^2 + l + 2li + 2i + i^2 - i - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ a_i \left[ \textcolor{red}{l(l+1)} + \underbrace{2i(l+1) + i(i-1) - \textcolor{red}{l(l+1)}}_{\text{verschwindet bei } i=0} \right] r^{l-1+i} + a_i \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\
&= \sum_{i=\textcolor{red}{1}}^{\infty} a_i \left[ 2i(l+1) + i(i-1) \right] r^{l-1+i} - 2 \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] r^{l+i} = \textcolor{blue}{|i = n+1} \\
&= \sum_{n=\textcolor{red}{0}}^{\infty} a_{n+1} \left[ 2(n+1)(l+1) + (n+1)n \right] r^{l+n} - \sum_{i=0}^{\infty} 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] r^{l+i} = \textcolor{blue}{|n \rightarrow i} \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ a_{i+1} \left[ 2(l+1)(i+1) + i(i+1) \right] - 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] \right\} r^{l+i} \quad (6.46)
\end{aligned}$$

Wir haben es also geschafft, beide Summenterme so zu manipulieren, dass wir anstatt zwei verschiedener Potenzen von  $r$  nun zwei verschiedene Entwicklungskoeffizienten  $a_{i+1}$  und  $a_i$  haben. Ein Koeffizientenvergleich fällt nun sehr leicht: Um die Gleichung zu erfüllen, muss für jede Potenz  $r^{l+i}$  der gesamte Ausdruck in der geschweiften Klammer verschwinden:

$$\begin{aligned}
a_{i+1} [2(l+1)(i+1) + i(i+1)] - 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] &= 0 \implies \\
a_{i+1} [2(l+1)(i+1) + i(i+1)] &= 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right]
\end{aligned}$$

Wir können daraus die folgende Rekursionsrelation zwischen  $a_{i+1}$  und  $a_i$  herleiten:

$$a_{i+1} = a_i \frac{2[k(l+i+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(i+1) + i(i+1)} \quad (6.47)$$

Dies entspricht einer Zwei-Term-Rekursionsformel für die Laguerre-Funktionen. Kennen wir den Startwert  $a_0$ , dann können wir mit (6.47) und einer nachfolgenden Normierung sämtliche Radialwellenfunktionen aufschreiben.

**Rekursionsformel** Wir müssen nun wieder überprüfen, ob an irgendeiner Stelle divergieren wird. Dafür berechnen wir das Verhältnis zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entwicklungskoeffizienten, indem wir die Rekursionsgleichung (6.47) durch  $a_i$  dividieren:

$$\begin{aligned}
\frac{a_{i+1}}{a_i} &= \frac{2[k(l+i+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(i+1) + i(i+1)} = \frac{2[ki + k(l+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(i+1) + i(i+1)} = \\
&= \frac{2ki}{i^2 + i + 2(l+1)(i+1)} + \frac{2[k(l+1) - Z/a_0]}{i^2 + i + 2(l+1)(i+1)}
\end{aligned}$$

Lassen wir  $i$  gegen Unendlich laufen, können wir den zweiten Term sofort vernachlässigen und erkennen zudem, dass im Nenner der quadratische Term dominieren wird. Es gilt daher:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{2ki}{i^2} = \frac{2k}{i} \quad (6.48)$$

Ähnlich wie beim harmonischen Oszillator versuchen wir nun festzustellen, welcher Funktion dieses asymptotische Verhalten (6.48) entspricht. Wir finden:

$$e^{2kr} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2kr)^i}{i!} \equiv \sum_{i=0}^{\infty} b_i r^i \quad (6.49)$$

Bilden wir basierend auf dieser Taylor-Entwicklung wieder das Verhältnis zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entwicklungskoeffizienten:

$$\frac{b_{i+1}}{b_i} = \frac{(2k)^{i+1}}{(i+1)!} \frac{i!}{(2k)^i} = \frac{2k}{i+1} \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{2k}{i}$$

Wir haben also eine Funktion gefunden, welche im Limes  $i \rightarrow \infty$  das gleiche Verhalten zeigt wie die Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  der Radialwellenfunktion (6.44). Der  $i$ -te Term der Reihe (6.44) lautet:

$$R^{(i)}(r) = e^{-kr} a_i r^{l+i}$$

Dabei haben wir das Ergebnis  $\alpha = l$  bereits berücksichtigt. Lassen wir  $i$  gegen unendlich gehen, dann können wir, wie gerade gezeigt,  $a_i$  durch  $e^{2kr}$  ersetzen:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{2k}{i} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-kr} a_i r^{l+i} \stackrel{(6.49)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-kr} e^{2kr} r^{l+i} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{kr} r^{l+i}$$

Wir haben jetzt das Problem, dass mit unserem Exponentialansatz der Entwicklungskoeffizienten die Dirichlet-Randbedingung  $u(r \rightarrow \infty) = R(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  nicht erfüllt werden kann, da die Exponentialfunktion  $e^{kr}$  divergiert. Um die Divergenz im Grenzfalle zu vermeiden, muss die Rekursionsbeziehung an irgendeiner Stelle abgebrochen werden. Wir definieren für die Rekursionsrelation aus (6.47) daher eine Abbruchbedingung  $i = n_r$ , wobei wir  $n_r$  als die *radiale Quantenzahl* bezeichnen. Für alle  $i > n_r$  sollen sämtliche  $a_i$  verschwinden. Damit diese Bedingung erfüllt ist muss gelten:

$$0 \stackrel{!}{=} a_{n_r+1} \stackrel{(6.47)}{=} a_{n_r} \frac{2[k(l+n_r+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(n_r+1) + n_r(n_r+1)} \Rightarrow k \underbrace{(l+n_r+1)}_n - \frac{Z}{a_0} = 0 \quad (6.50)$$

Da  $n_r$  den maximalen Polynomgrad der Potenzreihe (6.44) angibt, bestimmt die radiale Quantenzahl natürlicherweise auch die Anzahl der Nullstellen beziehungsweise die Anzahl der Knoten der Radialwellenfunktion. Wir können nun, wie in (6.50) gezeigt, die *Energie- oder Hauptquantenzahl*  $n$  definieren:

$$n = l + n_r + 1 \quad \text{mit} \quad n \geq 1 \quad (6.51)$$

Anders als die Energiequantenzahl im harmonischen Oszillator (welche ebenso durch  $n$  repräsentiert wird), kann im Falle des Wasserstoffatoms  $n$  nicht Null werden. Der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  kann nach (6.51) angeschrieben werden als:

$$l = n - n_r - 1 \quad \text{mit} \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad (6.52)$$

Dass  $l \geq 0$  sein muss, wissen wir bereits aus der Theorie des Drehimpulses.  $l = n - 1$  gilt im Spezialfall, dass  $n_r = 0$ . Durch einfache Umformung von (6.50) können wir auch die Wellenzahl  $k \equiv k_n$  als diskrete Funktion der Hauptquantenzahl  $n$  ausdrücken:

$$k_n = \frac{Z}{a_0 n} \quad (6.53)$$

Setzen wir dies in (6.30) ein, können wir jeder Hauptquantenzahl  $n$  eine Energie  $\varepsilon_n$  zuordnen:

$$\varepsilon_n = -\frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Z^2}{a_0^2 n^2} \quad (6.54)$$

Die Hauptquantenzahl  $n$  repräsentiert also verschiedene (diskrete) Energieniveaus des Wasserstoffatoms! Wir können die Konstanten in (6.54) in der sogenannten *Rydberg-Konstante*  $R_y$  zusammenfassen und erhalten für die Eigenenergien den folgenden, kompakten Ausdruck, welcher quadratisch mit der Hauptquantenzahl  $n$  zunimmt:



$$\varepsilon_n = -\text{Ry} \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{mit} \quad \text{Ry} = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \quad (6.55)$$

Die Energie  $\varepsilon_n$  wird nun ohne Betrag angeschrieben, wobei wir uns erinnern, dass als Bindungszustand negative Eigenenergien haben *müssen*. Durch die indirekte Proportionalität zu  $1/n^2$  nähern wir uns mit immer höherer Energiequantenzahl  $\varepsilon_n \rightarrow 0$  an; die Energie welche notwendig ist, ein Elektron von einem Niveau  $n$  bis zu  $\varepsilon_n = 0$  zu heben, nennt man *Ionisationsenergie*. Wird diese Energie erreicht, kann das Elektron aus dem Atom „ausbrechen“ und lässt im Falle des Wasserstoffs ein Proton zurück: Das Wasserstoffatom H ist ionisiert zu  $\text{H}^+$ .

Führt man weniger Energie zu, kommt es zu einem spektralen Übergang, welchen wir formal bereits in (1.44) beschrieben haben. Bei der Zugabe von Energie heben wir das Elektron von einem niedrigeren Niveau in ein höheres; das Elektron kann aber auch von einem energetisch höher liegendem Niveau in ein tiefer liegendes fallen. Gilt  $n > m$  setzen wir so in Form eines Photons die folgende Energie um:

$$\hbar\omega_{nm} = \varepsilon_n - \varepsilon_m = \text{Ry} \left( \frac{Z^2}{m^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right)$$

Die radialen Eigenfunktionen können wir ausdrücken, indem wir Ausdruck (6.44) heranziehen, uns erinnern, dass  $\alpha = l$  ist, und die Reihe statt bis unendlich nur bis  $i = n_r$  laufen lassen. Dann erhalten wir:

$$R_{n_r}^l(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{n_r} a_i r^{l+i} \quad (6.56)$$

Die Entwicklungskoeffizienten müssen sukzessive über die Rekursionsrelation aus (6.47) berechnet werden. Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit einer Lösungsstrategie beschäftigen, welche für  $n_r$  und  $l$  direkt zu einer Wellenfunktion führt.

### 6.2.2 Lösung über die Laguerre-Differentialgleichung

Wir haben die Differentialgleichung der Radialwellenfunktion bislang mit der Frobenius-Methode über einen Potenzreihenansatz behandelt und so erfolgreich die Eigenenergien bestimmt. An dieser Stelle wollen wir aber auf den Potenzreihenansatz verzichten und stattdessen auf den folgenden Ansatz mit einer allgemeinen Funktion  $q(r) \equiv q$  wechseln:

$$y(r) = r^{\alpha+1} q(r) \quad (6.57)$$

Bevor wir diesen Ansatz in die Ausgangsgleichung (6.38) einsetzen, berechnen wir als Nebenrechnung die darin auftretende erste und zweite Ableitung unseres Ansatzes aus (6.57):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (r^{\alpha+1} q) &= (\alpha+1) r^\alpha q + r^{\alpha+1} \frac{dq}{dr} = r^{\alpha+1} \left[ \frac{(\alpha+1)}{r} q + \frac{dq}{dr} \right] \\ \frac{d^2}{dr^2} (r^{\alpha+1} q) &= \frac{d}{dr} \left[ (\alpha+1) r^\alpha q + r^{\alpha+1} \frac{dq}{dr} \right] = \\ &= \alpha(\alpha+1) r^{\alpha-1} q + (\alpha+1) r^\alpha \frac{dq}{dr} + (\alpha+1) r^\alpha \frac{dq}{dr} + r^{\alpha+1} \frac{d^2 q}{dr^2} = \\ &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2} q + \frac{2(\alpha+1)}{r} \frac{dq}{dr} + \frac{d^2 q}{dr^2} \right] \end{aligned} \quad (6.58)$$

Setzen wir nun (6.57) und die zwei Ausdrücke aus (6.58) in die initiale Differentialgleichung (6.38) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[ \frac{d^2}{dr^2} - 2k \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] r^{\alpha+1} q(r) = \\
 &= \frac{d^2}{dr^2} (r^{\alpha+1} q) - 2k \frac{d}{dr} (r^{\alpha+1} q) - r^{\alpha+1} \frac{l(l+1)}{r^2} q + r^{\alpha+1} \frac{2Z}{a_0 r} q \stackrel{(6.58)}{=} \\
 &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2} q + \frac{2(\alpha+1)}{r} \frac{dq}{dr} + \frac{d^2 q}{dr^2} - 2k \frac{(\alpha+1)}{r} q - 2k \frac{dq}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} q + \frac{2Z}{a_0 r} q \right] = \\
 &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{r^2} q + \frac{2(\alpha+1) \frac{dq}{dr} - 2k(\alpha+1)q}{r} + \frac{d^2 q}{dr^2} - 2k \frac{dq}{dr} + \frac{2Z}{a_0 r} q \right] = \\
 &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{r^2} q + 2(\alpha+1) \frac{\frac{dq}{dr} - kq}{r} + \frac{d^2 q}{dr^2} - 2k \frac{dq}{dr} + \frac{2Z}{a_0 r} q \right] \quad (6.59)
 \end{aligned}$$

An dieser Stelle führen wir die folgende Substitution durch:

$$r = \frac{y}{k} \implies \frac{dr}{dy} = \frac{1}{k} \implies \frac{dy}{dr} = k \quad (6.60)$$

Mit dieser Substitution wird aus der Funktion  $q \equiv q(r)$  eine Funktion  $q \equiv q(y)$ , und wir müssen entsprechend noch zusätzlich die folgende Umwandlung berücksichtigen:

$$\frac{dq}{dr} = \frac{dq}{dy} \frac{dy}{dr} \stackrel{(6.60)}{=} \frac{dq}{dy} k \quad (6.61)$$

Wir setzen setzen erneut (6.60) und (6.61) in (6.59) ein:

$$\begin{aligned}
 0 &= \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{(y/k)^2} q + 2(\alpha+1) \frac{k \frac{dq}{dy} - kq}{y/k} + k^2 \frac{d^2 q}{dy^2} - 2k^2 \frac{dq}{dy} + \frac{2Z}{a_0 r} q \right] = \\
 &= \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y^2} k^2 q + 2(\alpha+1) \frac{k^2}{y} \left( \frac{dq}{dy} - q \right) + k^2 \frac{d^2 q}{dy^2} - 2k^2 \frac{dq}{dy} + \frac{2Zk}{a_0 y} q \right] = \\
 &= \frac{k^2}{y} \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y} q + 2(\alpha+1) \left( \frac{dq}{dy} - q \right) + y \frac{d^2 q}{dy^2} - 2y \frac{dq}{dy} + \frac{2Z}{a_0 k} q \right] = \\
 &= \frac{y^\alpha}{k^{\alpha-1}} \left\{ y \frac{d^2 q}{dy^2} + [2(\alpha+1) - 2y] \frac{dq}{dy} + \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y} - 2(\alpha+1) + 2 \frac{Z}{a_0 k} \right] q \right\} \quad (6.62)
 \end{aligned}$$

Dahingehend können wir durch eine weitere einfache Umformung – welche dem letzten Term in (6.62) entspricht – von (6.53) anschreiben:

$$n = \frac{Z}{a_0 k} \quad (6.63)$$

Wir müssen erneut substituieren um eine Vereinfachung zu erzielen. Wir definieren:

$$y = \frac{x}{2} \implies \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} \implies \frac{dx}{dy} = 2 \quad (6.64)$$

Mit dieser Substitution wird aus der Funktion  $q \equiv q(y)$  eine Funktion  $q \equiv q(x)$ , und wir müssen entsprechend noch zusätzlich die folgende Umwandlung berücksichtigen:

$$\frac{dq}{dy} = \frac{dq}{dx} \frac{dx}{dy} \stackrel{(6.64)}{=} 2 \frac{dq}{dx} \quad (6.65)$$

Wir setzen nun (6.63), (6.64) und (6.65) in (6.62) ein:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{(x/2)^\alpha}{k^{\alpha-1}} \left\{ \frac{x}{2} 4 \frac{d^2 q}{dx^2} + [2(\alpha+1) - x] 2 \frac{dq}{dx} + \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{x/2} - 2(\alpha+1) + 2n \right] q \right\} = \\
&= \frac{x^\alpha}{2^\alpha k^{\alpha-1}} \left\{ 2x \frac{d^2 q}{dx^2} + 2[2(\alpha+1) - x] \frac{dq}{dx} + 2 \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{x} - (\alpha+1) + n \right] q \right\} = \\
&= \frac{x^\alpha}{(2k)^{\alpha-1}} \left\{ x \frac{d^2 q}{dx^2} + [2(\alpha+1) - x] \frac{dq}{dx} + \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{x} - (\alpha+1) + n \right] q \right\}
\end{aligned}$$

Da der gesamte Ausdruck verschwinden soll, können wir den Term vor der geschwungenen Klammer kürzen:

$$\left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + [2(\alpha+1) - x] \frac{d}{dx} + \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{x} - (\alpha+1) + n \right] \right\} q(x) = 0$$

Zudem wissen wir von (6.43), dass  $\alpha = l$  ist. Damit kürzt sich ein weiterer Term weg:

$$\begin{aligned}
0 &= \left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + [2(l+1) - x] \frac{d}{dx} + \left[ \frac{l(l+1) - l(l+1)}{x} - (l+1) + n \right] \right\} q(x) = \\
&= \left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + \underbrace{[2l+1+1 - x]}_{\beta} \frac{d}{dx} + \underbrace{(n-l-1)}_w \right\} q(x)
\end{aligned} \tag{6.66}$$

Mit  $\beta = 2l+1$  und  $w = n-l-1$  kann diese Gleichung schließlich auf eine Form gebracht werden, welche der Laguerre'schen Differentialgleichung aus (10.28) entspricht. Wir können voraussetzen die Lösungsfunktionen als die Laguerre-Polynome  $L_w^\beta(x)$  zu kennen, für welche wir die folgende Rodrigues-Formel finden:

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = x^{-2l-1} e^x \frac{d^{n-l-1}}{dx^{n-l-1}} (x^{n+l} e^{-x}) \tag{6.67}$$

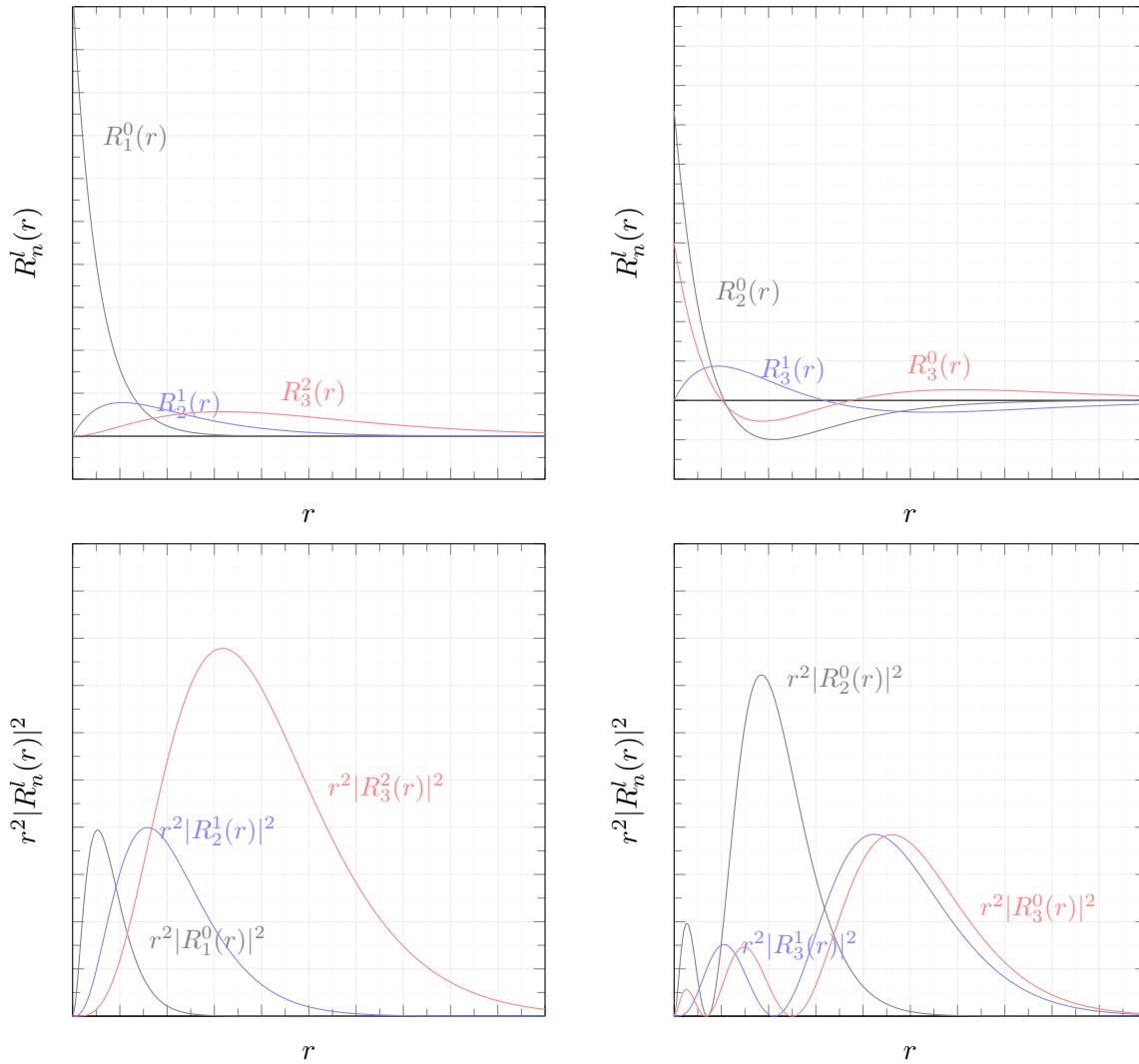
Machen wir die Substitution (6.64) rückgängig, erhalten wir  $x = 2y$ . Durch Umkehren der Substitution (6.60) erhalten wir  $y = kr$ . Daher entspricht  $x = 2kr$ . Außerdem haben wir  $n = Z/a_0 k$  ersetzt. Die Radialwellenfunktionen sind Funktionen des Radius  $r$ , die Laguerre-Polynome sind abhängig von  $x = (2Z/a_0 n)r$ . Setzen wir in sämtliche Substitutionen rückwärts ein, erhalten wir für  $R(r) \equiv R_n^l$ :

$$\begin{aligned}
R_n^l &= \frac{1}{r} e^{-kr} r^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1} = \\
&= e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} r^l \left( \frac{2Zr}{a_0 n} \right)^{-2l-1} e^{\frac{2Zr}{a_0 n}} \left( \frac{a_0 n}{2Z} \right)^{n-l-1} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left[ \left( \frac{2Zr}{a_0 n} \right)^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0 n}} \right] = \\
&= r^{-l-1} e^{\frac{Zr}{a_0 n}} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left( r^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0 n}} \right)
\end{aligned}$$

Berücksichtigen wir die Normierung der Radialwellenfunktionen mit, erhalten wir den vollständigen Ausdruck für  $R_n^l(r)$ :

$$R_n^l(r) = \sqrt{\left( \frac{2Z}{a_0 n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} r^{-l-1} e^{\frac{Zr}{a_0 n}} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left( r^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0 n}} \right) \tag{6.68}$$

Wir erkennen, dass nur für  $l = 0$  an  $r = 0$  die Radialwellenfunktion  $R_n^0$  von Null verschieden ist; hat das Elektron eine Drehimpulskomponente  $l > 0$  verschwindet die Wellenfunktion für  $r = 0$ .



**Abb. 35:** Ausgewählte Beispiele für Radialwellenfunktionen  $R_n^l(x)$  (oben) und deren Wahrscheinlichkeitsdichten  $|R_n^l(x)|$  (unten). (links) Ohne Knoten. (rechts) Ein ( $R_2^0$ ,  $R_3^1$ ) bzw. zwei ( $R_3^0$ ) radiale Knoten.

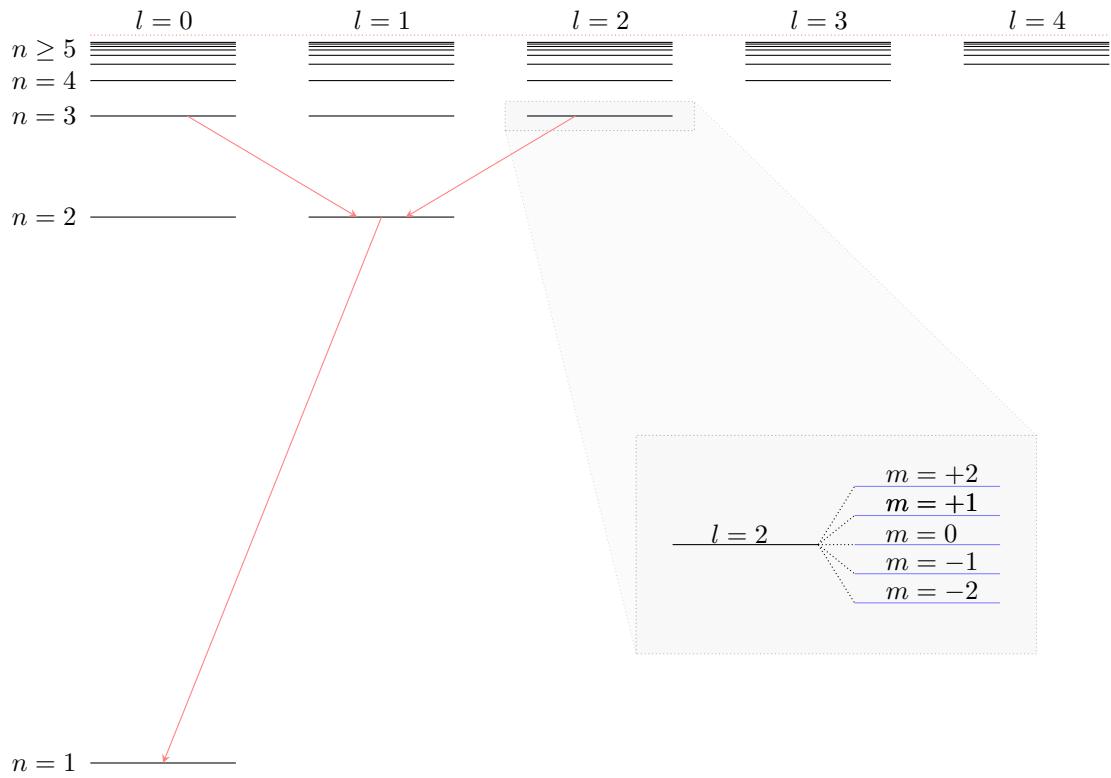
### 6.3 Energieniveaus und Notation

Die Energieniveaus im Wasserstoffatom folgen einem vergleichsweise einfachen Gesetz der Form:

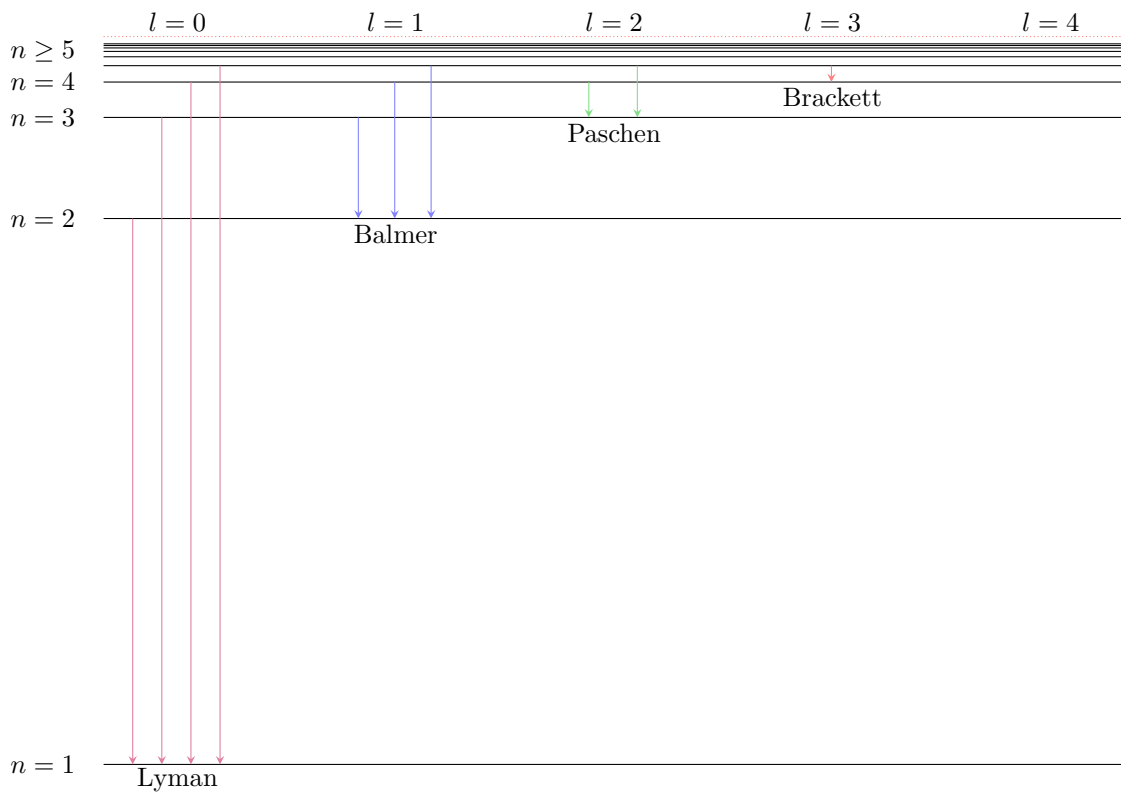
$$\varepsilon_n = -\text{Ry} \frac{1}{n^2}$$

Die Rydberg-Konstante  $\text{Ry} \approx 13.605 \text{ eV}$  legt den tiefsten Energiewert, also den Grundzustand, bei  $n = 1$  fest; durch die quadratische Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $n$  nimmt die Energie mit wachsendem  $n$  zu. Uns fällt auf, dass die Energie  $\varepsilon_n$  *nicht* von den anderen Quantenzahlen zur Beschreibung der Winkelanteile des Wasserstoffatoms abhängt: der Bahndrehimpuls- und der magnetischen Quantenzahl  $l$  und  $m$ . Unsere Energieniveaus sind also in  $l$  und  $m$  entartet! Was zwar auf erstem Blick recht praktisch wirkt, ist eigentlich einem „Fehler“ in unsere Ableitung geschuldet: Wir haben die Eigenenergien des Wasserstoffatoms nicht-relativistisch gerechnet!

Der Fehler kann behoben werden, indem wir anstatt der Schrödingergleichung die *Diracgleichung* lösen, da diese die Quantentheorie und die Relativitätstheorie verschmelzen kann. In diesem Fall werden wir aber erkennen, dass unsere „Lösung“ eine Näherung der tatsächlichen Lösung ist, welche mitunter die Entartung von  $l$  aufhebt.



**Abb. 36:** Schematische Darstellung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms: Hervorgehoben ist zudem der Zustand  $|n, l\rangle = |3, 2\rangle$  und dessen magnetische Aufspaltung nach  $m$ .



**Abb. 37:** Emissionsfolgen spektraler Übergänge: Nach (1.44) hängt die Energie des emittierten Photons vom Abstand der Spektrallinien ab.

Die Entartung der magnetischen Quantenzahl  $m$  bleibt ohne weitere Annahmen allerdings weiterhin bestehen – erst wenn wir unser Wasserstoffatom in ein externes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  einbringen, kommt es auch zu einer energetischen Aufspaltung nach  $m$ .

Findet sich nun ein Elektron in einem Orbital  $n > 1$  wieder, möchte es aus energetischen Gründen wieder in den Grundzustand  $n = 1$  (beziehungsweise in einen anderen günstigeren Zustand) zurückfallen. Dabei wird Energie frei, welche als ein Photon mit Frequenz  $\nu_{nm} = \Delta\varepsilon/h$  umgesetzt wird und der Differenz der beiden Energieniveaus entspricht:

$$\Delta\varepsilon = \text{Ry} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Wir finden verschiedene solcher Emissionsserien, welche charakterisiert werden, durch den finalen Zustand  $n$  des Zerfall (beispielsweise führt ein Zerfall der Balmer-Serie *immer* auf  $n = 2$ ).

Bisher haben zur Charakterisierung des Zustandes eines Elektrons, gebunden in einem wasserstoffähnlichen System, drei Quantenzahlen gefunden: die Hauptquantenzahl  $n$ , die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$ . Während  $n$  die Energie des Elektrons und dessen maximal erreichbaren Drehimpuls ( $n - 1 \geq l$ ) festlegt, bestimmt  $l$  die Parität des Zustandes über einen  $(-1)^l$ -Term aus (5.123).  $m$  spielt energetisch tatsächlich nur eine Rolle, falls ein externes Magnetfeld vorhanden ist – ansonsten beeinflusst die magnetische Quantenzahl mit  $l$  die eigentliche Geometrie unseres Zustandes.

Für die einzelnen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  können wir eine neue Notation einführen:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad \Rightarrow \quad l = s, p, d, f, g, \dots \quad (6.69)$$

Betrachten wir ein Beispiel eines Zustandes: Unser Elektron ist charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n = 3$  und  $l = 1$ . Wir bezeichnen diesen Zustand in unserer (spektroskopischen) Kurzschreibweise als  $3p$ -Zustand.



## 7 Spin

### Motivation: Spin

Nach dem Bohr'schen Atommodell bewegen sich Elektronen auf Bahnen um den Kern, denen ein quantisierter Drehimpuls zugeordnet werden kann. Nun stellt sich die Frage, ob das Elektron – analog zu einem Planeten – auch einen Eigendrehimpuls (Spin) aufweist, beziehungsweise ob dies für ein punktförmiges Teilchen überhaupt möglich ist.

Der von OTTO STERN und WALTHER GERLACH durchgeführte Stern-Gerlach-Versuch von 1922 stellt in diesem Kontext das zentrale Experiment dar, in welchem (unwissentlich) der Spin des Elektrons erstmals nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 39). Dabei durchfliegt ein Strahl aus Silberatomen ein inhomogenes Magnetfeld. Die Elektronenkonfiguration eines Silberatoms besteht aus einer abgeschlossenen Schale plus einem  $5s$ -Elektron. Aufgrund dieser Konfiguration sollte der Gesamtdrehimpuls eines Silberatoms eigentlich Null sein. Es zeigt sich aber, dass der einlaufende Atomstrahl im inhomogenen Magnetfeld in zwei auslaufende Strahlen aufgespalten wird. Wäre das Elektron in einem  $p$ -Orbital ( $l = 1$ ), müsste es aufgrund der Entartung ( $2l + 1$ ), drei auslaufende Strahlen geben. Die Beobachtung von zwei Strahlen lässt sich nur mit einem halbzahligen Drehimpuls des Elektrons erklären. Dieser innere Drehimpuls beziehungsweise Spin des Elektrons wurde erst 1928 von PAUL DIRAC mit der relativistischen Quantenmechanik theoretisch erklärt.

### 7.1 Magnetisches Moment

In den bisherigen Kapiteln haben wir bereits das Elektron im Wasserstoffatom diskutiert und die geometrische Form der Wellenfunktionen analytisch in der Ortsdarstellung berechnet. Eine weitere Größe, welche mit dem Drehimpuls  $\mathbf{L}$  zusammenhängt, haben wir jedoch noch nicht besprochen: das magnetische (Dipol-)Moment  $\boldsymbol{\mu}$ .

Bevor wir konkret das magnetische Moment beschreiben, wiederholen wir den klassischen Drehimpuls  $\mathbf{L}$ . Er kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = m(\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})) \quad (7.1)$$

Mit der „bac-cab“-Rechenregel  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$  und  $|\mathbf{r}| \equiv r$  kann man dies umwandeln zu:

$$\mathbf{L} = m[\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega})] = mr^2\boldsymbol{\omega} \quad (7.2)$$

Sind wir am Betrag des Drehimpulses  $|\mathbf{L}|$  interessiert, erhalten wir mit  $|\boldsymbol{\omega}| \equiv \omega$  und der Rotationsperiode  $T = 2\pi/\omega$  beziehungsweise  $\omega = 2\pi/T$ :

$$|\mathbf{L}| = mr^2 \frac{2\pi}{T} \quad (7.3)$$

Das klassische magnetische (Dipol-)Moment ist in der klassischen Physik gegeben durch das Produkt des Stroms  $I$  und der Fläche  $\mathbf{A}$ :

$$\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{A} \quad (7.4)$$

Betrachten wir konkret ein geladenes Punktteilchen (beispielsweise ein Elektron) mit der Ladung  $q$  auf einer Kreisbahn mit Rotationsperiodendauer  $T$  – der Strom  $I$  ergibt sich somit als  $I = q/T$ . Für die Kreisfläche gilt  $|\mathbf{A}| = \pi r^2$ , wobei  $\mathbf{A}$  in Richtung der Flächennormale  $\mathbf{e}_n$  zeigt und dieselbe Orientierung wie  $\mathbf{L}$  beziehungsweise  $\boldsymbol{\omega}$  aufweist. Wenn wir in (7.4) einsetzen, erhalten wir:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{T} \pi r^2 \mathbf{e}_n \quad (7.5)$$



Formen wir den Drehimpulsbetrag  $|\mathbf{L}|$  aus (7.3) nach  $T$  um und setzen in (7.5) ein, erhalten wir einen Zusammenhang zwischen  $\boldsymbol{\mu}$  und  $\mathbf{L}$ .

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q|\mathbf{L}|}{2m\pi r^2} \pi r^2 \mathbf{e}_n = \frac{q}{2m} \mathbf{L} = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (7.6)$$

Im letzten Schritt haben wir, da wir uns vorrangig mit dem Elektron befassen, für die Ladung  $q$  die negative Elementarladung  $-e$ , und für  $m$  die Elektronenmasse  $m_e$  eingesetzt. Wegen der negativen Ladung zeigt das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}$  in die dem Drehimpuls  $\mathbf{L}$  entgegengesetzte Richtung. Die relative Länge von  $\boldsymbol{\mu}$  in Bezug auf  $\mathbf{L}$  wird das *gyromagnetische Verhältnis*  $\gamma_L$  genannt und lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\gamma_L = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{L}|} \quad (7.7)$$

Eine Konsequenz des semi-klassischen Bohr'schen Atommodells für das Elektron ist das *Bohr'sche Magneton*  $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ . Dieses ist definiert als der Betrag des magnetischen Moments, den ein Elektron mit der im Bohr-Modell niedrigsten Bahndrehimpulsquantenzahl ( $l = 1$  mit  $|\mathbf{L}| = 1\hbar$ ) auf seinem Umlauf auf einer Kreisbahn (mit dem Bohr'schen Radius  $a_0$ ) um den Kern erzeugt:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (7.8)$$

Für das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_L$  des Elektrons finden wir also mithilfe des Bohr'schen Magnetons  $\mu_B$  die Relation:

$$\gamma_L = \frac{e}{2m_e} \frac{\hbar}{\hbar} \stackrel{(7.8)}{=} \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (7.9)$$

Soweit die klassische Betrachtung. Der Übergang von der klassischen in die Quantenmechanik erfolgt über das Korrespondenzprinzip; der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  wurde bereits in (5.1) definiert und ist gegeben durch:

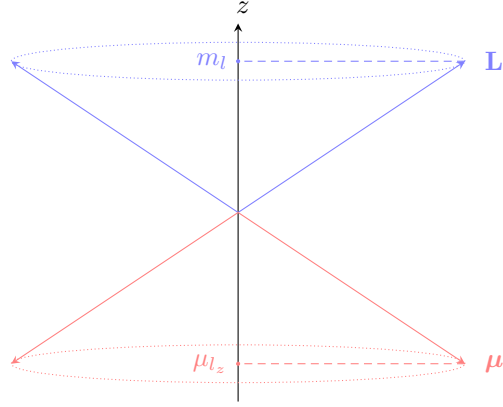
$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

Ebenso durch das Korrespondenzprinzip können wir nun auch einen neuen Operator für die Observable des magnetischen Moments  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  bilden. Wir führen hier vorerst ohne weitere Annahmen einen zusätzlichen Faktor  $g_L$  ein, welchen wir allgemein als *Landé-Faktor* des Bahndrehimpulses bezeichnen werden. Später werden wir auch für andere Drehimpulsgrößen unterschiedliche Landé-Faktoren finden; im Falle des Bahndrehimpulses  $\hat{\mathbf{L}}$  gilt jedoch trivialerweise  $g_L = 1$ . Unter Berücksichtigung von  $g_L$  und mit Hilfe von (7.6) finden wir:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_L \hat{\mathbf{L}} \quad (7.10)$$

Eine äquivalente, verkürzte Formulierung wäre  $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\gamma_L \hat{\mathbf{L}}$ . Aus (7.10) erkennt man: Ist  $\hat{\mathbf{L}}$  in Einheiten von  $\hbar$  quantisiert, ist auch  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  in Einheiten von  $\mu_B$  quantisiert. Lassen wir außerdem nun  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  auf einen Eigenzustand des Drehimpulsoperators wirken, können wir mit den bereits bekannten Relationen (5.59), (5.60) und (5.61) einfache Ergebnisse ableiten.

Wir haben in den vorhergegangenen Kapiteln als Vorzugsachse des Drehimpulses immer die  $z$ -Richtung gewählt; in  $x$ - und  $y$ -Richtung können wir durch die Unschärferelation keine „scharfen“ Messwerte erhalten. Allerdings können wir unser Koordinatensystem immer so drehen, dass wir die einfachen Eigenwert-Beziehungen (5.60) und (5.115) ausnutzen können. Auch innerhalb dieses Kapitels werden wir im Falle des Spins und allgemeiner Drehimpulse diese Konvention wahren und willkürlich die  $z$ -Richtung als Vorzugsachse festlegen.



**Abb. 38:** Schematische Darstellung von Drehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  und magnetischem Moment  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_l$ , wobei der Einfachheit halber das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_L = 1$  gesetzt wurde.

### 7.1.1 Energie im Magnetfeld

Die Existenz eines magnetischen Moments ist insofern interessant, als es beim Vorhandensein eines magnetischen Feldes  $\mathbf{B}$  zu einer Veränderung der Energie kommt. Dementsprechend werden sich so die Eigenenergien und die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  verändern. Betrachten wir vorerst wieder den klassischen Fall eines magnetischen Dipols in einem externen Magnetfeld  $\mathbf{B}$ . Die potentielle, magnetische Energie ist gegeben durch:

$$E_\mu = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} \stackrel{(7.6)}{=} \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}\mathbf{B} \quad (7.11)$$

Liegt ein inhomogenes Magnetfeld vor, kommt es zusätzlich zu einer Kraftwirkung  $\mathbf{F}_\mu$  auf das Dipolmoment:

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla E_\mu \stackrel{(7.11)}{=} -\frac{\mu_B}{\hbar} \nabla(\mathbf{L}\mathbf{B}) \quad (7.12)$$

Wir wählen der Einfachheit halber unser Koordinatensystem so, dass unser Magnetfeld nur in die  $z$ -Richtung zeigt:  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ . Die potentielle Energie  $E_\mu$  aus (7.11) vereinfacht sich so, dass wir die  $x$ - und  $y$ -Richtung des Drehimpulses (und daher in einer folgenden quantenmechanischen Beschreibung die Drehimpulsoperatoren  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$ ) vernachlässigen können:

$$E_{\mu,z} = \frac{\mu_B B}{\hbar} L_z \quad (7.13)$$

Über das Korrespondenzprinzip können wir mit (7.13) einen Energieoperator  $\hat{H}_{B,z}$  für ein Elektron im gerichteten Magnetfeld definieren (wobei wir außerdem den Landé-Faktor  $g_L$  berücksichtigen). Im gleichen Zug werden wir  $\hat{H}_{B,z}$  in Kugelkoordinaten anschreiben – wir kennen  $\hat{L}_z$  in diesen Koordinaten bereits aus (5.108):

$$\hat{H}_{B,z} = \frac{\mu_B g_L B}{\hbar} \hat{L}_z \stackrel{(5.108)}{=} -i\mu_B g_L B \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (7.14)$$

Die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_{B,z}$  sind in der Ortsdarstellung die Kugelflächenfunktionen. Gehen wir von einem abstrakten Eigenzustand des Drehimpulsoperators  $|l, m\rangle$  aus, können nach (5.60) die Eigenwerte einfach berechnet werden zu:

$$\hat{H}_{B,z} |l, m\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} g_L \hat{L}_z |l, m\rangle \stackrel{(5.60)}{=} \mu_B B g_L m |l, m\rangle \quad (7.15)$$

Liegt ein externes Magnetfeld vor, können die ansonsten entarteten Zustände, welche durch die magnetische Quantenzahl  $m$  charakterisiert sind, aufspalten! Man spricht in diesem Fall vom *normalen Zeeman-Effekt*.

## 7.2 Stern-Gerlach-Apparat

Betrachten wir den Aufbau eines Stern-Gerlach-Apparates wie in Abbildung 39 dargestellt. Ein Strahl von Silberatomen mit wohldefinierter Geschwindigkeit wird durch ein stark inhomogenes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  mit einer durch die Polschuhe des Magneten vorgegebenen Orientierung  $\mathbf{n}$  geschickt.

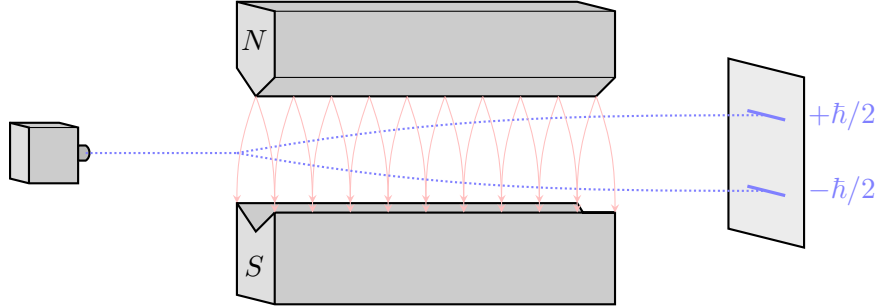


Abb. 39: Skizze des Stern-Gerlach-Versuchs mit zweifacher Aufspaltung des Teilchenstrahls.

Es wirkt nun analog zu (7.12) die folgende Kraft  $\mathbf{F}$  auf jedes Teilchen:

$$\mathbf{F} = -\nabla(-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (7.16)$$

$\boldsymbol{\mu}$  stellt das magnetische Moment dar. Es ist wichtig zu verstehen, dass diese ablenkende Kraft *nicht* die Lorentzkraft ist, sondern durch das magnetische Moment entsteht. Deshalb ist es auch wichtig, für das Experiment ungeladene Teilchen zu verwenden, da die Lorentzkraft das Ergebnis sonst völlig überlagern würde. Nehmen wir die Ausrichtung des Magnetfeldes als die  $z$ -Richtung an, dann vereinfacht sich Ausdruck (7.16) zu:

$$\mathbf{F} = \left( \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \right) \mathbf{e}_z \quad (7.17)$$

Für eine endliche Kraft auf die Teilchen ist es für das Experiment somit essentiell, dass das Magnetfeld tatsächlich einen endlichen Gradienten  $\frac{\partial B}{\partial z} \neq 0$  aufweist. Ist das Magnetfeld jedoch entlang einer beliebigen Richtung  $\mathbf{n}$  orientiert, kann man Ausdruck (7.16) auch folgendermaßen anschreiben:

$$\mathbf{F} = \left( |\boldsymbol{\mu}| \frac{\partial B}{\partial n} \cos(\alpha) \right) \mathbf{n} \quad (7.18)$$

Hier soll  $\frac{\partial B}{\partial n}$  die Ableitung von  $B \equiv |\mathbf{B}|$  in Richtung von  $\mathbf{n}$  sein, und  $\alpha$  den Winkel zwischen  $\boldsymbol{\mu}$  und  $\mathbf{B}$  darstellen.

Im Stern-Gerlach-Experiment wurde nun eine Aufspaltung des Strahls von Silberatomen in zwei Teilstrahlen beobachtet. Beim Versuch, die Aufspaltung klassisch zu interpretieren, könnte man zum Schluss kommen, dass das Drehmoment der Teilchen nicht statistisch verteilt ist, sondern dass in der Teilchenquelle nur zwei Teilchengruppen erzeugt werden: Jene mit einem Drehimpuls parallel zum Magnetfeld, und solche mit einem Drehimpuls antiparallel zum Magnetfeld. Das Problem mit dieser Interpretation ist aber, dass das Messergebnis völlig unabhängig von der Ausrichtung des Magnetfeldes ist. Egal, wie man das Magnetfeld ausrichtet, man beobachtet immer die Aufteilung in zwei Teilstrahlen! Das ergibt aus klassischer Sicht keinen Sinn und auch STERN und GERLACH waren vom Ergebnis ihres Experiments verwirrt. Sie hofften zwar die (beobachtete) Quantelung des magnetischen Moments nachweisen zu können, aber ein Bahndrehimpuls mit ganzzahliger Drehimpulsquantenzahl  $l = 1$  hätte gemäß der dreifachen magnetischen Entartung  $p(1) = (2 \cdot 1 + 1) = 3$  nach (5.64) zu drei Teilstrahlen führen müssen.

Eine mögliche Lösung dieses Problems bietet sich an, wenn wir von *halbzahligen* Drehimpulsen ausgehen.

### 7.3 Postulat des Spins

In Kapitel zum Drehimpuls haben wir entschieden, die Drehimpulsquantenzahl  $j$  aus (5.56) für den Bahndrehimpuls in  $l$  umzubenennen, und nur positive, ganzzahlige Werte zu zuzulassen. Es ist aber für die allgemeinen Drehimpulsquantenzahl  $j$  auch zulässig, positive, *halbzahlige* Werte zu wählen. Solche halbzahligen Drehimpulsquantenzahlen werden wir fortan dem „Spin“ zuordnen, wobei wir uns an dieser Stelle mit dem Spin eines einzelnen Elektrons beschäftigen wollen. Anstatt eines ganzzahligen Drehimpulses  $j$  wird für den Spin  $j = s = \frac{1}{2}$  gewählt, in Übereinstimmung mit der zweifachen Aufspaltung des Atomstrahls im Stern-Gerlach-Experiment. Die zugehörigen Operatoren benennen wir  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$ . Sie funktionieren äquivalent zu den Bahndrehimpulsoperatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$ , und folgen auch dieselben Eigenwertbeziehungen mit den Eigenfunktionen  $|s, m_s\rangle$ .

Um die beiden Linien im Stern-Gerlach-Experiment tatsächlich erklären zu können, muss analog zum Bahndrehimpuls auch zum Spin ein magnetisches (Spin-)Moment  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$  existieren. Abhängig vom tatsächlichen Wert des Spins (hier ist  $s = \frac{1}{2}$ ) erhalten wir für die magnetische Komponente  $m_s$  folgende Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten:

$$2s + 1 = 2$$

Allgemein gilt für die magnetische Komponente  $m_s$  des Spins  $s$ , dass dieser im Wertebereich  $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$  liegen muss. Im Falle eines einzelnen Spins mit  $s = \frac{1}{2}$  kann  $m_s$  daher nur zwei Werte annehmen, welche wir anschreiben können als:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (7.19)$$

Eine klare Interpretation des Spins ist schwierig; es bietet sich zwar an, den Elektronenspin als eine Art „Eigendrehimpuls“ zu verstehen, bei genauerer Betrachtung schlägt jedoch diese klassische Interpretation fehl. Das liegt daran, dass die Geschwindigkeit  $v$ , mit welcher der „Äquator“ eines Elektrons mit klassischem Elektronenradius rotieren müsste, die Lichtgeschwindigkeit übersteigen würde ( $v \gg c$ ).

Der Spin weist noch eine weitere verblüffende Eigenheit auf: Erst bei einer Rotation um  $\varphi = 4\pi$  geht eine Wellenfunktion wieder in sich selbst über. Für den Bahndrehimpuls erhalten wir hingegen  $\varphi = 2\pi$ , was der klassischen Erwartung entspricht. Es ist so, als müsse ein Elektron „zweimal um die eigene Achse rotieren“ bevor es wieder „gleich aussieht“. Erklärbar ist dies durch die magnetische Quantenzahl  $m_s$  des Spins, die halbzahlige ist und somit die Phase einer Wellenfunktion auch nur halb so schnell rotieren lässt:

$$\exp(im_s\varphi) = \exp\left(i\frac{\varphi}{2}\right) \stackrel{!}{=} \exp\left[i\left(\frac{\varphi}{2} + 2\pi\right)\right] = \exp\left[i\frac{(\varphi + 4\pi)}{2}\right]$$

Eine kohärente Beschreibung des Spins wird erst über die Lösung der Diracgleichung möglich, welche eine relativistische Erweiterung der Schrödingergleichung darstellt. Anstatt den Spin, wie im nicht-relativistischen Fall einfach zu postulieren und künstlich einzuführen, erhalten wir aus der Lösung der Diracgleichung sowohl den Spin, als auch Antiteilchen auf natürliche Art und Weise.

### 7.4 Eigensystem Spin

Im folgenden Kapitel werden wir uns mit einem reinen Spinsystem  $s = \frac{1}{2}$  befassen (es liegt also kein Bahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  vor) um die relevanten Eigenwertgleichungen, Operatoren und Darstellungsweisen kennenzulernen. Beginnen wir mit einer Betrachtung des magnetischen Moments des Spins  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} g_s \hat{\mathbf{S}} \quad (7.20)$$

Hier nimmt der Landé-Faktor  $g_s$  nicht mehr den trivialen Wert 1 an; es gilt konkret für den Elektronenspin:

$$g_s = 2.002319... \approx 2 \quad (7.21)$$

Der näherungsweise richtige Faktor  $g_s = 2$  lässt sich durch Lösung der Diracgleichung für Fermionen herleiten. Eine Betrachtung im Rahmen der Quantenfeldtheorie ermöglicht ein noch klareres Bild und die Bestimmung der Nachkommastellen.

#### 7.4.1 Spin-Operatoren und -Kommutatoren

Als ein Drehimpulsoperator erfüllt der Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$  die gleichen Kommutatorbeziehungen wie der Bahndrehimpuls  $\hat{L}$  und ist zudem ein Generator von Drehungen. Berechnen wir den Kommutator zwischen zwei Spinoperatoren ist folgende Beziehung immer erfüllt (anstelle von  $\hat{S}_j$  könnte hier jeder Vektoroperator  $\hat{V}_j$  eingesetzt werden):

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k \quad (7.22)$$

Wir können gleichzeitig zwei dem Spin zugehörige Quantenzahlen scharf messen: die Observable  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und eine einzige Komponente des Spins  $\hat{S}_i$ , wobei wir uns hier, wie üblich, auf die  $z$ -Richtung festlegen.  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  sind kompatibel und lassen sich somit gleichzeitig messen:

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (7.23)$$

Beziehung (7.23) ermöglicht uns wieder, ein gemeinsames Eigensystem zwischen dem Betrag des Spinoperators  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und einer willkürlichen Spin-Komponente  $\hat{S}_z$  zu finden. (7.22) verbietet zudem, dass gleichzeitig verschiedene Komponenten des Spins gemessen werden können, sodass unsere Festlegung auf die  $z$ -Komponente dazu führt, dass wir die  $x$ - und  $y$ -Komponenten nicht zugleich scharf messen können.

Wir wissen nun, welche Observablen wir gleichzeitig bestimmen können. Aber was ist die Wirkung der zugehörigen Operatoren? Da wir nur die allgemeine Drehimpulsquantenzahl  $j$  im Falle des Spins in  $s$  umbenannt haben (statt, wie beim Bahndrehimpuls, in  $l$ ), kennen wir die Antwort bereits: Es gelten die bereits bekannten Relationen (5.59), (5.60) und (5.61), nur ersetzen wir die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  mit der Spinquantenzahl  $s$ , und die magnetische Drehimpulsquantenzahl  $m$  mit magnetischen Spinquantenzahl  $m_s$ . Der Betragsoperator des Spins  $\hat{\mathbf{S}}^2$  wirkt daher auf einen Spineigenzustand  $|s, m_s\rangle$  auf folgende Weise:

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (7.24)$$

Die  $z$ -Komponente des Spins führt uns auf einen Eigenwert, welcher von der magnetischen Spinquantenzahl abhängig ist. Es gilt:

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (7.25)$$

Ebenso finden wir zum Drehimpuls äquivalente Varianten für Auf- und Absteigeoperator  $\hat{S}_{\pm}$ :

$$\hat{S}_{\pm} |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle \quad (7.26)$$

Für den Spin eines einzelnen Elektrons kennen wir bereits  $s = \frac{1}{2}$  beziehungsweise  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . Wir können den Eigenzustand somit neu anschreiben, wobei wir die folgenden Notationsvarianten wahlweise verwenden können:

$$|s, m_s\rangle = \begin{cases} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\rangle = |+\rangle = |0\rangle \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\rangle = |-\rangle = |1\rangle \end{cases} \quad (7.27)$$

Wir erhalten somit für (7.24) und (7.25) ein klareres Bild. Für ein einzelnes Elektron ist der Eigenwert des Betragsoperators  $\hat{\mathbf{S}}^2$  unabhängig von der Spinrichtung stets derselbe:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 |\uparrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{\mathbf{S}}^2 \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.24)}{=} \hbar^2 \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.27)}{=} \frac{3}{4} \hbar^2 |\uparrow\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |\downarrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{\mathbf{S}}^2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.24)}{=} \hbar^2 \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.27)}{=} \frac{3}{4} \hbar^2 |\downarrow\rangle\end{aligned}\quad (7.28)$$

Etwas mehr Variation lässt der Eigenwert von  $\hat{S}_z$  zu; es kommt je nach Ausrichtung des Spins zu einem positiven oder negativen Vorzeichen:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |\uparrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} +\frac{1}{2} \hbar \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.27)}{=} +\frac{1}{2} \hbar |\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z |\downarrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_z \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} -\frac{1}{2} \hbar \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.27)}{=} -\frac{1}{2} \hbar |\downarrow\rangle\end{aligned}\quad (7.29)$$

Auch die Leiteroperatoren verhalten sich wie erwartet, wobei  $\hat{S}_+ |\uparrow\rangle = \hat{S}_- |\downarrow\rangle = 0$  klarerweise verschwinden müssen:

$$\begin{aligned}\hat{S}_+ |\uparrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_+ \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, +\frac{3}{2} \right\rangle = 0 \\ \hat{S}_+ |\downarrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} \hbar |\uparrow\rangle \\ \hat{S}_- |\uparrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.27)}{=} \hbar |\downarrow\rangle \\ \hat{S}_- |\downarrow\rangle &\stackrel{(7.27)}{=} \hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{(7.26)}{=} \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left( -\frac{1}{2} - 1 \right)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = 0\end{aligned}\quad (7.30)$$

#### 7.4.2 Matrixdarstellung und Pauli-Matrizen

Bislang ließen sich alle unserer Wellenfunktionen im Ortsraum  $\mathcal{H}_r$  darstellen. Die Darstellung der neu hinzugekommenen Spin-Eigenzustände erfolgt ausschließlich in einem Spin-Hilbertraum  $\mathcal{H}_s$ . Um sämtliche Charakteristika eines Elektrons zu beschreiben, führen wir also einen gesamten Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ein, welcher sich aus einem Ortsanteil und einem Spinanteil zusammensetzt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r \otimes \mathcal{H}_s \quad \text{mit} \quad \dim \mathcal{H} = 2 \cdot \dim \mathcal{H}_r \quad (7.31)$$

Dass wir den Spin bei der Lösung der Schrödingergleichung überhaupt berücksichtigen ist eine *ad hoc*-Annahme, da erst die Diracgleichung auf natürliche Weise Spineigenzustände (sogenannte *Spinoren*) liefern wird. Bei einem einzelnen Elektron werden nur zwei Spinzustände ( $|+\rangle$  und  $|-\rangle$ ), beziehungsweise deren Superposition, realisiert. Der zugehörige Spin-Hilbertraum ist somit nach (7.31) zweidimensional.

Sei  $|\psi\rangle_s \in \mathcal{H}_s$  ein Eigenzustand der Operatoren  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$ , dann gilt für die einzelnen Eigenzustände Orthogonalität:

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \downarrow | \uparrow \rangle = \langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0 \quad (7.32)$$

Das Eigensystem muss außerdem vollständig sein; für unseren zweidimensionalen Hilbertraum gilt daher die einfache Beziehung:

$$\mathbb{1} = |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + |\downarrow\rangle \langle \downarrow| \quad (7.33)$$

Wir können einen beliebigen Spinzustand als eine Superposition von  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  darstellen, wobei für die Koeffizienten  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt:

$$|\psi\rangle_s = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle \quad (7.34)$$

$\alpha$  und  $\beta$  müssen folgende Beziehung erfüllen:  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Das dies gilt, kann schnell gezeigt werden, indem wir das Skalarprodukt berechnen:

$$\begin{aligned}\langle \psi | \psi \rangle_s &= (\alpha^* \langle \uparrow | + \beta^* \langle \downarrow |) (\alpha | \uparrow \rangle + \beta | \downarrow \rangle) = \\ &= \alpha^* \alpha \langle \uparrow | \uparrow \rangle + \beta^* \beta \langle \downarrow | \downarrow \rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad \square\end{aligned}$$

In Analogie zum  $\mathbb{R}^2$  als zweidimensionalen Vektorraum, können wir auch die Spineigenzustände  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  als Vektoren darstellen (wobei  $|\phi_i\rangle \in \{|+\rangle, |-\rangle\}$ ):

$$|\uparrow\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |\downarrow\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.35)$$

Wir könnten die vektorielle Darstellung von  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  auch umgekehrt definieren, die Notation muss jedoch konsistent bleiben. Der allgemeine Spinzustand aus (7.34) wird in dieser Vektorschreibweise angegeben als:

$$\psi_s = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | \psi \rangle_s \\ \langle \downarrow | \psi \rangle_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (7.36)$$

Im Eigenraum der Operatoren  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  lassen sich die Eigenzustände als Vektoren darstellen; eine spektrale Zerlegung erlaubt jedoch, auch die Operatoren als Matrizen darzustellen:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 &= \hat{\mathbf{S}}^2 \mathbf{1} = \hat{\mathbf{S}}^2 (|\uparrow\rangle \langle \uparrow | + |\downarrow\rangle \langle \downarrow |) \stackrel{(7.28)}{=} \frac{3\hbar^2}{4} (|\uparrow\rangle \langle \uparrow | + |\downarrow\rangle \langle \downarrow |) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \\ &\xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{3\hbar^2}{4} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{3\hbar^2}{4} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

In der Spin-Eigenbasis können wir  $\hat{\mathbf{S}}^2$  somit als eine Matrix der folgenden Form darstellen:

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.37)$$

Analog dazu, unter Verwendung von (7.29) für die  $z$ -Komponente des Spinoeprators  $\hat{S}_z$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z &= \hat{S}_z \mathbf{1} = \hat{S}_z (|\uparrow\rangle \langle \uparrow | + |\downarrow\rangle \langle \downarrow |) \stackrel{(7.28)}{=} \frac{\hbar}{2} (|\uparrow\rangle \langle \uparrow | - |\downarrow\rangle \langle \downarrow |) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \\ &\xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Wir können wir  $\hat{S}_z$  in der Spin-Eigenbasis angeben und finden die entsprechende Darstellung als Matrix als:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

Wie erwartet sind  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  in Matrixdarstellung diagonal – da die Beschreibung im gemeinsamen Eigensystem der beiden Operatoren stattfindet, können wir die Diagonalelemente als Eigenwerte identifizieren.

#### Beispiel: Matrixdarstellung von $\hat{S}_x$ und $\hat{S}_y$

Die Darstellung von  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  als Matrizen gestaltet sich als etwas trickreicher im Vergleich zur  $z$ -Komponente, da wir uns *nicht* im Spin-Eigensystem der beiden Operatoren befinden. Drücken wir  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  in Analogie zu (5.67) und (5.67) über  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  aus, folgt:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \quad \text{und} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i} (\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \quad (7.39)$$

Überlegen wir uns zuerst, wie die Matrixdarstellungen der Leiteroperatoren  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  aussehen. Wie in (7.37) und (7.38) fügen wir eine vollständige Eins  $\mathbb{1}$  ein und schreiben

$$\begin{aligned}\hat{S}_+ &= \hat{S}_+ \mathbb{1} = \hat{S}_+ |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + \hat{S}_+ |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \stackrel{(7.30)}{=} \hbar |\uparrow\rangle \langle\downarrow| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_- &= \hat{S}_- \mathbb{1} = \hat{S}_- |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + \hat{S}_- |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \stackrel{(7.30)}{=} \hbar |\downarrow\rangle \langle\uparrow| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Wir haben hier die Wirkung der Leiteroperatoren auf einen Multipllettzustand ausgenutzt: Der höchste Zustand  $|\uparrow\rangle$  kann nicht weiter erhöht werden, ebenso wie der niedrigste Zustand  $|\downarrow\rangle$  nicht weiter erniedrigt werden kann.  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  ergeben sich aus der entsprechenden Summation der Leiteroperatoren gemäß den Beziehungen (7.39):

$$\hat{S}_x \stackrel{(7.39)}{=} \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

$$\hat{S}_y \stackrel{(7.39)}{=} \frac{1}{2i} (\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2i} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (7.41)$$

Diese Matrizen sind *nicht* diagonal. Lassen wir  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  auf einen Eigenzustand  $|\uparrow\rangle$  oder  $|\downarrow\rangle$  wirken, ändert sich der Eigenzustand. Beispielsweise erhalten wir für  $\hat{S}_x |\downarrow\rangle = (\hbar/2) |\uparrow\rangle$ :

$$\hat{S}_x |\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

**Pauli-Matrizen**  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$  und  $\hat{S}_z$  werden üblicherweise mit den *Pauli-Matrizen*  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  (in der Literatur auch oft  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  und  $\sigma_3$  genannt) ausgedrückt, welche die folgende Form haben:

$$\sigma_x \equiv \sigma_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_y \equiv \sigma_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_z \equiv \sigma_3 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.42)$$

Es ist mit (7.38), (7.40) und (7.41) offensichtlich, dass sich die Komponenten des Spinoperators  $\hat{\mathbf{S}}$  und der Pauli-Matrizen nur durch einen konstanten Faktor  $\hbar/2$  unterscheiden, welcher dem Eigenwert von  $\hat{S}_z$  entspricht:

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i \quad (7.43)$$

Da der Unterschied nur in einem multiplikativen Faktor liegt, funktionieren sämtliche Eigenwertbeziehungen und Kommutatoren bei den Pauli-Matrizen gleich wie bei  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$  und  $\hat{S}_z$ , und unterscheiden sich nur durch den Faktor  $\hbar/2$ . Für den Kommutator aus (7.22) finden wir beispielsweise die äquivalente Relation:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad (7.44)$$

Die Richtigkeit des Kommutators (7.44) lässt sich leicht durch Einsetzen von (7.43) in (7.22) überprüfen. Zudem gilt für den Antikommutator (in der relativistischen Quantentheorie ist diese Beziehung ein bestimmender Teil der Clifford-Algebra):

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij} \quad (7.45)$$

(7.45) kann wieder durch das Einsetzen der eigentlichen Pauli-Matrizen überprüft werden. Wir können (7.44) und (7.45) ausnutzen um für beliebige Vektoroperatoren  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  eine allgemein gültige Beziehung zu finden:

$$(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma}\hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \quad (7.46)$$



### Beispiel: Produkt der Pauli-Matrizen und Vektoroperatoren

Beginnen wir mit der Antikommutatorbeziehung  $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$  und manipulieren diese um. Wir finden:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i + \sigma_j \sigma_i + \sigma_j \sigma_i = [\sigma_i, \sigma_j] + 2\sigma_j \sigma_i$$

Erneutes Umformen dieser Gleichung ermöglicht uns das Produkt zweier Pauli-Matrizen über den Kommutator und den Antikommutator darzustellen:

$$\sigma_j \sigma_i = \frac{1}{2} (\{\sigma_i, \sigma_j\} + [\sigma_i, \sigma_j]) \quad (7.47)$$

Wir können (7.47) dazu nutzen, um  $(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}} + i\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}})$  aus (7.46) herzuleiten.  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  sollen dabei beliebige Vektoroperatoren sein. Um die Ableitung dieser Beziehung zu erleichtern wechseln wir in die Indexschreibweise:

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{B}}) &= \sigma_i \sigma_j \hat{A}_i \hat{B}_j \stackrel{(7.47)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (\{\sigma_i, \sigma_j\} + [\sigma_i, \sigma_j]) \hat{A}_i \hat{B}_j \stackrel{(7.44, 7.45)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (2\delta_{ij} + 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k) \hat{A}_i \hat{B}_j = \\ &= \delta_{ij} \hat{A}_i \hat{B}_j + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \hat{A}_i \hat{B}_j = \\ &= \hat{A}_i \hat{B}_i + i\sigma_k \varepsilon_{ijk} \hat{A}_i \hat{B}_j = \\ &= (\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{A}})(\boldsymbol{\sigma} \hat{\mathbf{B}}) + i\boldsymbol{\sigma}(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \square \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde verwendet, dass  $\varepsilon_{ijk} \hat{A}_i \hat{B}_j$  dem Kreuzprodukt der Größen  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  entspricht.

**Eigenschaften der Pauli-Matrizen** Alle Pauli-Matrizen müssen die folgenden Eigenschaften erfüllen; dass diese Aussagen zutreffen, lässt sich wiederum leicht durch explizites Einsetzen der Pauli-Matrizen aus (7.42) bestätigen:

- **Hermitizität:** Jede der Pauli-Matrizen ist hermitesch, wodurch gilt:

$$\sigma_i^\dagger = \sigma_i \quad (7.48)$$

- **Unitarität:** Ebenso sind sämtliche Pauli-Matrizen unitär, daher:

$$\sigma_i^{-1} = \sigma_i^\dagger \quad (7.49)$$

- **Determinante:** Die Determinante einer beliebigen Pauli-Matrix ist immer gegeben durch:

$$\det\{\sigma_i\} = -1 \quad (7.50)$$

- **Spur:** Die Spur einer beliebigen Pauli-Matrix verschwindet:

$$\text{Tr}\{\sigma_i\} = 0 \quad (7.51)$$

- **Betragsquadrat:** Das Betragsquadrat der einzelnen Komponenten des Vektors der Pauli-Matrizen  $\sigma_i$  ergibt die Einheit (was aus der Hermitizität und der Unitarität von  $\sigma_i$  folgt):

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbf{1} \quad (7.52)$$

### 7.4.3 Blochkugel

Bisher sind wir zur Beschreibung des Spins immer von  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  als die scharf messbaren Observablen ausgegangen, während  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  „verschmiert“ sind. Lassen wir diese Vereinfachung nun fallen und gehen von Spin-Zuständen aus, welche im Spin-Raum parallel oder antiparallel zu einem beliebig ausgerichteten Einheitsvektor  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)^T$  orientiert sind. Wir suchen einen Spin-Operator  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$ , zu solchen Zuständen Eigenzustände sind. Es eignet sich eine Beschreibung in sphärisch-symmetrischen Koordinaten (für eine Einheitskugel  $r = 1$ ), wobei in der Richtung  $\mathbf{n}$  für den Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \equiv \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n}$  gilt:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} &= \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ \cos(\vartheta) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \sin(\vartheta) \sin(\varphi) + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cos(\vartheta) \right] \end{aligned} \quad (7.53)$$

Der Ausdruck aus (7.53) lässt sich mit Hilfe der Euler'schen Formel  $e^{\pm i\varphi} = \cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)$  vereinfachen. Wir finden daher den folgenden Ausdruck für  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$ :

$$\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \equiv \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}(\vartheta, \varphi) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) & \sin(\vartheta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta)e^{+i\varphi} & -\cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (7.54)$$

Wir haben somit einen kompakten Ausdruck für den Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$  für eine beliebige Orientierung  $\mathbf{n}$  des Spins gefunden. Wir können einen Eigenzustand von  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$  jedoch immer in der Eigenbasis von  $\hat{S}_z$  ausdrücken! Lösen wir also das Eigenwertproblem bezüglich  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$ , finden wir mit Hilfe der nachfolgenden Rechnung die Eigenwerte und Eigenzustände (7.55).

Die Eigenwerte von  $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$  werden berechnet mittels  $\det(\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} - \lambda \mathbf{1}) = 0$ , was das folgende charakteristische Polynom liefert:

$$0 = -\left(\frac{\hbar}{2} \cos(\vartheta) + \lambda\right) \left(\frac{\hbar}{2} \cos(\vartheta) - \lambda\right) - \frac{\hbar^2}{4} \sin^2(\vartheta) = \lambda^2 - \frac{\hbar^2}{4}$$

Wir finden zwei Eigenwerte  $\lambda_1 = +\hbar/2$  und  $\lambda_2 = -\hbar/2$ , genauso wie schon beim bereits bekannten Operator  $\hat{S}_z$ . Um die dazugehörigen Eigenzustände zu berechnen, verwenden wir die beiden trigonometrischen Relationen  $\cos^2(\vartheta/2) = (1 + \cos(\vartheta))/2$  und  $\sin^2(\vartheta/2) = (1 - \cos(\vartheta))/2$  sowie  $\sin(\vartheta) = 2 \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta/2)$ . Es folgt:

$$\begin{aligned}\lambda_1 : \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) - 1 & \sin(\vartheta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta)e^{+i\varphi} & -\cos(\vartheta) - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -\sin^2(\vartheta/2) & \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta/2)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta/2)e^{+i\varphi} & -\cos^2(\vartheta/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 : \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) + 1 & \sin(\vartheta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta)e^{+i\varphi} & -\cos(\vartheta) + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos^2(\vartheta/2) & \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta/2)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta/2)e^{+i\varphi} & \sin^2(\vartheta/2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

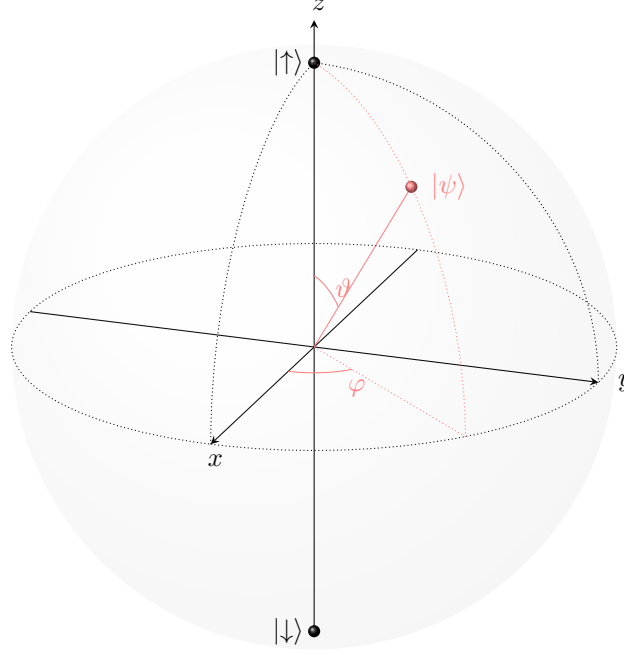
Wir erhalten durch Lösen dieser beiden Gleichungssysteme für die neuen Eigenzustände  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  und  $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle$ , ausgedrückt in der Eigenbasis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  von  $\hat{S}_z$ , die beiden allgemeinen Zustände:

$$\begin{aligned}|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle &= \begin{pmatrix} \cos(\vartheta/2)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta/2) \end{pmatrix} = \cos(\vartheta/2)e^{-i\varphi} |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta/2) |\downarrow\rangle \quad \text{zu} \quad \lambda_1 = +\frac{\hbar}{2} \\ |\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle &= \begin{pmatrix} \sin(\vartheta/2)e^{-i\varphi} \\ -\cos(\vartheta/2) \end{pmatrix} = \sin(\vartheta/2)e^{-i\varphi} |\uparrow\rangle - \cos(\vartheta/2) |\downarrow\rangle \quad \text{zu} \quad \lambda_1 = -\frac{\hbar}{2}\end{aligned} \quad (7.55)$$

Ein beliebiger Spin-Zustand  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  oder  $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle$  wird demnach in die Eigenzustände  $|\uparrow\rangle$  oder  $|\downarrow\rangle$  von  $\hat{S}_z$  entwickelt, wobei die Entwicklungskoeffizienten die Position auf der Oberfläche einer Einheitskugel beschreiben. Grafisch lässt sich dies anhand der *Bloch-Kugel* (oder auch *Poincaré-Kugel*)

genannt) verdeutlichen, auf der jeder Spinzustand  $|\psi\rangle = |\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  auf der Kugeloberfläche durch die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  eindeutig dargestellt werden kann. Gleichzeitig gibt diese Darstellung jene Raumwinkel an, in welcher der entsprechende Spinzustand scharf gemessen werden kann.

Dass jedem Zustand in einem zweidimensionalen komplexen Vektorraum eindeutig ein Raumwinkel zugeordnet werden kann, folgt letztlich aus dem Isomorphismus zwischen den Lie-Algebren für die  $SU(2)$  und die  $SO(3)$ . Für Spin-Quantenzahlen, die höher sind als  $s = \frac{1}{2}$ , gilt diese eindeutige Korrespondenz nicht mehr.

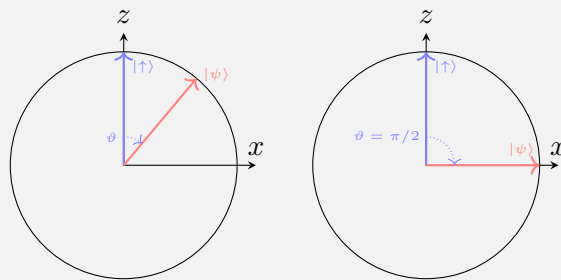


**Abb. 40:** Schematische Darstellung der Blochkugel mit einem beliebigen Zustand  $|\psi\rangle = |\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  mit den Raumwinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ .

### Beispiel: Drehung von Spin-Eigenzuständen

Zur Veranschaulichung von Spin-Zuständen in beliebige Richtungen wählen wir den einfachen Fall für einen festen Azimutwinkel  $\varphi = 0$  und einem variablen Polarwinkel  $\vartheta$ . Eingesetzt in die fertige Formel für die Spin-Eigenfunktionen (7.55) finden wir für ein allgemeines  $\vartheta$  den Zustand  $|\uparrow_{\vartheta,0}\rangle$ , beziehungsweise für  $\vartheta = \pi/2$  den Zustand  $|\uparrow_x\rangle$ :

$$|\uparrow_{\vartheta,0}\rangle = \cos(\vartheta/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta/2) |\downarrow\rangle \xrightarrow{\vartheta=\pi/2} |\uparrow_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$$



**Abb. 41:** Drehung eines Eigenzustandes des  $\hat{S}_z$ -Operators um (links) den beliebigen Winkel  $\vartheta$  beziehungsweise (rechts) um  $\vartheta = \pi/2$ . In beiden Fällen gilt  $\varphi = 0$ .

Mit  $\vartheta = \pi/2$  haben wir den allgemeinen Spinzustand  $|\uparrow_{\vartheta,0}\rangle$  direkt in die  $x$ -Achse gedreht. Wir können nun die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit welcher wir  $+\hbar/2$  für die Observable  $\hat{S}_z$  messen für ein System im Zustand  $|\uparrow_{\vartheta,0}\rangle$  beziehungsweise  $|\uparrow_x\rangle$ :

$$\langle \hat{P}_{\uparrow_{\vartheta,0}} \rangle = |\langle \uparrow | \uparrow_{\vartheta,0} \rangle|^2 = \cos^2(\vartheta/2) \xrightarrow{\vartheta=\pi/2} \langle \hat{P}_{\uparrow_x} \rangle = \frac{1}{2}$$

### Vertiefung: Moderne Interpretation des Stern-Gerlach-Versuchs

Kommt es zur Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld im Stern-Gerlach-Apparat und dem Spin des Teilchens, ändert sich dessen Energie. Die Energie während eines solchen Prozesses kann über den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ausgedrückt werden, welcher die folgende Form hat:

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} \approx 2 \frac{\mu_B}{\hbar} B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n} = \mu_B B \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{n} = \gamma \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{n} \quad (7.56)$$

Für eine beliebige Richtung  $\mathbf{n}$  des Magnetfeldes können wir (7.56) als Matrix in der Eigenbasis von  $\hat{\sigma}_z$  analog zu (7.54) anschreiben, wobei wir  $\mathbf{n}$  in sphärisch-symmetrischen Koordinaten nach (5.83) ausdrücken (wir gehen von einer Einheitskugel mit  $r = 1$  aus):

$$\hat{H} = \gamma \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) & \sin(\vartheta)e^{-i\varphi} \\ \sin(\vartheta)e^{+i\varphi} & -\cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (7.57)$$

Je nach Polar- und Azimutwinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  können wir die Struktur des Hamiltonoperators manipulieren. Es sollen noch drei Konfiguration der beiden Winkel  $\{\vartheta, \varphi\}$  hervorgehoben werden:  $\{\pi/2, 0\}$ ,  $\{\pi/2, \pi/2\}$  und  $\{0, 0\}$ , welche jeweils der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung des Magnetfeldes  $\mathbf{B}$  entsprechen – es ist offensichtlich, dass jene Konfigurationen jeweils eine der Pauli-Matrizen generieren.

Alle Teilchen, die sich nach der Messung im „oberen“ Teilstrahl befinden, sind Teilchen im Zustand  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$ , und haben einen Eigenwert von  $+\hbar/2$ . Nimmt also ein Teilchen den oberen Weg, und interpretiert man den Stern-Gerlach-Apparat als Messgerät, dann kann man sagen, man hat am Teilchen den Zustand  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  gemessen. Interpretiert man ihn als Gerät zur Präparation, kann man auch sagen, man hat das Teilchen im Zustand  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle$  präpariert. Umgekehrt sind alle Teilchen im „unteren“ Teilstrahl im Zustand  $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle$ , und haben einen Eigenwert von  $-\hbar/2$ . Der Stern-Versuch ist in Abbildung 39 dargestellt.

Erst mit der Quantenphysik und dem Konzept des Spins ergibt der Ergebnis des Stern-Gerlach-Versuchs Sinn: Der Stern-Gerlach-Apparat ist ein Messgerät, das den Spin der Teilchen in einer bestimmten Richtung (beispielsweise in der  $z$ -Richtung) misst. Wenn ein Teilchen vor der Messung nicht präpariert wurde, dann hat es – in einem sehr fundamentalen Sinn – keine festgelegte Spin-Ausrichtung. Es ist nicht nur einfach so, dass wir die Ausrichtung nicht kennen, sondern sie existiert real noch nicht. Erst durch die Messung „entsteht“ gewissermaßen die beobachtete Realität, in der das Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen entweder parallel oder antiparallel zur Messrichtung ausgerichtet ist – und zwar unabhängig davon, für welche Messrichtung man sich entschieden hat.

Nach der Messung mit dem Stern-Gerlach-Apparat hat man jedoch zwei Teilstrahlen, und in jedem Teilstrahl haben die Teilchen eine wohldefinierte Spin-Ausrichtung entlang der gewählten Achse. Wenn man danach wieder entlang dieser Achse misst, kann man das Messergebnis mit Sicherheit vorhersagen. Dies ist ein Beispiel dafür, dass in der Quantenmechanik jeder Messvorgang gleichzeitig auch eine Präparationsvorgang ist.

## 7.5 Gesamtdrehimpuls

### Motivation: Gesamtdrehimpuls

Wir wollen nun zum Gesamtdrehimpuls eines Systems übergehen, welches mehr als einen Drehimpuls als Freiheitsgrad besitzt. Dabei kann es sich sowohl um einzelne Teilchen mit beispielsweise Spin und Bahndrehimpuls handeln, als auch um den Gesamtdrehimpuls mehrerer Teilchen, welche beispielsweise unterschiedliche Eigendrehimpulse/Spins besitzen. Um das Verhalten solcher Systeme zu verstehen, ist es notwendig die Addition der einzelnen Drehimpulsoperatoren durchzuführen und eine quantenmechanische Darstellung der neuen Eigenzustände zu finden.

Ein relevantes Beispiel für den Gesamtdrehimpuls ist wieder einmal das Wasserstoffatom. Das Elektron im Wasserstoffatom besitzt sowohl einen Bahndrehimpuls als auch einen Spin. Im externen Magnetfeld beobachtet man eine Aufspaltung der Emissions- und Absorptionslinien – diese Aufspaltung und die entsprechende Anzahl an erlaubten Übergängen lässt sich nur durch einen Gesamtdrehimpuls beschreiben, welcher die Koppelung der einzelnen Drehimpulsoperatoren berücksichtigt.

Ein weiteres Beispiel ist das Helium-Atom, welches aus zwei Elektronen und dem Kern besteht. Für den Fall, dass man den Bahndrehimpuls beider Elektronen vernachlässigt oder  $l = 0$  annimmt, erfordert die Beschreibung des Gesamtdrehimpulses beider Elektronen, dass die Koppelung der Spins berücksichtigt wird. In der gekoppelten Basis erhält man einen sogenannten Singulett-Zustand mit Gesamtspin  $S = 0$  (Parahelium) und einen Triplett-Zustand mit  $S = 1$  (Orthohelium). Diese Zustände lassen sich außerdem zum Verständnis der sogenannten Quantenverschränkung benutzen.

Wir gehen nun von einem einzelnen, freien Elektron über zum Wasserstoffatom aus dem vorhergegangenen Kapitel und versuchen mit den hier gewonnenen Kenntnissen über den Spin ein vollständigeres Bild für das in diesem System gebundene Elektron zu finden. Das im Zentralpotential gebundenen Elektron (ohne Spin) lässt sich durch die Quantenzahlen  $\{n, l, m_l\}$  charakterisieren; die Beschreibung des Spinzustands erfordert die zusätzlichen Quantenzahlen  $\{s, m_s\}$ . Aus (7.31) wissen wir, dass der Bahndrehimpuls und der Spin in unterschiedlichen Räumen  $\mathcal{H}_r$  und  $\mathcal{H}_s$  existieren – ein Produktzustand  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  sei entsprechend gegeben durch:

$$|\psi\rangle = |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle \equiv |n, l, m_l; s, m_s\rangle \quad (7.58)$$

Für das Skalarprodukt zweier normiert Zustände  $|\psi\rangle$  und  $|\psi'\rangle$  folgt Orthogonalität. Es gilt:

$$\langle\psi|\psi'\rangle = \langle n, l, m_l; s, m_s | n', l', m'_l; s', m'_s \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{ss'} \delta_{m_s m'_s} \quad (7.59)$$

Der Einfachheit halber werden wir im Folgenden immer davon ausgehen, dass  $n = n'$  gilt, da uns vorerst nur die Relationen zwischen Bahndrehimpuls und Spin interessieren. Sowohl  $\hat{\mathbf{L}}$  als auch  $\hat{\mathbf{S}}$  sind Drehimpulsoperatoren und lassen sich analog beschreiben. Der Unterschied besteht im Wirkungsraum, in welchem diese Operatoren existieren. Ziel soll es nun sein,  $|\psi\rangle$  dahingehend zu transformieren, welche die Beschreibung eines gesamten Drehimpulses ermöglicht.

### 7.5.1 Produktbasis und gekoppelte Basis

Bisher haben wir im Ortsraum folgende kompatible Operatoren gefunden:  $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ . Wir sind somit in der Lage, sowohl die Energie, als auch den Betrag des Drehimpulses und dessen  $z$ -Komponente gleichzeitig scharf zu messen. Wir identifizieren dieses Set an Observablen mit den folgenden „guten“ Quantenzahlen:

$$\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\} \implies \{n, l, m_l\}$$

Durch das Hinzufügen des Spinsystems stehen uns nun allerdings zwei weitere Operatoren zur Verfügung, welche gleichzeitig scharf gemessen werden können:  $\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ . Wieder finden wir einen Satz an „guten“ Quantenzahlen, welche gleichzeitig bestimmt werden können:

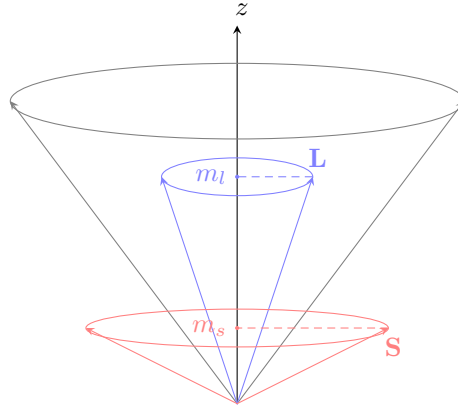
$$\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\} \Rightarrow \{s, m_s\}$$

Es stellt sich uns nun aber die Frage, ob  $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$  und  $\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  kompatible Operatoren sind und eine gleichzeitige Messung der jeweiligen Observablen möglich ist. Da die Operatoren des Ortsraums  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  nicht auf den Spin-Anteil eines Zustandes wirken können und umgekehrt, erkennen wir sofort, dass eine gleichzeitige Messung dieser Größen möglich sein wird. Für  $\hat{H}$  ist eine solche eindeutige Aussage *ad hoc* nicht möglich, da im Hamiltonoperator sehr wohl Terme auftreten können, welche auf den Spin wirken (zum Beispiel beim Wasserstoffatom im Magnetfeld). Falls dies der Fall ist, und Terme auftreten, welche nicht mit  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  kommutieren, lässt sich im Allgemeinen kein gemeinsames Eigensystem finden.

**Produktbasis** Gehen wir der Einfachheit halber davon aus, dass der Hamiltonoperator gänzlich unabhängig vom Spin ist, wodurch  $\{\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  ein Satz kompatibler Observablen ist und eine Charakterisierung einer Wellenfunktion der Form (7.58) möglich ist. Wir sprechen in diesem Fall von der *Produktbasis* mit den Quantenzahlen:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z; \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\} \Rightarrow \{l, m_l; s, m_s\} \quad (7.60)$$

In dieser Darstellungsweise sind  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  unabhängig voneinander, und es ist, wie aus Abbildung 42 hervorgeht, eine getrennte Messung von  $m_l$  und  $m_s$  möglich!



**Abb. 42:** Schematische Darstellung der Produktbasis: Bahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  und Spin  $\hat{\mathbf{S}}$  sind unabhängig voneinander und es ist eine getrennte Messung der Projektionen in die  $z$ -Richtung möglich ( $m_l$  und  $m_s$ ).

Dieser Satz an kompatiblen Observablen ist jedoch nicht eindeutig, da wir einen weiteren Satz an kompatiblen Observablen mithilfe des *Gesamtdrehimpulses*  $\hat{\mathbf{J}}$  bauen können:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{L}} \otimes \mathbb{1}_s + \mathbb{1}_r \otimes \hat{\mathbf{S}} \quad (7.61)$$

$\hat{\mathbf{J}}$  wirkt somit sowohl auf Eigenzustände des Bahndrehimpulses als auch auf Eigenzustände des Spins und erfüllt im Allgemeinen trotzdem die Funktion eines Drehimpulsoperators. Wieder gilt, nun in ihrer vollen Allgemeinheit, die bereits bekannte Kommutatorrelation:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (7.62)$$

Das dies erfüllt sein muss, lässt sich leicht überprüfen, indem wir die bereits bekannten Kommutatoren (5.23) und (7.22) verwenden. Wir zeigen:

$$\begin{aligned}
 [\hat{J}_i, \hat{J}_j] &= [\hat{L}_i + \hat{S}_i, \hat{L}_j + \hat{S}_j] = \\
 &= [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{S}_j] + [\hat{S}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] \stackrel{(5.23, 7.22)}{=} \\
 &= i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k + i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k = \\
 &= i\hbar\epsilon_{ijk}(\hat{L}_k + \hat{S}_k) \stackrel{(7.61)}{=} \\
 &= i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{J}_k \quad \square
 \end{aligned} \tag{7.63}$$

Zudem gilt wieder, dass der Operator für den Betrag des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und der Operator für die  $z$ -Komponente  $\hat{J}_z$  kompatibel sind, und somit ein gemeinsames Eigensystem gebildet werden kann:

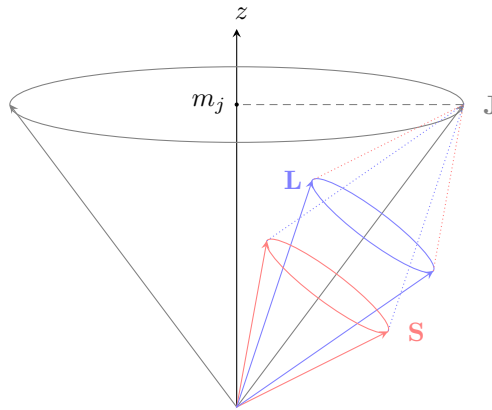
$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{7.64}$$

Ob sich nun der Satz von kompatiblen Observablen  $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$  zu den Observablen der Produktbasis (7.60) hinzufügen lässt, ist im Vorhinein jedoch nicht mehr klar. Dazu stellen wir uns die Frage, ob  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und  $\hat{J}_z$  mit den Observablen  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  kommutieren –  $\hat{H}$  wurde hier weggelassen, da der Hamiltonoperator maximal Linearkombinationen von  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  enthalten wird.

**Gekoppelte Basis** Für  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$  kann schnell sichergestellt werden, dass diese Observable kompatibel mit sämtlichen anderen Observablen  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  ist. Aber wie sieht es mit  $\hat{\mathbf{J}}^2$  aus?  $\hat{\mathbf{J}}^2$  lässt sich anschreiben als:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2(\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z) \tag{7.65}$$

Der Term  $\hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2$  stellt kein Problem dar, da dieser wieder mit sämtlichen anderen Observablen kompatibel ist. Allerdings kommutieren die Querkomponenten  $\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y$  nicht mit den Observablen  $\{\hat{L}_z, \hat{S}_z\}$ ! Wir finden also *kein* gemeinsames Eigensystem der Form  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ !



**Abb. 43:** Schematische Darstellung des Gesamtdrehimpulses  $\hat{\mathbf{J}}$  und dessen Komponenten  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$ . Wir erkennen, dass wir Bahndrehimpuls und Spin nicht scharf gemessen werden können, da sie um den Gesamtdrehimpuls präzedieren.

Ohne Beweis gilt der folgende Satz: In einem System mit mehr als einem Satz an simultan diagonalisierbaren Operatoren ist die Zahl der zueinander kompatiblen und voneinander unabhängigen Operatoren eine Erhaltungsgröße. Für unseren Fall bedeutet das also, dass wir nur vier zueinander kompatible Observablen finden können. Wir entscheiden uns für den Satz:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\} \implies \{l, s, j, m_j\} \tag{7.66}$$

Während  $\hat{J}_z$  bereits zuvor als kompatibel zu den anderen Operatoren erkannt wurde, sind die problematischen Operatoren  $\{\hat{L}_z, \hat{S}_z\}$  nun entfernt worden.  $\hat{\mathbf{J}}^2$  ist kompatibel mit  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und natürlich auch mit  $\hat{J}_z$ . Wir sprechen im Falle von (7.66) von der *gekoppelten Basis*.

In der gekoppelten Basis  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$  lässt sich nur die magnetische Komponente des Gesamtdrehimpulses  $m_j$  tatsächlich gleichzeitig mit  $l$ ,  $s$  und  $j$  „scharf“ messen –  $m_l$  und  $m_s$  hingegen nicht. Auf der anderen Seite ist es in der Produktbasis  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  nicht möglich, den Betrag des Gesamtdrehimpulses sowie dessen  $z$ -Komponente gleichzeitig mit den anderen Observablen der Produktbasis zu messen. Die Wahl der Basis hängt von der jeweiligen Problemstellung ab. In einem starken externen Magnetfeld sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Drehimpulsen und dem Magnetfeld so groß, dass die Gesamtspinquantenzahl  $j$  keine gute Quantenzahl mehr ist, um die Zustände zu beschreiben – die Drehimpulse  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  koppeln jeweils einzeln an das externe Magnetfeld, wodurch die Quantenzahlen  $l$  und  $s$  bestimmt werden können (Paschen-Back-Effekt). Die Produktbasis ist daher günstig bei Messungen mit einem starken externen Magnetfeld. In einem schwachen externen Magnetfeld ist hingegen die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls der dominierende Einfluss auf das Systemverhalten, und daher die gekoppelte Basis zu bevorzugen. Hier koppelt der Gesamtdrehimpuls  $\hat{\mathbf{J}}$  an das Magnetfeld.

### 7.5.2 Zustände in der Produktbasis und gekoppelten Basis

Gegeben seien zwei allgemeine Drehimpulse  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$ . Beispielsweise könnte es sich bei  $\hat{\mathbf{J}}_1$ , wie im vorigen Abschnitt, um den Bahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$ , und bei  $\hat{\mathbf{J}}_2$  um den Spin  $\hat{\mathbf{S}}$  eines Wasserstoffatoms handeln. Wir wollen hier aber bewusst eine allgemeine Formulierung wählen, um zu verdeutlichen, dass die folgenden Relationen für beliebige Drehimpulsoperatoren gelten. Der Gesamtdrehimpuls des Systems wird so zu:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \quad (7.67)$$

In welchem Intervall liegen nun die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  der Operatoren  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und  $\hat{J}_z$ ? Während die Beträge von  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$  fixiert sind, kann sich die Richtung relativ zueinander ändern – es ist demnach möglich, dass die einzelnen Drehimpulse in die gleiche Richtung zeigen, oder auch in die entgegengesetzte. Es folgt:

$$|j_1 - j_2| = j_{\min} \leq j \leq j_{\max} = j_1 + j_2 \quad (7.68)$$

Die Berechnung von  $m_j$  gestaltet sich einfacher, da jede Kombination von  $m_{j_1} + m_{j_2}$  existieren muss. Beschränkt wird die magnetische Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses von der maximalen (anti-)parallelen Ausrichtung von  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$ . Es gilt daher:

$$m_{j,\max} = m_{j_1,\max} + m_{j_2,\max} \quad (7.69)$$

Für jedes  $j_i$  lassen sich  $(2j_i + 1)$ -Zustände finden, welche sich nur in ihrer magnetischen Quantenzahl unterscheiden. Betrachten wir ein System, welches aus zwei Drehimpulsen  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$  mit den Quantenzahlen  $j_1$  und  $j_2$  besteht, im Rahmen der Produktbasis erhalten wir somit die folgende Gesamtzahl an Zuständen in der Produktbasis:

$$p(j_1, j_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (7.70)$$

Die Drehimpulse  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$  sind bei Betrachtung in der Produktbasis voneinander unabhängig und liefern jeweils für sich eine bestimmte Anzahl von Zuständen  $(2j_1 + 1)$  und  $(2j_2 + 1)$ . Gleichzeitig müssen in der gekoppelten Basis genau gleich viele Zustände existieren; für jeden



möglichen Wert von  $j$  zwischen  $j_{\min} \leq j \leq j_{\max}$  soll es wieder genau  $(2j + 1)$  realisierbare Zustände geben. Wir müssen daher noch überprüfen, dass dies mit der Gesamtanzahl an erlaubten Werten für  $j$  gemäß (7.70) vereinbar ist. Es gilt für  $j_1 \geq j_2$ :

$$\begin{aligned}
 p(j_1, j_2) &= \sum_{j=j_1-j_2}^{j=j_1+j_2} (2j + 1) = \\
 &= 2 \sum_{k=0}^{2j_2} [2(k + j_1 - j_2) + 1] = \\
 &= 2 \sum_{k=0}^{2j_2} k + \sum_{k=0}^{2j_2} (2j_1 - 2j_2 + 1) = \left| \sum_{k=0}^n k = \frac{n}{2}(n + 1) \right. \\
 &= 2 \frac{2j_2}{2} (2j_2 + 1) + \sum_{k=0}^{2j_2} (2j_1 - 2j_2 + 1) = \left| \sum_{k=0}^n c = (n + 1)c \right. \\
 &= 2j_2 (2j_2 + 1) + (2j_2 + 1) (2j_1 - 2j_2 + 1) = \\
 &= 2j_2 (2j_2 + 1) - (2j_2 + 1) 2j_2 + (2j_2 + 1) (2j_1 + 1) = \\
 &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad \square
 \end{aligned} \tag{7.71}$$

Wie zu erwarten, erhalten wir sowohl in der Produktbasis als auch in der gekoppelten Basis die gleiche Anzahl an realisierbaren Zuständen. Die Gesamtanzahl der Zustände bleibt bei der Transformation in die neue Basis erhalten!

#### Beispiel: Produktbasis und gekoppelte Basis für System mit $j_1 = \frac{5}{2}$ und $j_2 = 1$

Betrachten wir zur Verdeutlichung des Konzeptes der gekoppelten Basis ein konkretes Beispiel mit  $j_1 = \frac{5}{2}$  und  $j_2 = 1$ . Wir erhalten im Sinne der Produktbasis (7.70) insgesamt  $(2 \cdot \frac{5}{2} + 1) \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 6 \cdot 3 = 18$  Basisvektoren mit jeweils unterschiedlichen Quantenzahlen  $\{j, m_j\}$ . Für die Betragsquantenzahl  $j$  des Operators  $\hat{\mathbf{J}}^2$  gilt nach (7.68):

$$\left| \frac{5}{2} - 1 \right| = \frac{3}{2} \leq j \leq \frac{7}{2} = \frac{5}{2} + 1$$

In der unteren Abbildung ist schematisch dargestellt, wie sich die Drehimpulse in den Extremfällen  $j_{\max} = j_1 + j_2$  und  $j_{\min} = |j_1 - j_2|$  ausrichten können.

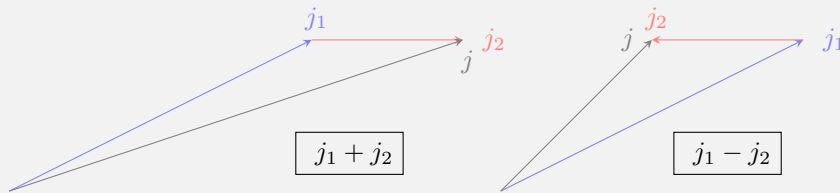


Abb. 44: Maximale und minimale Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$ .

Wir finden sämtliche Werte für  $j$ , indem wir von  $j_{\min} = \frac{3}{2}$  ausgehend immer  $+1$  rechnen, bis wir bei  $j_{\max} = \frac{7}{2}$  ankommen. Insgesamt sind so für  $j$  die folgenden Werte möglich

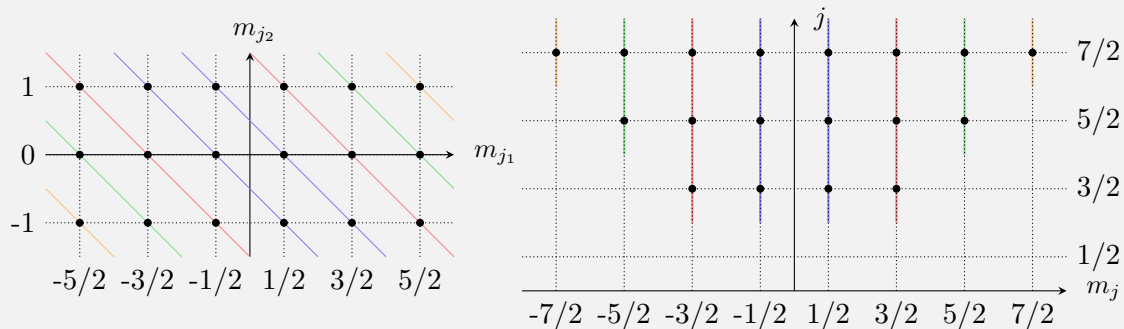
$$j \in \left\{ \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \right\}$$

Sämtliche Werte für  $m_j$  müssen nun für jedes  $j$  im Intervall  $-j \leq m_j \leq j$  liegen. Beginnen wir bei  $m_{j,\min}$  führt sukzessives Erhöhen um  $+1$  auf sämtliche mögliche Werte der magnetischen Quantenzahl. Da wir in diesem Beispiel drei Werte für  $j$  finden, müssen wir dieses

Prozedere dreimal für jedes einzelne  $j$  wiederholen. Wir finden somit sämtliche möglichen Zustände in der gekoppelten Basis als:

$$\begin{aligned} j = \frac{3}{2} : m_j &\in \left\{ -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\} \\ j = \frac{5}{2} : m_j &\in \left\{ -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \right\} \\ j = \frac{7}{2} : m_j &\in \left\{ -\frac{7}{2}, -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \right\} \end{aligned}$$

Wir können alle möglichen  $m_j$  aber auch grafisch identifizieren: Wir nutzen  $m_{j_1}$  und  $m_{j_2}$  als Koordinaten und markieren in diesem System jedes Paar  $\{m_{j_1}, m_{j_2}\}$ , wie in der linken Grafik aus Abbildung 45 dargestellt. Wir finden  $p(j_1, j_2) = 18$  verschiedene Punkte, indem wir bei jedem Punkt  $m_j = m_{j_1} + m_{j_2}$  summieren. Es wird sofort ersichtlich, dass alle Punkte auf den Diagonalen denselben Wert  $m_j$  haben.



**Abb. 45:** (Links) Darstellung sämtlicher Zustände in der Produktbasis. (Rechts) Gleiches System wird in der gekoppelten Basis dargestellt.

Wir zeichnen ein weiteres Koordinatensystem wie in der rechten Grafik aus Abbildung 45, dieses Mal mit den Achsen  $m_j$  und  $j$ . Hier können nun wieder alle 18 Punkte eingezeichnet werden: Auf der Höhe von  $j = \frac{3}{2}$  tragen wir waagrecht alle Punkte von  $m_j = -\frac{3}{2}$  bis  $m_j = +\frac{3}{2}$  ein, auf der Höhe  $j = \frac{5}{2}$  gibt es waagrecht Punkte von  $m_j = -\frac{5}{2}$  bis  $m_j = +\frac{5}{2}$ , und schließlich bei  $j = \frac{7}{2}$  geht  $m_j$  von  $-\frac{7}{2}$  bis  $+\frac{7}{2}$ . Beide Abbildungen sind direkt ineinander überführbar: Aus den diagonalen Linien der linken Abbildung (Produktbasis) werden in der rechten Abbildung senkrechte Koordinatenlinien (gekoppelte Basis) – eine gute Indiz, dass wir mittels linearer Transformationen von der Produktbasis in die gekoppelte Basis wechseln können. Bis auf  $m_j = \pm\frac{7}{2}$  gibt es für jedes  $m_j$  jeweils mehrere Werte für  $j$ .

### 7.5.3 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Betrachten wir ein System, dessen Eigenzustände  $|l, m_l; s, m_s\rangle$  in der Produktbasis zu den jeweiligen Observablen  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z; \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  bekannt sind. Wir wollen den Eigenzustand  $|l, s, j, m_j\rangle$  in der gekoppelten Basis  $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$  durch eine Linearkombination der Eigenzustände der Produktbasis darstellen. Dazu führen wir folgende lineare Transformation durch:

$$|l, s, j, m_j\rangle = \mathbb{1} |l, s, j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle l, m_l; s, m_s | l, s, j, m_j \rangle |l, m_l; s, m_s\rangle \quad (7.72)$$

$|l, s, j, m_j\rangle$  wird also in den Eigenfunktionen  $|l, m_l; s, m_s\rangle$  entwickelt: Der Entwicklungskoeffizient  $\langle l, m_l; s, m_s | l, s, j, m_j \rangle$  heißt *Clebsch-Gordan-Koeffizient*. Für die Eigenzustände der gekoppelten Basis gilt wie für die Produktbasis in (7.59):

$$\langle l, s, j, m_j | l, s, j', m'_j \rangle = \delta_{ll'} \delta_{ss'} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (7.73)$$

Führen wir die Transformation explizit durch, müssen wir beachten, dass wir die Quantenzahlen  $l$  und  $s$  gleich lassen und nur  $m_l$  und  $m_s$  in die entsprechenden  $j$  und  $m_j$  überführen. Für (7.73) kann man so weiter ausführen:

$$\begin{aligned}\delta_{jj'}\delta_{m_j m'_j} &= \langle l, s, j, m_j | \mathbb{1} | l, s, j', m'_j \rangle = \\ &= \sum_{m_l, m_s} \langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle \langle l, m_l; s, m_s | l, s, j', m'_j \rangle = \\ &= \sum_{m_l, m_s} \langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle \langle l, s, j', m'_j | l, m_l; s, m_s \rangle\end{aligned}\quad (7.74)$$

Wir verwenden  $\langle l, m_l; s, m_s | l, s, j', m'_j \rangle = \langle l, s, j', m'_j | l, m_l; s, m_s \rangle^* = \langle l, s, j', m'_j | l, m_l; s, m_s \rangle$  für *reelle* Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Assoziieren wir  $\langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle$  mit der reellen Transformationsmatrix  $A_{ij}$  und bilden das Matrixprodukt  $A_{ij}A_{kj}$  – mit denselben Annahmen wie in (7.74) erhalten wir:

$$\sum_j A_{ij}A_{kj} = \sum_j A_{ij}A_{jk}^T \stackrel{!}{=} \delta_{ik} = \mathbb{1} = AA^{-1}$$

Aus dem Vergleich mit den Transformationsmatrizen  $A$  erkennen wir sofort, dass die Transformationsmatrix von der Produktbasis in die gekoppelte Basis durch eine orthogonale Matrix  $A^{-1} = A^T$  repräsentiert wird.

Eine analoge Ableitung kann man für die Transformation aus der gekoppelten Basis in die Produktbasis durchführen. Dadurch erhält man die inverse Transformationsmatrix (hier würde (7.59) gelten). Kennen wir bereits  $A$  können wir die Inverse aufgrund der Orthogonalität durch einfaches Transponieren der Matrix erhalten!

Bisher wurde die Berechnung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten beziehungsweise die explizite Transformation zwischen den beiden Darstellungsweisen sehr abstrakt behandelt: In den folgenden Beispielen wird genauer auf den Wechsel zwischen Produkt- und gekoppelter Basis eingegangen. Wir werden an dieser Stelle sehr einfache Fälle behandeln, dieselben Verfahren lassen sich aber problemlos auf komplexere Systeme übertragen.

### Beispiel: Clebsch-Gordan-Koeffizienten für System mit $s_1 = \frac{1}{2}$ und $s_2 = \frac{1}{2}$

In diesem Beispiel handle es sich bei den zuvor allgemein bezeichneten Drehimpulsen  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$  um die Spins  $\hat{\mathbf{S}}_1$  und  $\hat{\mathbf{S}}_2$  zweier Spin-1/2-Teilchen. Die Produktbasis ist also  $\{\hat{\mathbf{S}}_1^2, \hat{S}_{z,1}; \hat{\mathbf{S}}_2^2, \hat{S}_{z,2}\}$ , und ein zugehöriger Eigenzustand wird prinzipiell als  $|s_1, m_{s,1}; s_2, m_{s,2}\rangle$  mit vier Quantenzahlen dargestellt. Da die Spinquantenzahlen  $s_1 = \frac{1}{2}$  und  $s_2 = \frac{1}{2}$  fix gegeben sind (und auch in der gekoppelten Basis gleich bleiben), müssen wir sie an dieser Stelle nicht ständig explizit anschreiben, und können daher sämtliche Zustände in der folgenden, verkürzten Notation angeben:

$$|s_1, m_{s,1}; s_2, m_{s,2}\rangle \equiv |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$$

Die Produktbasis können wir verkürzt mit  $\{\hat{S}_{z,1}, \hat{S}_{z,2}\}$  angeben. Nach (7.70) beträgt die Gesamtanzahl der Zustände  $(2 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2 \cdot 2 = 4$ . Die realisierbaren Zustände sind somit gegeben durch:

$$|m_{s,1}; m_{s,2}\rangle \in \{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\} = \{|\phi_i\rangle\}$$

Zudem ist zu beachten, dass ein Operator aus dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_s^{(1)}$  nur auf den jeweils ersten Zustand wirken kann.  $\hat{S}_z^{(1)}$  wirkt beispielsweise so:

$$\hat{S}_z^{(1)} |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle \equiv (\hat{S}_z^{(1)} \otimes \mathbb{1}^{(2)}) (|m_{s,1}\rangle \otimes |m_{s,2}\rangle) \stackrel{(7.25)}{=} \hbar m_{s,1} |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$$

Analog können wir die Wirkung für  $\hat{S}_z^{(2)}$ , einen Operator aus  $\mathcal{H}_s^{(2)}$ , bestimmen. Der jeweilig andere Zustand wird also vom Operator nicht beeinflusst. Was passiert nun aber, wenn wir mit  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  auf einen Zustand aus  $|m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$  wirken? Beginnen wir  $\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}$ :

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |\uparrow\uparrow\rangle &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) |\uparrow\uparrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)} |\uparrow\uparrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)} |\uparrow\uparrow\rangle \stackrel{(7.29)}{=} \frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\uparrow\rangle \\ \hat{S}_z |\uparrow\downarrow\rangle &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) |\uparrow\downarrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)} |\uparrow\downarrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)} |\uparrow\downarrow\rangle \stackrel{(7.29)}{=} \frac{\hbar}{2} |\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar}{2} |\uparrow\downarrow\rangle = 0 \\ \hat{S}_z |\downarrow\uparrow\rangle &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) |\downarrow\uparrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)} |\downarrow\uparrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)} |\downarrow\uparrow\rangle \stackrel{(7.29)}{=} -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar}{2} |\downarrow\uparrow\rangle = 0 \\ \hat{S}_z |\downarrow\downarrow\rangle &= (\hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}) |\downarrow\downarrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)} |\downarrow\downarrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)} |\downarrow\downarrow\rangle \stackrel{(7.29)}{=} -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar}{2} |\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar |\downarrow\downarrow\rangle\end{aligned}$$

Wir können die Wirkung von  $\hat{S}_z$  in der Produktbasis als eine Matrix darstellen:

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \textcolor{blue}{0} & \textcolor{blue}{0} & 0 \\ 0 & \textcolor{blue}{0} & \textcolor{blue}{0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (7.75)$$

Der blau eingefärbte Bereich der Matrix entspricht einem entarteten Unterraum. Für die Eigenzustände der Produktbasis  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$  finden wir in beiden Fällen den Eigenwert 0. Eine ähnliche Entartung werden wir auch für den Betragsoperator  $\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}^{(1)} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2$  finden, wobei wir Operator  $\hat{\mathbf{S}}^2$  zuerst auf eine nutzbare Form bringen müssen:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 &= (\hat{\mathbf{S}}^{(1)} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2 = \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\hat{\mathbf{S}}^{(1)}\hat{\mathbf{S}}^{(2)} = \\ &= \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\left(\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + \hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}\right) \\ &= \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} + 2\Sigma\end{aligned}$$

Der letzte Term ist insofern problematisch, da  $\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)}$  und  $\hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)}$  definitiv zu Nebendiagonalelementen führen werden. Mithilfe von (7.39) können wir  $\Sigma$  umschreiben:

$$\begin{aligned}\Sigma &= \hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} \stackrel{(7.39)}{=} \\ &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+^{(1)} + \hat{S}_-^{(1)})\frac{1}{2}(\hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_-^{(2)}) + \frac{1}{2i}(\hat{S}_+^{(1)} - \hat{S}_-^{(1)})\frac{1}{2i}(\hat{S}_+^{(2)} - \hat{S}_-^{(2)}) = \\ &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_-^{(2)}) + \\ &+ \frac{1}{2}(-\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} - \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_-^{(2)}) = \\ &= \frac{1}{2}(\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)})\end{aligned}$$

Setzen wir  $\Sigma$  wieder in unseren Ausdruck für  $\hat{\mathbf{S}}^2$  ein, führt uns dies schließlich zu

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} \quad (7.76)$$

Mit (7.76) sowie (7.28) und (7.30) ergibt die Wirkung von  $\hat{\mathbf{S}}^2$  auf alle Produktzustände:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}^2 |\uparrow\uparrow\rangle &\stackrel{(7.28,7.30)}{=} \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle + \textcolor{red}{0} + \textcolor{red}{0} = 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |\uparrow\downarrow\rangle &\stackrel{(7.28,7.30)}{=} \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle + 2\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\hbar}{2}\right) |\uparrow\downarrow\rangle + \textcolor{red}{0} + \hbar\hbar |\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |\downarrow\uparrow\rangle &\stackrel{(7.28,7.30)}{=} \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle + 2\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\frac{\hbar}{2} |\downarrow\uparrow\rangle + \hbar\hbar |\downarrow\uparrow\rangle + \textcolor{red}{0} = \hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |\downarrow\downarrow\rangle &\stackrel{(7.28,7.30)}{=} \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{3}{4}\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle + 2\left(-\frac{\hbar}{2}\right)\left(-\frac{\hbar}{2}\right) |\downarrow\downarrow\rangle + \textcolor{red}{0} + \textcolor{red}{0} = 2\hbar^2 |\downarrow\downarrow\rangle\end{aligned}$$

Stellen wir  $\hat{\mathbf{S}}^2$  als eine Matrix in der Produktbasis dar, erkennen wir sofort, dass wir nun mit Nebendiagonalelementen arbeiten müssen –  $\{|m_{s,1}; m_{s,2}\rangle\}$  sind somit *keine* Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{S}}^2$ :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (7.77)$$

Dies ist eine Konsequenz aus dem nicht-verschwindenden Kommutator  $[\hat{\mathbf{S}}^2, S_z^{(i)}] \neq 0$ . Ziel soll es nun sein,  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  zu diagonalisieren. Zwei Eigenzustände der gekoppelten Basis haben wir bereits gefunden, nämlich  $|\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$ , da diese bereits diagonal für  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  sind! Der entarteten Unterraum (in blau) aus (7.77) muss allerdings noch diagonalisiert werden.

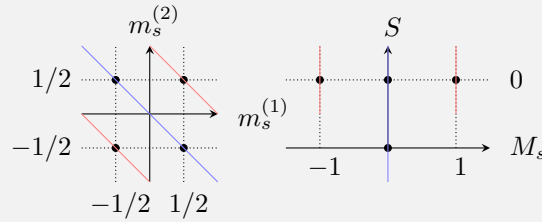
Stellen wir vorerst allgemeine Überlegungen zur gekoppelten Basis  $\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  an, deren Eigenzustände wir als  $|S, M_s\rangle$  anschreiben werden. Die möglichen Werte von  $S$  ermitteln wir mit der Relation (7.68):

$$|s_1 - s_2| = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| = 0 \leq S \leq 1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = s_1 + s_2$$

Für jeden Wert von  $S$  gilt  $M_{S,\max} = S$  und  $M_{S,\min} = -S$ . Im Falle dieses Beispiels erhalten wir vier unterschiedliche Realisierungen eines Eigenzustand in der gekoppelten Basis. Das muss natürlich so sein, da auch in der Produktbasis vier Zustände zu finden sind. Die vier Zustände der gekoppelten Basis sind:

$$|S, M_s\rangle \in \{|0, 0\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle, |1, +1\rangle\}$$

Den Zustand mit  $S = 0$  bezeichnen wir als den Singulett-Zustand, während wir die drei Zustände mit  $S = 1$  als Triplett-Zustände bezeichnen. Ein grafische Darstellung erlaubt eine einfache Bestätigung der Form der oberen Zustände in der gekoppelten Basis!



**Abb. 46:** (Links) Darstellung der Zustände unseres Systems in der Produktbasis. (Rechts) Ebendiese Zustände werden in der gekoppelten Basis dargestellt.

Jeder Zustand eines solchen Multipletts kann mit Hilfe eines Leiteroperators in einen anderen Zustand überführt werden. Nehmen wir beispielsweise an, dass wir den Absteiger wiederholt auf den Zustand mit der höchsten Quantenzahl  $M_{s,\max}$  wirken lassen, werden wir sämtliche realisierbare Zustände des Multipletts durchlaufen, ehe wir den Zustand mit der niedrigsten Quantenzahl  $M_{s,\min}$  erreichen.

Eine andere Möglichkeit zur Generierung von  $|S, M_s\rangle$  ist eine Drehung von  $|m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$  in den gewünschten Zustand über die Diagonalisierung des entarteten Unterraumes. Beide Optionen sollen im Folgenden diskutiert werden.

**Diagonalisierung des Unterraumes** Betrachten wir nur den entarteten Unterraum aus (7.77) und diagonalisieren diesen. Der Unterraum hat die Basis  $\{|b_i\rangle\} = \{|\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}$ . Die Eigenwerte (dividiert durch  $\hbar$ ) werden den möglichen Werten der Quantenzahl  $S$  der gekoppelten Basis entsprechen – die Eigenwerte  $M_s$  kennen wir bereits aus (7.75), sie sind in beiden Fällen  $M_s = 0$ . Es gilt:

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|b_i\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} \quad (7.78)$$

Die Eigenwerte der Matrix aus (7.78) sind  $\lambda_1 = 2\hbar$  und  $\lambda_2 = 0$ , mit welchen wir die folgenden Eigenvektoren berechnen können:

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 2\hbar : |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \xrightarrow{\{|b_i\rangle\}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 = 0 : |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \xrightarrow{\{|b_i\rangle\}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Aus den Eigenvektoren folgend können wir die Transformationsmatrix  $T$  von der Produktbasis in die gekoppelte Basis angeben. Die Elemente dieser Matrix entsprechen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten! Es gilt:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.79)$$

**Erzeugung durch Leiteroperatoren** Nach (7.77) wissen wir, dass die Zustände  $|\uparrow\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\downarrow\rangle$  der Produktbasis  $\{\hat{S}_{z,1}, \hat{S}_{z,2}\}$  äquivalent zu den Eigenzuständen  $|1, +1\rangle$  und  $|1, -1\rangle$  der gekoppelten Basis  $\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  sind. Diese beiden Zustände gehören dem Multiplett zu  $S = 1$ , welches  $2S + 1 = 3$  distinkte Zustände enthält, an, wobei der dritte Zustand offenbar  $|1, 0\rangle$  sein muss. Die Darstellung von  $|1, 0\rangle$  und auch  $|0, 0\rangle$  in Zuständen der Produktbasis ist jedoch nicht so eindeutig wie in den Fällen  $|1, +1\rangle$  und  $|1, -1\rangle$ , welche die Ränder des Triplets repräsentieren.

Im Triplet ( $S = 1$ ) können wir folgendermaßen vorgehen: Wir suchen uns den Zustand mit der höchsten Quantenzahl (hier  $M_S = M_{S,\max} = S = 1$ ), also  $|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ , und wenden auf diesen gekoppelten sowie Produktzustand den Absteiger aus (7.26) an:

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_- |1, 1\rangle &= \hbar\sqrt{2} |1, 0\rangle \\ \hat{S}_- |\uparrow\uparrow\rangle &= (\hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}) |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \right\} \Rightarrow |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$|1, 0\rangle$  setzt sich also aus einer Linearkombination der gemischten Zustände zusammen, welcher symmetrisch bezüglich des Austauschs beider Teilchen ist. Nochmaliges Anwenden führt uns beim Tripletts auf den Zustand mit der niedrigsten Quantenzahl ( $M_S = -1$ ):

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_- |1, 0\rangle &= \hbar\sqrt{2} |1, -1\rangle \\ \hat{S}_- \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}) (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \hbar\sqrt{2} |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Damit haben wir den „niedrigsten“ Zustand  $|1, -1\rangle$  des Triplets erhalten.

Den einzigen Zustand  $|0, 0\rangle$  des Singulets ( $S = 0$ ) können wir durch Ausnutzen der Orthogonalität der gekoppelten Basiszustände erzeugen. Gehen wir dabei von einer allgemeine

Linearkombination  $|0,0\rangle = \alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle$  aus, können wir durch Projektion auf  $|1,1\rangle$ ,  $|1,-1\rangle$  und  $|1,0\rangle$  die Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmen. Tatsächlich ist nur  $|1,0\rangle$  relevant (welcher mit  $|0,0\rangle$  im entarteten Unterraum liegt), woraus sich ergibt:

$$0 \stackrel{!}{=} \langle 1,0|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\uparrow\downarrow| + \langle\downarrow\uparrow|) (\alpha|\uparrow\downarrow\rangle + \beta|\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha + \beta) \implies \beta = -\alpha$$

Da der Zustand  $|0,0\rangle$  normiert sein muss, wählen wir  $\alpha = 1/\sqrt{2}$  und somit auch  $\beta = -1/\sqrt{2}$ . Wir haben so durch Anwenden der Leiteroperatoren und der Orthonormalitätsbedingung einen vollständigen Satz von Zuständen in der gekoppelten Basis und deren Darstellung in der Produktbasis gefunden:

$$|S, M_s\rangle = \begin{cases} |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1,+1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \end{cases}$$

Die Faktoren  $\pm 1/\sqrt{2}$  entsprechen wieder den gesuchten Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

Wir finden somit mit beiden Rechenmethoden gleichermaßen die folgende Transformation:

$$\begin{pmatrix} |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix}$$

Für die inverse Transformation kann die transponierte Transformationsmatrix angegeben werden, da wir es ja mit einer unitären Transformationsmatrix zu tun haben:

$$\begin{pmatrix} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \end{pmatrix}$$

Insgesamt ergibt sich für die Wirkung von  $\hat{\mathbf{S}}^2$  auf die gekoppelten Eigenzustände in der Matrixdarstellung:

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \begin{pmatrix} |1,+1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|S,M_s\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1,+1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{pmatrix} \quad (7.80)$$

Wie erwartet, gibt es in der gekoppelten Basis keine Nebendiagonalelemente mehr! Gleichzeitig bleibt  $\hat{S}_z$  in der Matrixdarstellung der gekoppelten Basis diagonal, weil die Transformation in einem entarteten Unterraum, welcher  $\hat{S}_z$  diagonalisiert, durchgeführt wurde:

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |1,+1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|S,M_s\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1,+1\rangle \\ |1,0\rangle \\ |0,0\rangle \\ |1,-1\rangle \end{pmatrix} \quad (7.81)$$

In der Praxis müssen die Clebsch-Gordan-Koeffizienten nicht für jedes System an Drehimpulsen eigens berechnet werden. In der Regel reicht es, die korrekten Werte in Tabellenwerken nachzuschlagen. Ein kleiner Auszug von solchen ist in den unteren drei Tabellen zu finden: Hier sind sämtlich Koeffizienten für  $j_1 \times j_2 = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ ,  $1 \times \frac{1}{2}$  und  $1 \times 1$  eingetragen. Die Tabellen sind auf folgende Art und Weise zu lesen: Die (rechts unten) grau hinterlegten Werte entsprechen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten, wobei eine verkürzte Darstellungsweise üblich ist: Ein Wert

$1/2$  ist demnach gleichbedeutend mit  $\sqrt{1/2}!$  Links von den grau hinterlegten Bereichen finden sich die Werte von  $m_1$  und  $m_2$  in der Produktbasis, oberhalb des grau hinterlegte Bereichs die Quantenzahlen  $J$  und  $m_j$  der gekoppelten Basis. In allen drei Systemen sind der „höchste“ und „niedrigste“ Zustand ( $m_{j_{\max}}$  und  $m_{j_{\min}}$ ) in der Produktbasis und der gekoppelten Basis gleich.

$\mathbf{j}_1 \times \mathbf{j}_2$		$J$ $m_j$		$1/2 \times 1/2$		$1$ $+1$		$1$ $0$	
$m_1$	$m_2$	CG-Koeffizient		$+1/2$	$+1/2$	$1$		$0$	$0$
				$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$1$	
				$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$-1$	
						$-1/2$	$-1/2$	$-1$	

$1 \times 1/2$		$2$ $+3/2$		$3/2$ $1/2$	
$+1$	$+1/2$	$1$		$+1/2$	$+1/2$
	$+1$	$-1/2$	$+1/3$	$+2/3$	$3/2$ $1/2$
	$0$	$+1/2$	$+2/3$	$-1/3$	$-1/2$ $-1/2$
			$0$	$-1/2$	$2/3$ $1/3$
			$-1$	$+1/2$	$1/3$ $-2/3$
					$-1$ $-1/2$
					$-2/3$

$1 \times 1$		$2$ $+2$		$2$ $1$	
$+1$	$+1$	$1$		$+1$	$+1$
	$+1$	$0$	$+1/2$	$+1/2$	$2$ $1$ $0$
	$0$	$+1$	$+1/2$	$-1/2$	$0$ $0$ $0$
			$+1$	$-1$	$1/6$ $1/2$ $1/3$
			$0$	$0$	$2/3$ $0$ $-1/3$
			$-1$	$+1$	$1/6$ $-1/2$ $1/3$
					$0$ $-1$
					$1/2$ $1/2$ $2$
					$1/2$ $-1/2$ $-2$
					$-1$ $-1$ $1$

### Beispiel: Zeitentwicklung von Teilchen mit $l = 1$ im anisotropen Kristallfeld

Wir betrachten ein System eines ungebundenen Teilchens mit Drehimpuls  $l = 1$ , welches sich in einem anisotropen Kristallfeld befindet. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  hat neben der Rotationsenergie also auch noch eine energetische Komponente, welche vom externen Feld beeinflusst wird. Für  $\hat{H}$  gilt in diesem Beispiel (wir kürzen hier  $|l, m\rangle \equiv |m\rangle$  ab):

$$\hat{H}_{\text{KF}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} + \gamma (|-1\rangle \langle +1| + |+1\rangle \langle -1| + |0\rangle \langle 0|) \quad (7.82)$$

$I$  ist in diesem Fall das Trägheitsmoment des Teilchens,  $\gamma$  die Kopplung an das Kristallfeld. Wir kennen die Eigenzustände des Betragsoperators des Drehimpulses und dessen Wirkung auf diese bereits:

$$|1, m\rangle \equiv |m\rangle \in \{|-1\rangle, |0\rangle, |+1\rangle\}$$

Lassen wir  $\hat{H}$  auf die Eigenzustände von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  wirken, erhalten wir in der Matrixdarstellung das folgende Ergebnis:

$$\hat{H}_{\text{KF}} \begin{pmatrix} |-1\rangle \\ |0\rangle \\ |+1\rangle \end{pmatrix} = \left[ \frac{\hbar^2}{2I} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} |-1\rangle \\ |0\rangle \\ |+1\rangle \end{pmatrix} \quad (7.83)$$



Der Ausdruck in der Klammer ist offensichtlich *nicht* diagonal sondern führt zu Mischungen von  $|m\rangle$ ; die Eigenfunktionen von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  sind daher keine Eigenfunktionen von  $\hat{H}_{\text{KF}}$ . Diese finden wir, indem wir die Matrix  $H_{\text{KF}}$  diagonalisieren – nicht nur erhalten wir so die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sondern auch dessen Eigenwerte! Es gilt:

$$H_{\text{KF}} = \begin{pmatrix} \hbar^2/I & 0 & \gamma \\ 0 & \hbar^2/I + \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & \hbar^2/I \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte folgen aus der  $\det |H_{\text{KF}} - \lambda \mathbb{1}| = 0$ . In diesem Fall erhalten wir  $\lambda_1 = \hbar^2/I - \gamma$  und den zweifach entarteten Eigenwert  $\lambda_{2,3} = \hbar^2/I + \gamma$ . Zu jedem Eigenwert finden wir die jeweilige Eigenfunktion  $|\lambda_i\rangle$ :

$$|\lambda_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{|-1\rangle - |+1\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\lambda_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |0\rangle, \quad |\lambda_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{|-1\rangle + |+1\rangle}{\sqrt{2}}$$

Fassen wir unsere Eigenvektoren in die Transformationsmatrix  $T$  und die Eigenwerte in eine Diagonalmatrix  $\Lambda$  zusammen, erhalten wir:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \hbar^2/I - \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2/I + \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2/I + \gamma \end{pmatrix} \quad (7.84)$$

Uns interessiert nun, wie die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustandes dieses Systems aussieht. Willkürlich wählen wir hier  $|+1\rangle$  und gehen nach (2.32) vor – der einzige zeitabhängige Term entspringt aus der Exponentialfunktion (beziehungsweise dem Zeitentwicklungsoperator, welchen wir rigoroser in der **Quantentheorie II** kennenlernen werden). Wir kennen  $|\psi(t)\rangle$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  bereits:  $|\psi(0)\rangle = |+1\rangle$ . Für beliebige Zeitpunkte  $t$  gilt nun:

$$|\psi(t)\rangle = e^{i\hat{H}t/\hbar} |+1\rangle$$

Ohne näher auf operatorwertige Funktionen einzugehen: Erfolgt die Beschreibung in der Eigenbasis des Hamiltonoperators entspricht  $\hat{H}$  in der Exponentialfunktion einfach dem Eigenwert aus (7.84). Allerdings müssen wir dann auch  $|+1\rangle$  in der Eigenbasis von  $\hat{H}$  angeben – durch Subtraktion  $|\lambda_1\rangle$  von  $|\lambda_3\rangle$  erhalten wir  $|+1\rangle = (|\lambda_3\rangle - |\lambda_1\rangle)/\sqrt{2}$ . Es folgt:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{i\lambda_3 t/\hbar} |\lambda_3\rangle - e^{i\lambda_1 t/\hbar} |\lambda_1\rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[ e^{i\lambda_3 t/\hbar} (|-1\rangle + |+1\rangle) - e^{i\lambda_1 t/\hbar} (|-1\rangle - |+1\rangle) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( e^{i(\frac{\hbar}{I} + \frac{\gamma}{\hbar})t} - e^{i(\frac{\hbar}{I} - \frac{\gamma}{\hbar})t} \right) |-1\rangle + \left( e^{i(\frac{\hbar}{I} + \frac{\gamma}{\hbar})t} + e^{i(\frac{\hbar}{I} - \frac{\gamma}{\hbar})t} \right) |+1\rangle \right] = \\ &= e^{i\frac{\hbar}{I}t} \left[ i \sin\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) |-1\rangle + \cos\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) |+1\rangle \right] \end{aligned} \quad (7.85)$$

Die Rotation der Phase wird allein durch die Größe des Trägheitsmoment  $I$  bestimmt; die Kopplung an das externe Feld  $\gamma$  hingegen kontrolliert in welche „Richtung“ der Zustand  $|t\rangle$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  zeigt.

## 8 Störungstheorie

### Motivation: Näherungsverfahren und Störungstheorie in der Quantentheorie

Die Schrödingergleichung lässt sich nur für sehr wenige, stark vereinfachte Systeme exakt lösen. Die Potentiale, welche im Rahmen dieses Skriptums behandelt werden (Coulombpotential, harmonischer Oszillator) stellen im Sinne ihrer exakten Lösbarkeit somit die Ausnahme und nicht die Regel dar. Wie sich in diesem Kapitel herausstellen wird, kann man für Potentiale, die von diesen exakt lösbaren Potentialen leicht abweichen, die Schrödingergleichung approximativ lösen.

Die Theorie, die solche „leicht gestörten“ Potentiale beschreibt, ist die Störungstheorie, welche sich als weit verbreitete Methode etabliert hat, um genäherte Lösungen für analytisch nicht geschlossen lösbare quantenmechanische Probleme zu berechnen.

Dieses Kapitel befasst sich mit der *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie*. Eine zentrale Idee dieses Näherungsverfahrens besteht darin, dass der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  in einen ungestörten Teil  $\hat{H}_0$  und einer Störung  $\hat{V}$  aufgeteilt werden kann:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (8.1)$$

Das Verfahren ist dann hilfreich, wenn wir zwar das Eigenwertproblem des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  analytisch lösen können, nicht aber das eigentliche Problem mit dem gestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Wir starten demnach von folgender Ausgangssituation:

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \varepsilon_n |\phi_n\rangle \quad (8.2)$$

Wenn der *Ordnungsparameter*  $\lambda$  klein genug ist, wirkt sich die Störung  $\hat{V}$  nur schwach aus, und wir können uns der unbekannten Lösung für  $\hat{H}$  in einer Reihenentwicklung aus der bekannten Lösung für  $\hat{H}_0$  annähern. Obwohl die Wahl von  $\hat{H}_0$  und  $\hat{V}$  nicht immer eindeutig ist, müssen die folgende Bedingungen erfüllt sein, damit störungstheoretische Berechnungen möglichst genaue Ergebnisse mit geringem Rechenaufwand liefern:

- Das gesamte Spektrum an Eigenfunktionen  $|\phi_n\rangle$  und Eigenenergien  $\varepsilon_n$  von  $\hat{H}_0$  lässt sich im Sinne von (8.2) *exakt* berechnen.
- $\lambda \hat{V}$  ist eine schwache Störung im Vergleich zu  $\hat{H}_0$ , der Ordnungsparameter  $\lambda$  skaliert dabei die Stärke der Störung.

Die letzte Bedingung wird noch in einem Beispiel konkretisiert. Wir nehmen an, dass die Eigenenergien nicht entartet sind – es gilt daher für sämtliche Eigenenergien  $\varepsilon_n \neq \varepsilon_{n'} \ (\forall n \neq n')$ . Es wird später klar, weshalb diese Bedingung eine wichtige Voraussetzung für das Funktionieren der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie ist (im Falle einer Entartung muss man die entartete Störungstheorie verwenden). Außerdem sollen im Rahmen dieses Kapitels ausschließlich *zeitunabhängige* Hamiltonoperatoren untersucht werden.

Unser Ziel soll nun sein, die allgemeinen Eigenenergien  $\mathcal{E}_n$  und Wellenfunktionen  $|\psi_n\rangle$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  zu ermitteln, welche die gestörte Schrödingergleichung erfüllen:

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = \mathcal{E}_n |\psi_n\rangle \quad (8.3)$$

Der Index  $n$  repräsentiert die energetische Hierarchie des Zustandes (Quantenzahl). Man beachte: Alle folgenden Ableitungen gelten für ein fixes  $n$ , also beispielsweise für den Grundzustand  $n = 0$  mit  $|\psi_0\rangle$  und  $\mathcal{E}_0$ , oder einen beliebigen anderen (fixen) Energiezustand  $|\psi_n\rangle$  und  $\mathcal{E}_n$ . Beginnen wir

mit der Entwicklung der gesuchten Eigenfunktion  $|\psi_n\rangle$  über den (kleinen) Ordnungsparameter  $\lambda$ :

$$|\psi_n\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \quad (8.4)$$

Wir gehen davon aus, dass die Funktionen  $\{|i\rangle\}$  ein Orthonormalsystem bilden:  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ . Eine analoge Reihenentwicklung wird auch für die gesuchte Eigenenergie  $\mathcal{E}_n$  des gestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}$  aufgestellt:

$$\mathcal{E}_n = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_i \quad (8.5)$$

Wir kennen im Moment weder die Entwicklungsfunktionen  $|i\rangle$ , noch die Entwicklungs-Eigenenergien  $E_i$ . Um diese zu bestimmen, gehen wir von der Schrödingergleichung (8.3) aus, und setzen die obige Reihenentwicklungen ein:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \right) = \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_i \right) \left( \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \right) \quad (8.6)$$

Da wir nach Potenzen von  $\lambda$  entwickeln wollen, ist es der Übersicht wegen hilfreich, die ersten Terme dieser Gleichung explizit aufzuschreiben:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) (|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots) = (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots) (|0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots)$$

Wir vereinfachen den oberen Ausdruck durch Ausmultiplizieren und Umformungen; der Übersicht halber fassen wir sämtliche Terme mit gleichen Potenzen des Ordnungsparameters  $\lambda$  zusammen, wobei wir höchstens die zweite Ordnung  $\lambda^2$  inkludieren:

$$\begin{aligned} 0 = & \lambda^0 (\hat{H}_0 |0\rangle - E_0 |0\rangle) + \\ & + \lambda^1 (\hat{H}_0 |1\rangle + \hat{V} |0\rangle - E_0 |1\rangle - E_1 |0\rangle) + \\ & + \lambda^2 (\hat{H}_0 |2\rangle + \hat{V} |1\rangle - E_0 |2\rangle - E_1 |1\rangle - E_2 |0\rangle) + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned} \quad (8.7)$$

Jeder Ausdruck zur jeweiligen Ordnung  $n$  muss individuell verschwinden, da ansonsten die Gleichung (8.7) nicht erfüllt sein kann. Lösen wir für jeden Koeffizienten, können wir so Schritt für Schritt Korrekturterme höherer Ordnung berechnen.

## 8.1 Lösung nullter Ordnung

Um die Lösung nullter Ordnung, die grösste Näherungslösung, zu bestimmen, betrachten wir in (8.7) konsequenterweise nur die nullte Ordnung  $\lambda^0$ , und bekommen somit:

$$\hat{H}_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad (8.8)$$

(8.8) ist nur durch den ungestörten Hamiltonoperator bestimmt und gleicht daher dem System ohne vorliegende Störung. Ein direkter Vergleich mit (8.2) zeigt zudem sofort:

$$E_0 = \varepsilon_n \quad \text{und} \quad |0\rangle = |\phi_n\rangle \quad (8.9)$$

Wenn man ausschließlich diese Ergebnis in den Reihenentwicklungen (8.4) und (8.5) berücksichtigt, erkennt man: Wenig überraschend sind in nullter Ordnung die Lösungen  $|\psi_n\rangle$  und  $\mathcal{E}_n$  für das gestörte Eigenwertproblem identisch mit den Lösungen  $|\phi_n\rangle$  und  $\varepsilon_n$  des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$ ! Für  $\lambda \rightarrow 0$  kann man also folgende Lösung für  $\hat{H}$  anschreiben:

$$\mathcal{E}_n \approx \varepsilon_n \quad \text{und} \quad |\psi_n\rangle \approx |\phi_n\rangle \quad (8.10)$$

## 8.2 Lösung erster Ordnung

Analog gehen wir nun auch bei der Ermittlung des ersten Korrekturterms in den Reihenentwicklungen (8.4) und (8.5) vor. Betrachten wir den zu  $\lambda^1$  zugehörigen Term aus (8.7), können wir nach  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  umformen und erhalten so:

$$(\hat{H}_0 - E_0)|1\rangle = (E_1 - \hat{V})|0\rangle \quad (8.11)$$

Projizieren wir nun Relation (8.11) auf den den Bra-Vektor  $\langle 0|$ , erhalten wir einen geschlossenen Ausdruck für  $E_1$ , über welchen sich die Energiekorrektur erster Ordnung berechnen lässt. Es sei nach (8.9) zu beachten, dass  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$  entspricht und somit  $\hat{H}_0|0\rangle = E_0|\phi_n\rangle$  folgt:

$$\begin{aligned} \langle 0|\hat{H}_0 - E_0|1\rangle &= \langle 0|\hat{H}_0|1\rangle - \langle 0|E_0|1\rangle = E_0\langle 0|1\rangle - E_0\langle 0|1\rangle = 0 = \\ &= \langle 0|E_1 - \hat{V}|0\rangle = E_1\langle 0|0\rangle - \langle 0|\hat{V}|0\rangle = E_1 - \langle \phi_n|\hat{V}|\phi_n \rangle \end{aligned}$$

Aufgrund der Hermitizität von  $\hat{H}_0$  kann der Hamiltonoperator nach links wirken – der Vorteil davon ist, dass wir die Wirkung von  $\hat{H}_0$  auf  $|0\rangle$  kennen, die auf  $|1\rangle$  hingegen nicht. Wir erhalten somit eine einfache Beziehung für  $E_1$ , für welche gilt (erneut mit  $|0\rangle = |\phi_n\rangle$ ):

$$E_1 = \langle \phi_n|\hat{V}|\phi_n \rangle \quad (8.12)$$

Berücksichtigt man diese Energiekorrektur zusammen mit der Lösung nullter Ordnung in der Reihenentwicklung (8.5), bekommt man die Lösung für  $\mathcal{E}_n$  in erster Ordnung:

$$\mathcal{E}_n \approx \varepsilon_n + \lambda \langle \phi_n|\hat{V}|\phi_n \rangle \quad (8.13)$$

Zur Bestimmung des ersten Korrekturterms in der Reihenentwicklung (8.4) von  $|\psi_n\rangle$  projizieren wir nun einen beliebigen Eigenzustand des ungestörten Hamiltonoperators  $\langle \phi_k|$  (also irgendeinen Eigenzustand *außer*  $\langle 0| = \langle \phi_n|$ ) von links auf (8.11):

$$\begin{aligned} \langle \phi_k|\hat{H}_0 - E_0|1\rangle &= \langle \phi_k|\hat{H}_0|1\rangle - \langle \phi_k|\varepsilon_n|1\rangle = \varepsilon_k \langle \phi_k|1\rangle - \varepsilon_n \langle \phi_k|1\rangle = (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \phi_k|1\rangle = \\ &= \langle \phi_k|E_1 - \hat{V}|0\rangle = E_1\langle \phi_k|0\rangle - \langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle = -\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle \end{aligned}$$

Aufgrund der Orthogonalität von Eigenfunktionen, verschwindet der Term  $\langle \phi_k|\phi_n\rangle$ , falls  $k \neq n$ . Wir haben somit eine Beziehung für einen (fast) beliebigen Entwicklungskoeffizienten  $\langle \phi_k|1\rangle$  von  $|1\rangle$  in der Eigenbasis des ungestörten Hamiltonoperators gefunden:

$$\langle \phi_k|1\rangle = \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad \text{für } k \neq n \quad (8.14)$$

Offensichtlich bekommen wir in der Lösung (8.14) wegen des Nenners ein Problem, wenn  $k = n$  wird – unsere initiale Annahme, dass  $|\phi_k\rangle$  *nicht*  $|\phi_n\rangle = |0\rangle$  wird also im Nachhinein gerechtfertigt. Nutzen wir nun (8.14) um explizit  $|1\rangle$  zu berechnen:

$$|1\rangle = \mathbb{1}|1\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |\phi_k\rangle \langle \phi_k|1\rangle = |\phi_n\rangle \langle \phi_n|1\rangle + \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \langle \phi_k|1\rangle \stackrel{(8.14)}{=} \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}$$

Wieder folgt aus  $|\phi_n\rangle = |0\rangle$ , dass  $\langle \phi_n|1\rangle = \langle 0|1\rangle = 0$  verschwindet. Der erste Entwicklungskoeffizient für die Eigenfunktion  $|\psi_n\rangle$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  umfasst somit nur die Nebendiagonalelemente  $k \neq n$ ; je kleiner der Abstand zwischen den benachbarten Energieniveaus  $\varepsilon_n$  und  $\varepsilon_k$  wird, desto größer wird die Abweichung vom ungestörten Zustand  $|\phi_k\rangle$ . Es folgt:

$$|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (8.15)$$

Berücksichtigt man diese Korrektur zusammen mit der Lösung nullter Ordnung in der Reihenentwicklung (8.4), bekommt man folgende Lösung für  $|\psi_n\rangle$  in erster Ordnung:

$$|\psi_n\rangle \approx |\phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (8.16)$$

### 8.3 Lösung zweiter Ordnung

Um abschließend noch die zweiten Korrekturterme in den Reihenentwicklungen (8.4) und (8.5) zu bestimmen, nutzen wir wieder den Ausdruck zu  $\lambda^2$  aus (8.7). Wir erhalten:

$$(\hat{H}_0 - E_0) |2\rangle = (E_1 - \hat{V}) |1\rangle + E_2 |0\rangle \quad (8.17)$$

Analog zur ersten Ordnungskorrektur projizieren wir wieder (8.17) auf den Bra-Vektor  $\langle 0|$ :

$$\begin{aligned} \langle 0 | \hat{H}_0 - E_0 | 2 \rangle &= \langle 0 | \hat{H}_0 | 2 \rangle - \langle 0 | E_0 | 2 \rangle = E_0 \langle 0 | 2 \rangle - E_0 \langle 0 | 2 \rangle = 0 = \\ &= \langle 0 | E_1 - \hat{V} | 1 \rangle + \langle 0 | E_2 | 0 \rangle = E_1 \langle 0 | 1 \rangle - \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle + E_2 \langle 0 | 0 \rangle = E_2 - \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle \end{aligned}$$

Wir finden also, dass die Energiekorrektur erster Ordnung von  $|1\rangle$  abhängig ist. Setzen wir den zuvor gefundenen Ausdruck ein, erhalten wir daher:

$$E_2 = \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle \stackrel{(8.9)}{=} \sum_{k \neq n} \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_k \rangle \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}$$

Damit finden wir einen validen Ausdruck für die zweite Energiekorrektur – wir bemerken, dass im Gegensatz zur ersten Energiekorrektur (8.12) hier nur die Nebendiagonalelemente  $k \neq n$  berücksichtigt werden:

$$E_2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (8.18)$$

Inkludiert man diese Energiekorrektur zweiter Ordnung zusammen mit der Korrektur erster Ordnung und der Lösung nullter Ordnung in der Reihenentwicklung (8.5), bekommt man die Gesamtlösung für  $\mathcal{E}_n$  in zweiter Ordnung:

$$\mathcal{E}_n \approx \varepsilon_n + \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (8.19)$$

Zur Bestimmung des zweiten Korrekturterms in der Reihenentwicklung von  $|\psi_n\rangle$  projizieren wir wieder einen beliebigen Eigenzustand des ungestörten Hamiltonoperators  $\langle \phi_k |$  (wobei wir wieder  $|\phi_k\rangle \neq |\phi_n\rangle$  voraussetzen) von links auf (8.17):

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \hat{H}_0 - E_0 | 2 \rangle &= \langle \phi_k | \hat{H}_0 | 2 \rangle - \langle \phi_k | \varepsilon_n | 2 \rangle = \varepsilon_k \langle \phi_k | 2 \rangle - \varepsilon_n \langle \phi_k | 2 \rangle = (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \phi_k | 2 \rangle = \\ &= \langle \phi_k | E_1 - \hat{V} | 1 \rangle + \langle \phi_k | E_2 | \phi_n \rangle = E_1 \langle \phi_k | 1 \rangle - \langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle + E_2 \langle \phi_k | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

Wieder finden wir einen Ausdruck für einen Entwicklungskoeffizienten  $\langle \phi_k | 2 \rangle$  in der Eigenbasis des ungestörten Systems; dieses Mal treten allerdings die erste Ordnung Korrekturterme  $E_1$  aus (8.12) und  $|1\rangle$  aus (8.15) auf. Wir schreiben:

$$\langle \phi_k | 2 \rangle = \frac{E_1 \langle \phi_k | 1 \rangle - \langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \stackrel{(8.12)}{=} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | 1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (8.20)$$

So wie schon zuvor können wir durch unsere ursprüngliche Annahme  $k \neq n$  verhindern, dass der Energienenner divergiert. Explizit finden wir, analog zur Vorgehensweise für  $|1\rangle$ , nun für  $|2\rangle$ :

$$|2\rangle = \mathbb{1} |2\rangle = |\phi_n\rangle \langle \phi_n | 2 \rangle + \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \langle \phi_k | 2 \rangle \stackrel{(8.14)}{=} \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | 1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}$$

Konkret ergibt sich somit für  $|2\rangle$  der folgende Ausdruck:

$$|2\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | 1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (8.21)$$

Für  $|1\rangle$  muss hierbei bei der Anwendung der Formel noch der Ausdruck (8.15) eingesetzt werden. Damit bekommen wir folgende Näherungslösung für  $|\psi_n\rangle$  in zweiter Ordnung:

$$|\psi_n\rangle \approx |\phi_n\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle \langle \phi_k | 1 \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (8.22)$$

### Beispiel: Gestörte $2 \times 2$ -Matrix

Wir betrachten den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eines nicht näher beschriebenen zweidimensionalen Systems in einer vollständigen Basis  $\{|\phi_i\rangle\}$ :

$$\hat{H} \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} A_1 & W \\ W^* & A_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix}}_{H_0} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix}}_V \quad (8.23)$$

Es soll gelten, dass  $A_1 < A_2$  und  $W \in \mathbb{C}!$  Durch das Aufspalten der Matrix in Diagonal- und Nicht-Diagonalelemente ist klar ersichtlich, dass die zwei Eigenwerte des ungestörten Systems  $\hat{H}_0$  gegeben sind durch  $\varepsilon_1 = A_1$  und  $\varepsilon_2 = A_2$ . Dies ist nach (8.8) zugleich auch die Schätzung für die Eigenenergien des gestörten Systems in nullter Ordnung, die wir hier mit  $E_1^{(0)}$  und  $E_2^{(0)}$  anschreiben wollen (das entspricht der Energie  $E_0$  in den vorherigen Abschnitten, wo wir stets nur ein Energieniveau betrachtet haben). Die zugehörigen Eigenvektoren des ungestörten Systems  $|\phi_1\rangle$  und  $|\phi_2\rangle$  sind nach (8.8) zugleich die Schätzung der Eigenvektoren des gestörten Systems in nullter Ordnung, die wir hier mit  $|E_1^{(0)}\rangle$  und  $|E_2^{(0)}\rangle$  anschreiben wollen (das entspricht dem Vektor  $|0\rangle$  in den vorherigen Abschnitten, wo wir stets nur ein Energieniveau betrachtet haben). Es folgt also:

$$\begin{aligned} |E_1^{(0)}\rangle &= |\phi_1\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \varepsilon_1 = A_1 \\ |E_2^{(0)}\rangle &= |\phi_2\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \varepsilon_2 = A_2 \end{aligned} \quad (8.24)$$

Wir wollen hier die Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung anwenden, und können daher entsprechend (8.5) folgern:  $E_i \approx E_i^{(0)} + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$  (der Ordnungsparameter  $\lambda$  ist in unserem Beispiel ja gemäß (8.23) offenbar gleich 1). Wie sehen nun aber die Eigenwerte  $E_1$  und  $E_2$  des gesamten Systems  $\hat{H}$  aus, wenn nur eine kleine Störung vorliegt? Für die erste Ordnungskorrektur  $E_i^{(1)}$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &\stackrel{8.12}{=} \langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_1 \rangle \stackrel{(8.24)}{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ E_2^{(1)} &\stackrel{8.12}{=} \langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_2 \rangle \stackrel{(8.24)}{=} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (8.25)$$

Die Korrektur erster Ordnung verschwindet! Wir werden direkt sehen, dass dies für die

zweite Ordnungskorrektur jedoch nicht mehr gilt – es findet sich das folgende Ergebnis:

$$\begin{aligned} E_1^{(2)} &\stackrel{8.18}{=} \frac{|\langle \phi_2 | \hat{V} | \phi_1 \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \stackrel{(8.24)}{=} \frac{1}{A_1 - A_2} \left| \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|W|^2}{A_1 - A_2} \\ E_2^{(2)} &\stackrel{8.18}{=} \frac{|\langle \phi_1 | \hat{V} | \phi_2 \rangle|^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \stackrel{(8.24)}{=} \frac{1}{A_2 - A_1} \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \end{aligned} \quad (8.26)$$

Durch Summieren der Ergebnisse (8.24), (8.25) und (8.26) erhalten wir die Energieeigenwerte von  $\hat{H}$  gemäß Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung zweiter Ordnung:

$$E_1 \approx A_1 - \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \quad \text{und} \quad E_2 \approx A_2 + \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \quad (8.27)$$

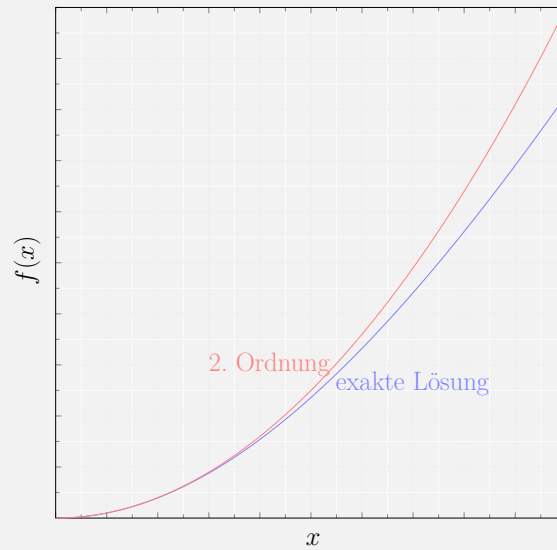
**Exakte Lösung** Die einfache Form des gestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}$  würde tatsächlich auch eine exakte Lösung erlauben, indem wir das Eigenwertproblem  $\det |\hat{H} - \mathbb{1}E| = 0$  direkt lösen:

$$0 = \det |H - \mathbb{1}E| = (A_1 - E)(A_2 - E) - |W|^2 = E^2 - E(A_1 + A_2) + A_1 A_2 - |W|^2$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung führt uns auf den folgenden Ausdruck, welchen wir über  $f(x) = \sqrt{1 + x^2} \approx 1 + x^2/2$  bis zur zweiten Ordnung entwickeln können:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \frac{A_1 - A_2}{2} \sqrt{1 + \left( \frac{2|W|}{A_1 - A_2} \right)^2} \approx \\ &\approx \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \frac{A_1 - A_2}{2} \left( 1 + \frac{2|W|^2}{(A_1 - A_2)^2} \right) \end{aligned} \quad (8.28)$$

Die bis zur zweiten Ordnung entwickelte exakte Lösung ((8.28) ist (je nachdem, ob man sie für  $E_1$  oder  $E_2$  auswertet) völlig identisch mit dem Ergebnis (8.27) der Störungsrechnung! In der unteren Abbildung ist die Näherung für  $f(x)$  mit  $x = 2|W|/(A_1 - A_2)$  grafisch verdeutlicht:



**Abb. 47:** Für kleine  $|W|$  oder große Abstände zwischen den Energieniveaus  $A_1 \gg A_2$  stimmen die zweite Ordnungskorrektur und die exakte Lösung sehr gut überein.

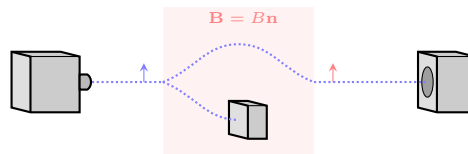
## 9 Konzepte der Quantentheorie

In diesem Kapitel befassen wir uns mit weiterführenden Konzepten, beziehungsweise versuchen wir sehr grundlegende Prinzipien der Quantentheorie zu verstehen. Zudem gehen wir näher auf bestimmte technische Realisierungen quantenmechanischer Phänomene ein, wie zum Beispiel den Quantencomputer oder die Quantenkryptographie.

### 9.1 Reihung von Stern-Gerlach-Apparaten

In Kapitel 7 haben wir den Stern-Gerlach-Apparat kennengelernt. Im Folgenden wollen wir einige der grundlegenden Eigenschaften der Quantenmechanik mit Hilfe von mehreren Stern-Gerlach-Apparaten illustrieren, welche hintereinander aufgestellt werden.

**Einfacher Stern-Gerlach-Apparat** In Abbildung 48 ist folgender experimenteller Aufbau skizziert: Ein Strom von sich in  $x$ -Richtung bewegend, ungeladener Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen durchläuft einen Stern-Gerlach-Apparat mit beliebigem Magnetfeldwinkel  $\vartheta$  (gemessen in der  $yz$ -Ebene, relativ zur positiven  $z$ -Richtung). Wir nehmen an, dass die von der Quelle (links) emittierten Teilchen in  $z$ -Richtung polarisiert sind, und sich in einem initialen Zustand  $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$  befinden. Die Teilchen, welche den Stern-Gerlach-Apparat im unteren Pfad verlassen, und sich daher im Zustand  $|\downarrow_\vartheta\rangle$  (mit dem Energieeigenwert  $\lambda_\downarrow = -\hbar/2$ ) befinden, werden blockiert. Die Teilchen, die den Stern-Gerlach-Apparat im oberen Pfad verlassen, und somit im Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  (mit  $\lambda_\uparrow = +\hbar/2$ ) sind, können hingegen passieren und werden detektiert. Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen unseren Detektor trifft?



**Abb. 48:** Es soll die Anzahl der ursprünglich im Zustand  $|\uparrow\rangle$  präparierten Teilchen bestimmt werden, welche den Stern-Gerlach-Apparat, der mit beliebigem Winkel  $\vartheta$  eingestellt ist, im Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  verlassen (oberer Pfad). Der untere Pfad (Zustand  $|\downarrow_\vartheta\rangle$ ) ist blockiert.

Die Teilchen, die den Stern-Gerlach-Apparat verlassen, befinden sich gemäß (7.55) in folgendem Zustand (wir nehmen an, dass  $\varphi = 0$  ist):

$$|\uparrow_\vartheta\rangle \stackrel{(7.55)}{=} \cos(\vartheta/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta/2) |\downarrow\rangle \quad \text{für } \lambda_\uparrow = +\hbar/2 \quad (9.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Messung des Teilchens mit Initialzustand  $|\uparrow\rangle$  anschließend den Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  ergibt, beträgt:

$$\begin{aligned} P(\uparrow, \uparrow_\vartheta) &= |\langle \uparrow | \uparrow_\vartheta \rangle|^2 \stackrel{(9.1)}{=} |\langle \uparrow | (\cos(\vartheta/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta/2) |\downarrow\rangle)|^2 = \\ &= |\cos(\vartheta/2) \langle \uparrow | \uparrow \rangle + \sin(\vartheta/2) \langle \uparrow | \downarrow \rangle|^2 = \cos^2(\vartheta/2) \end{aligned}$$

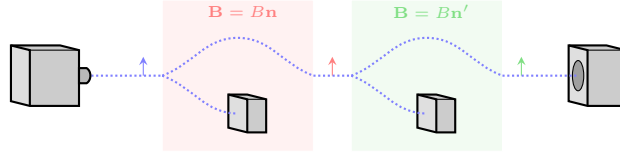
Naturgemäß muss wegen der Teilchenerhaltung mit  $P(\uparrow, \downarrow_\vartheta) = \sin^2(\vartheta/2)$  (als Wahrscheinlichkeit, den Messwert  $-\hbar/2$  zu erhalten) die Beziehung  $P(\uparrow, \uparrow_\vartheta) + P(\uparrow, \downarrow_\vartheta) = \cos^2(\vartheta/2) + \sin^2(\vartheta/2) = 1$  erfüllt sein. Zur Erinnerung: Der Wahrscheinlichkeitsbegriff ist hier so zu verstehen, dass wir bei einer Vielzahl von äquivalent durchgeführten Experimenten mit einzelnen Teilchen (sprich, die Quelle erzeugt einen Strahl von insgesamt  $N$  Teilchen) folgenden Erwartungswert  $\langle N' \rangle$  angeben können:

$$\langle N' \rangle = N \cos^2(\vartheta/2) \quad (9.2)$$



**Zweifacher Stern-Gerlach-Apparat** Betrachten wir nun den komplizierteren Fall, in welchem zwei Stern-Gerlach-Apparate mit den Messwinkeln  $\vartheta$  beziehungsweise  $\vartheta'$  hintereinander platziert werden. Wieder soll gelten, dass der ursprüngliche Teilchenstrahl in  $z$ -Richtung polarisiert ist ( $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$ ). Von beiden Apparaten sollen *ausschließlich* die Zustände  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  bzw  $|\uparrow_{\vartheta'}\rangle$ , entsprechend den  $+\hbar/2$ -Eigenwerten, durchgelassen werden (siehe Abbildung 49). Es gilt:

$$\begin{aligned} |\uparrow_\vartheta\rangle &= \cos(\vartheta/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta/2) |\downarrow\rangle & \text{für } \lambda_\uparrow = +\hbar/2 \\ |\uparrow_{\vartheta'}\rangle &= \cos(\vartheta'/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta'/2) |\downarrow\rangle & \text{für } \lambda'_\uparrow = +\hbar/2 \end{aligned} \quad (9.3)$$



**Abb. 49:** Zwei hintereinander geschaltete Stern-Gerlach-Apparate mit unterschiedlicher Orientierung der Magnetfelder  $\vartheta$  und  $\vartheta'$ . Es werden in beiden Apparaten nur die Zustände entsprechend der Eigenwerte  $+\hbar/2$  durchgelassen, und die Zustände entsprechend der Eigenwerte  $-\hbar/2$  jeweils blockiert.

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand  $|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$  nach dem ersten Stern-Gerlach-Apparat in den Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  übergeht, ist (wie bereits berechnet) gegeben durch:

$$P(\uparrow, \uparrow_\vartheta) = \langle \hat{P}_{\uparrow_\vartheta} \rangle = |\langle \uparrow | \uparrow_\vartheta \rangle|^2 = \cos^2(\vartheta/2)$$

Der Projektor  $\hat{P}_{\uparrow_\vartheta}$  bewirkt, dass sich jedes Teilchen im Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  befindet, nachdem es den ersten Stern-Gerlach-Apparat passiert hat (der andere Teilchenstrahl wird ja blockiert). Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass sich das Teilchen nach dem zweiten Apparat im Zustand  $|\uparrow_{\vartheta'}\rangle$  befindet:

$$\begin{aligned} P'(\uparrow_\vartheta, \uparrow_{\vartheta'}) &= |\langle \uparrow_\vartheta | \uparrow_{\vartheta'} \rangle|^2 \stackrel{(9.3)}{=} \\ &= |(\cos(\vartheta/2) \langle \uparrow | + \sin(\vartheta/2) \langle \downarrow |)(\cos(\vartheta'/2) |\uparrow\rangle + \sin(\vartheta'/2) |\downarrow\rangle)|^2 = \\ &= |\cos(\vartheta/2) \cos(\vartheta'/2) \langle \uparrow | \uparrow \rangle + \sin(\vartheta/2) \sin(\vartheta'/2) \langle \downarrow | \downarrow \rangle + \\ &\quad + \cos(\vartheta/2) \sin(\vartheta'/2) \langle \uparrow | \downarrow \rangle + \sin(\vartheta/2) \cos(\vartheta'/2) \langle \downarrow | \uparrow \rangle|^2 = \\ &= [\cos(\vartheta/2) \cos(\vartheta'/2) + \sin(\vartheta/2) \sin(\vartheta'/2)]^2 = \\ &= \cos^2((\vartheta' - \vartheta)/2) \end{aligned} \quad (9.4)$$

Für allgemeine Winkel  $\vartheta$  und  $\vartheta'$  erwarten wir somit, dass bei ursprünglich  $N$  Teilchen letztlich  $\langle N'' \rangle$  Teilchen im Zustand  $|\uparrow_{\vartheta'}\rangle$  den Detektor treffen:

$$\langle N'' \rangle = N \cdot P(\uparrow, \uparrow_\vartheta) P'(\uparrow_\vartheta, \uparrow_{\vartheta'}) \stackrel{(9.2, 9.5)}{=} N \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\vartheta' - \vartheta}{2}\right) \quad (9.5)$$

Analog zu einer Reihe optischer Polarisationsfilter können wir die Stern-Gerlach-Apparate jeweils so einstellen, dass wir beispielsweise am Schluss *keine* Teilchen mehr messen. Für den Fall, dass der ersten Stern-Gerlach-Apparat den einfallenden Strahl voll durchlässt ( $\vartheta = 0$ ) und der zweite Apparat genau orthogonal dazu ausgerichtet wird ( $\vartheta' = \pi$ ) würde zum Beispiel eine solche Auslöschung auftreten. Wenn allerdings der erste Stern-Gerlach-Apparat auf  $\vartheta = \pi/2$  verdreht wird (und damit nur die Hälfte des einfallenden Strahls durchlässt) ergibt sich bei gleichbleibendem zweiten Apparat ( $\vartheta' = \pi$ ) eine Gesamtwahrscheinlichkeit  $P = 0.25$  für die Transmission. Interessanterweise kann somit ein zusätzlicher Filter zu einer größeren Transmission führen!

Wir können das Ergebnis als sukzessive Realisierung eines Endzustandes verstehen; der „Weg“ zum Endzustand wird demnach in „Teilwege“ unterteilt: Die Wahrscheinlichkeit den Endzustand zu messen, entspricht dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Teilschritte.

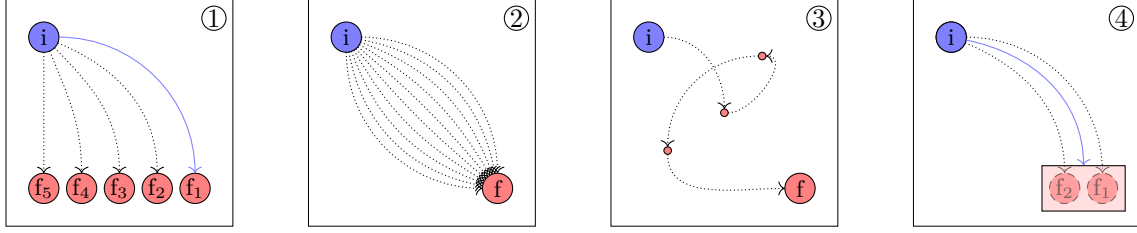
## 9.2 Axiome der Quantentheorie

Versuchen wir nun im Folgenden einige der Regeln der Quantenmechanik zur Berechnung von messbaren Vorhersagen im Sinne von Axiomen zu formulieren:

- 1.) **Informationsgehalt:** Der Zustand eines physikalischen System ist durch einen Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  vollständig charakterisiert. Sämtliche Information über ein System steckt somit im Zustandsvektor. Das gilt allerdings nur für *reine Zustände*, bei *gemischten Zuständen* liegt die gesamte Information über das System im Dichteoperator  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$  (siehe dazu **Quantentheorie II**).
- 2.) **Observable:** Eine physikalische Observable  $A$ , also eine real-messbare Größe, entspricht *immer* einem hermiteschen Operator  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ . Solche Operatoren wirken wiederum auf Zustandsvektoren  $\hat{A}|\psi\rangle$ , um Zugang zu den darin festgehaltenen Informationen zu erhalten.
- 3.) **Messwert:** Die Eigenwerte  $a_n$  eines Operator  $\hat{A}$  sind die *einzigsten* möglichen Messwerte der Observable  $A$ . Es folgt die Eigenwertgleichung  $\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$ , wobei wir  $|\phi_n\rangle$  einen Eigenzustand von  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a_n$  nennen.
- 4.) **Messwahrscheinlichkeit:** Sei ein beliebiger Zustand  $|\psi\rangle$  gegeben, können wir die Wahrscheinlichkeit, den Messwert  $\hat{a}_n$  der Observable  $A$  zu erhalten, angeben über die Projektion auf den entsprechenden Eigenzustand  $p_n = |\langle\phi_n|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\hat{P}_n|\psi\rangle$ . Der Zustand  $|\psi\rangle$  wird mittels des Projektionsoperators  $\hat{P}_n = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$  auf einen Zustand  $|\phi_n\rangle$  abgebildet. Eine Messung führt zum „Kollaps der Wellenfunktion“ auf  $|\phi_n\rangle$ .
- 5.) **Zeitentwicklung:** Die Zeitentwicklung eines Zustandes  $|\psi(t)\rangle$  ist bestimmt durch die Schrödingergleichung  $i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$ .
- 6.) **Klassisches Analogon:** Operatoren, welche klassische Analoga besitzen, werden durch kanonische Quantisierung bestimmt, indem die kanonischen Koordinaten  $r_i$  und  $p_i$  durch komplementäre Operatoren ersetzt werden, welche die Vertauschungsrelation  $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$  erfüllen. Operatoren, deren klassische Analoga Funktionen von  $r_i$  und  $p_i$  sind, werden in der Reihenfolge der nichtvertauschenden Operatoren symmetrisiert.

**Rechenregeln für Wahrscheinlichkeiten** Gehen wir von einem vollständig präparierten System aus, können wir zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit die folgenden Rechenregeln beachten (nach Dietrich Grau, *Übungsaufgaben zur Quantentheorie*, V5.52, 2020):

- (1) **Endzustände:** Die Wahrscheinlichkeit für einen „Endzustand“ ist gegeben durch das Absolutquadrat einer komplexen Zahl; sprich, der *Wahrscheinlichkeitsamplitude* des Endzustandes. Als Endzustand versteht man die beim betrachteten Experiment die unterscheidbaren, alternativen Versuchsausgänge.
- (2) **Alternativrealisierungen:** Gibt es mehrere, innerhalb des betrachteten Experiments prinzipiell nicht unterscheidbare alternative Weisen („virtuelle Wege“), auf welchen ein Endzustand erreicht werden kann, so ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Erreichen dieses Endzustandes die Summe der Wahrscheinlichkeitsamplitude für die betreffenden virtuellen Wege (*Interferenz*).
- (3) **Sukzessive Alternativrealisierungen:** Setzt sich einer der virtuellen Wege aus mehreren „Teilwegen“ zusammen, so ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den gesamten virtuellen Weg das Produkt der Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Teilwege.
- (4) **Ereignisse:** Fasst man mehrere Endzustände zu einem „Ereignis“ zusammen, so ist die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten für die betreffenden Endzustände gegeben.



**Abb. 50:** Schematische Darstellung zur Berechnung von Wahrscheinlichkeiten von Versuchsausgängen eines Experiments: (1) verschiedene Endzustände, (2) alternative Realisierungen, (3) sukzessive Realisierung und (4) Ereignisse aus mehreren Endzuständen.

### 9.3 Der Messprozess

Der Messprozess spielt in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle, da wir nicht nur explizit in ein Quantensystem eingreifen, sondern den Messprozess auch als eine Maßnahme zur Präparation des Systems verstehen können. Im Folgenden wollen wir nun verschiedene Begriffe für Quantenzustände  $|\psi\rangle$  diskutieren (welche wir in der **Quantentheorie II** im Rahmen des Dichteoperators wieder aufgreifen werden) und auch auf das meistgetötete Tier in der Physikgeschichte eingehen – Schrödingers Katze.

#### 9.3.1 Separable und verschränkte Zustände

Betrachten wir zwei Systeme  $\mathcal{H}_A$  und  $\mathcal{H}_B$ , welche miteinander in Wechselwirkung treten und gemeinsam in  $\mathcal{H}_{A+B}$  beschrieben werden können. Wir finden für die einzelnen Systeme die entsprechenden Observablen  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , sowie jeweils eine vollständige Orthonormalbasis  $\{|a_i\rangle\}$  und  $\{|b_j\rangle\}$ . Letztere Basen sind allerdings *nicht* die Eigenbasen der Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ ; es soll lediglich  $\hat{A}$  in  $\mathcal{H}_A$  wirken, während  $\hat{B}$  respektive nur in  $\mathcal{H}_B$  wirkt. Kann ein Zustand  $|\psi\rangle$  aus  $\mathcal{H}_{A+B}$  folgendermaßen angeschrieben werden, nennen wir diesen Zustand *separabel*:

$$|\psi\rangle = \left( \sum_i \alpha_i |a_i\rangle \right) \otimes \left( \sum_j \beta_j |b_j\rangle \right) = |\psi_a\rangle \otimes |\psi_b\rangle \quad \text{mit} \quad \alpha_i, \beta_j \in \mathbb{C} \quad (9.6)$$

Für die Koeffizienten eines solchen *Produktzustandes* der linearen Superpositionen der Zustände  $|\psi_a\rangle$  und  $|\psi_b\rangle$  gelten jeweils  $\sum_i |\alpha_i|^2 = \sum_j |\beta_j|^2 = 1$ . Ist eine solche Darstellung als Summe von Produktzuständen ( $|a_i\rangle \otimes |b_j\rangle \equiv |a_i b_j\rangle$ ) nicht möglich, bezeichnen wir den Zustand als *verschränkt*. Ein solcher Zustand sei im Folgenden in voller Allgemeinheit gegeben:

$$|\phi\rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} |a_i\rangle \otimes |b_j\rangle \quad \text{mit} \quad \gamma_{ij} \in \mathbb{C} \quad (9.7)$$

Der Zustand  $|\phi\rangle$  ist *nicht separabel*. Das Separabilitätskriterium ist nur dann erfüllt, falls sich alle  $\gamma_{ij}$  als  $\gamma_{ij} = \alpha_i \beta_j$  darstellen lassen und so eine Trennung zwischen  $|\psi_a\rangle$  und  $|\psi_b\rangle$  explizit möglich wird. Eine klare Trennung von  $\gamma_{ij}$  in  $\alpha_i$  und  $\beta_j$  (wobei  $i, j = 1, \dots, N$ ) ist grundsätzlich nur durch die Lösung eines  $N^2$ -großen Gleichungssystems möglich. Ob diese Lösung existiert, kann man nachweisen, indem man alle Koeffizienten  $\gamma_{ij}$  in Form einer Matrix anschreibt, und dann prüft, ob  $\text{Rang}(\gamma_{ij}) = 1$  gilt. Ist hingegen  $\text{Rang}(\gamma_{ij}) > 1$ , dann handelt es sich um einen verschränkten Zustand.

Das folgt daraus, dass im Falle der Separabilität die Matrix  $\gamma_{ij} = \alpha_i \beta_j$  dem äußeren Produkt der Vektoren,  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)^\top$  und  $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N)^\top$  entspricht und eine durch  $\alpha \otimes \beta$  gebildete Matrix *immer* einen Rang von 1 haben muss.

Diese Methode ist nicht auf Zwei-Zustands-Systeme beschränkt und lässt sich auf beliebig große Systeme ( $N_{\mathcal{H}} > 2$ ) verallgemeinern.

**Beispiel: Separabilität eines Zwei-Teilchen-Systems**

Wir betrachten ein System aus zwei miteinander wechselwirkenden Elektronen  $i = 1, 2$  mit den Spins  $\{|\uparrow\rangle_i, |\downarrow\rangle_i\}$ . Um zu entscheiden, ob zwei verschiedene Zustände separabel oder verschränkt sind, untersuchen wir den Rang der aus den Koeffizienten  $\gamma_{ij}$  gebildeten Matrix. Vergleichen wir zunächst allgemein einen separablen Zustand in einer Darstellung wie in (9.6) und in einer Darstellung wie in (9.7):

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= (\alpha_\uparrow |\uparrow\rangle_1 + \alpha_\downarrow |\downarrow\rangle_1) \otimes (\beta_\uparrow |\uparrow\rangle_2 + \beta_\downarrow |\downarrow\rangle_2) = \\ &= \alpha_\uparrow \beta_\uparrow |\uparrow\uparrow\rangle + \alpha_\downarrow \beta_\downarrow |\downarrow\downarrow\rangle + \alpha_\uparrow \beta_\downarrow |\uparrow\downarrow\rangle + \alpha_\downarrow \beta_\uparrow |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\phi\rangle &= \gamma_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\uparrow\rangle + \gamma_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\downarrow\rangle + \gamma_{\uparrow\downarrow} |\uparrow\downarrow\rangle + \gamma_{\downarrow\uparrow} |\downarrow\uparrow\rangle \end{aligned}$$

Eine Gegenüberstellung von  $|\psi\rangle$  und  $|\phi\rangle$  sollte für einen separablen Zustand eine eindeutige Zuordnung der Koeffizienten  $\gamma_{ij}$  mit  $\alpha_i$  und  $\beta_j$  der Form  $\gamma_{ij} = \alpha_i \beta_j$  erlauben. Zusammengefasst als Matrix können wir die Zerlegung in das äußere Produkt besser nachvollziehen:

$$\begin{pmatrix} \gamma_{\uparrow\uparrow} & \gamma_{\uparrow\downarrow} \\ \gamma_{\downarrow\uparrow} & \gamma_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_\uparrow \beta_\uparrow & \alpha_\uparrow \beta_\downarrow \\ \alpha_\downarrow \beta_\uparrow & \alpha_\downarrow \beta_\downarrow \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_\uparrow \\ \alpha_\downarrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_\uparrow & \beta_\downarrow \end{pmatrix} \quad (9.8)$$

An dieser Stelle wird auch klar ersichtlich, warum eine durch  $\alpha \otimes \beta$  gebildete Matrix den Rang 1 haben muss: Die erste und zweite Spalte sind linear abhängig voneinander. Die erste Spalte entspricht der zweiten Spalte multipliziert mit einem Faktor  $\beta_\uparrow/\beta_\downarrow$ .

**Separabler Zustand** Betrachten wir nun als einfaches Beispiel den folgenden Zustand:

$$|\psi_1\rangle = |\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$$

Im Rahmen von (9.6) gilt  $|\psi_1\rangle = 1 |\uparrow\uparrow\rangle + 0 |\downarrow\downarrow\rangle + 0 |\uparrow\downarrow\rangle + 0 |\downarrow\uparrow\rangle$ . Die Koeffizientenmatrix gemäß (9.7) hat den Rang Eins und lässt sie sich daher als äußeres Produkt anschreiben:

$$\text{Rang} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = 1 \implies \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Der Zustand ist also separabel, nur die Koeffizienten  $\alpha_\uparrow = \beta_\uparrow = 1$  und als direkte Konsequenz auch  $\gamma_{\uparrow\uparrow} = 1$  sind von Null verschieden.

**Verschränkter Zustand** Betrachten wir nun andererseits den folgenden Zustand:

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Die Koeffizientenmatrix gemäß (9.7) hat den Rang Zwei und kann dementsprechend *nicht* über das äußere Produkt zweier Koeffizientenvektoren  $\alpha$  und  $\beta$  angeschrieben werden:

$$\text{Rang} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} = 2 \implies \text{verschränkter Zustand}$$

Wir erkennen daraus, dass der Zustand  $|\psi_2\rangle$  nicht separabel sondern verschränkt ist.

**Erwartungswerte bei separablen Zuständen** Wir wollen nun den Erwartungswert von  $\hat{A}$  bei einem allgemeinen separablen Zustand gemäß (9.6) im System  $\mathcal{H}_{A+B}$  bestimmen, wobei sowohl  $\alpha_i \neq 0$  als auch  $\beta_j \neq 0$  gelten soll. Wir müssen beachten, dass  $\hat{A}$  *nur* auf Zustände aus  $\mathcal{H}_A$  wirkt!

Die Konstruktion von  $\langle \hat{A} \rangle$  führt uns zu:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \left( \sum_{ij} \alpha_i^* \beta_j^* \langle a_i | \otimes \langle b_j | \right) \hat{A} \left( \sum_{kl} \alpha_k \beta_l | a_k \rangle \otimes | b_l \rangle \right) = \\
 &= \sum_{jl} \beta_j^* \beta_l \langle b_j | b_l \rangle \sum_{ik} \alpha_i^* \alpha_k \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \\
 &= \sum_{jl} \beta_j^* \beta_l \delta_{jl} \left( \sum_i \alpha_i^* \alpha_i \langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle + \sum_k \sum_{i \neq k} \alpha_i^* \alpha_k \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle \right) = \left| \sum_j |\beta_j|^2 = 1 \right. \\
 &= \sum_i |\alpha_i|^2 \langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle + \sum_k \sum_{i \neq k} \alpha_i^* \alpha_k \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle \quad (9.9)
 \end{aligned}$$

Wir kennen die explizite Wirkung von  $\hat{A}$  auf einen beliebigen Zustand  $|a_i\rangle$  in diesem allgemeinen Beispiel nicht, wodurch  $\langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle$  hier auch das finale Ergebnis bleiben muss. Wir wissen aber, dass  $\hat{A}$  nicht auf  $|b_j\rangle$  wirkt, wodurch wir das Skalarprodukt  $\langle b_j | b_l \rangle$  nach vorne ziehen konnten. Die Berechnung des Erwartungswert in (9.9) führt uns auf Diagonalelemente ( $i = k$ ), welche als klassische Wahrscheinlichkeiten interpretiert werden können, sowie auf Nebendiagonalelemente ( $i \neq k$ ), welche wir als *Interferenzterme* bezeichnen. Aufgrund jener Terme sprechen wir von einer *kohärenten Superposition* – die Kohärenz der Zustände ermöglicht in Analogie zur Optik die Ausbildung von Interferenzen.

**Erwartungswerte bei verschränkten Zuständen** Nun haben wir aber bereits erkannt, dass nicht jeder Zustand separabel ist. Berechnen wir daher den Erwartungswert  $\langle \hat{A} \rangle$  erneut für einen allgemeinen verschränkten Zustand wie in (9.7):

$$\begin{aligned}
 \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle &= \left( \sum_{ij} \gamma_{ij}^* \langle a_i b_j | \right) \hat{A} \left( \sum_{kl} \gamma_{kl} | a_k b_l \rangle \right) = \\
 &= \sum_{ij} \sum_{kl} \gamma_{ij}^* \gamma_{kl} \langle b_j | b_l \rangle \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \\
 &= \sum_{ij} \sum_{kl} \gamma_{ij}^* \gamma_{kl} \delta_{jl} \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \\
 &= \sum_{ij} \sum_k \gamma_{kj} \gamma_{ij}^* \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \left| \gamma_{kj} = \langle a_k b_j | \phi \rangle, \gamma_{ij}^* = \langle \phi | a_i b_j \rangle \right. \\
 &= \sum_{ij} \sum_k \langle a_k b_j | \phi \rangle \langle \phi | a_i b_j \rangle \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \\
 &= \sum_{ij} \sum_k \langle a_k | \langle b_j | \phi \rangle \langle \phi | b_j \rangle | a_i \rangle \langle a_i | \hat{A} | a_k \rangle = \left| \sum_i |a_i\rangle \langle a_i| = \mathbf{1} \right. \\
 &= \sum_j \sum_k \langle a_k | \langle b_j | \phi \rangle \langle \phi | b_j \rangle \hat{A} | a_k \rangle = \\
 &= \text{Tr}_A \left\{ \text{Tr}_B \{ |\phi\rangle \langle \phi| \} \hat{A} \right\} \quad (9.10)
 \end{aligned}$$

Es tritt hier kein Interferenzterm auf, es liegt also eine *inkohärente Superposition* beziehungsweise ein *statistisches Gemisch* vor. Wir werden in der **Quantentheorie II** den Formalismus des Dichteoperator  $\hat{\rho}$  kennenlernen, welcher auf sinnvolle Art und Weise statistische Gemische beschreiben kann.

### Beispiel: Kohärenz eines Zwei-Teilchen-Systems

Diskutieren wir das Kohärenzverhalten eines Zwei-Teilchen-Systems anhand der Zustände  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  genauer. Sei  $|\psi_1\rangle$  der allgemeinste Zwei-Teilchen-Produktzustand mit den realisierbaren Zuständen  $\{|\uparrow_a\rangle, |\downarrow_a\rangle\}$  für das erste und  $\{|\uparrow_b\rangle, |\downarrow_b\rangle\}$  für das zweite Teilchen,

finden wir nach (9.6) die folgende Wellenfunktion:

$$|\psi_1\rangle = (\alpha_1 |\uparrow_a\rangle + \alpha_2 |\downarrow_a\rangle) \otimes (\beta_1 |\uparrow_b\rangle + \beta_2 |\downarrow_b\rangle)$$

Wir berechnen den Erwartungswert der Observablen  $\hat{A}$  des Systems  $\mathcal{H}_A$ . Dabei muss allerdings beachtet werden, dass  $\hat{A}$  nur auf das erste Teilchen wirken kann. Daher folgt für die Größe  $\langle \hat{A} \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_1 \rangle = \\ &= [(\alpha_1^* \langle \uparrow_a | + \alpha_2^* \langle \downarrow_a |) \otimes (\beta_1^* \langle \uparrow_b | + \beta_2^* \langle \downarrow_b |)] \hat{A} [(\alpha_1 |\uparrow_a\rangle + \alpha_2 |\downarrow_a\rangle) \otimes (\beta_1 |\uparrow_b\rangle + \beta_2 |\downarrow_b\rangle)] = \\ &= (\alpha_1^* \langle \uparrow_a | + \alpha_2^* \langle \downarrow_a |) \hat{A} (\alpha_1 |\uparrow_a\rangle + \alpha_2 |\downarrow_a\rangle) \cdot (\beta_1^* \langle \uparrow_b | + \beta_2^* \langle \downarrow_b |) (\beta_1 |\uparrow_b\rangle + \beta_2 |\downarrow_b\rangle) = \\ &= (\alpha_1^* \alpha_1 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle + \alpha_2^* \alpha_2 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \alpha_1^* \alpha_2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \alpha_2^* \alpha_1 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle) \cdot \\ &\quad (\beta_1^* \beta_1 \langle \uparrow_b | \uparrow_b \rangle + \beta_2^* \beta_2 \langle \downarrow_b | \downarrow_b \rangle + \beta_1^* \beta_2 \langle \uparrow_b | \downarrow_b \rangle + \beta_2^* \beta_1 \langle \downarrow_b | \uparrow_b \rangle) = \\ &= (|\alpha_1|^2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle + |\alpha_2|^2 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \underbrace{\alpha_1^* \alpha_2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \alpha_2^* \alpha_1 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle}_{\text{Interferenzterme}}) \cdot \\ &\quad (|\beta_1|^2 + |\beta_2|^2) = \\ &= |\alpha_1|^2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle + |\alpha_2|^2 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \underbrace{\alpha_1^* \alpha_2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle + \alpha_2^* \alpha_1 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle}_{\text{Interferenzterme}} \end{aligned}$$

Das Ergebnis entspricht exakt der zuvor hergeleiteten Gleichung (9.9) und wir erkennen, dass der Produktzustand Interferenzterme erzeugt. Doch wie sieht dies nun im Falle eines verschränkten Zustandes  $|\psi_2\rangle$  aus? Wir definieren die folgende Wellenfunktion:

$$|\psi_2\rangle = \alpha |\uparrow_a\rangle \otimes |\downarrow_b\rangle + \beta |\downarrow_a\rangle \otimes |\uparrow_b\rangle \equiv \alpha |\uparrow\downarrow\rangle + \beta |\downarrow\uparrow\rangle$$

Der Rang der Koeffizientenmatrix ist 2; der Zustand ist also nicht separabel. Wir berechnen den Erwartungswert der gleichen Observable  $\hat{A}$  wie zuvor, die nur auf das erste Teilchen wirkt.

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \\ &= (\alpha^* \langle \uparrow\downarrow | + \beta^* \langle \downarrow\uparrow |) \hat{A} (\alpha |\uparrow\downarrow\rangle + \beta |\downarrow\uparrow\rangle) = \\ &= \alpha^* \alpha \langle \uparrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle \langle \downarrow_b | \downarrow_b \rangle + \beta^* \beta \langle \downarrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle \langle \uparrow_b | \uparrow_b \rangle + \\ &\quad + \alpha^* \beta \langle \uparrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle \langle \downarrow_b | \uparrow_b \rangle + \beta^* \alpha \langle \downarrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle \langle \uparrow_b | \downarrow_b \rangle = \\ &= |\alpha|^2 \langle \uparrow_a | \hat{A} | \uparrow_a \rangle + |\beta|^2 \langle \downarrow_a | \hat{A} | \downarrow_a \rangle \end{aligned}$$

Offensichtlich gibt es keine Nebendiagonalelemente; ein mit dem System  $\mathcal{H}_B$  vollkommen verschränkter Zustand kann somit im System  $\mathcal{H}_A$  nicht interferieren.

### 9.3.2 Schrödingers Katze und die Grenze der Quantenmechanik

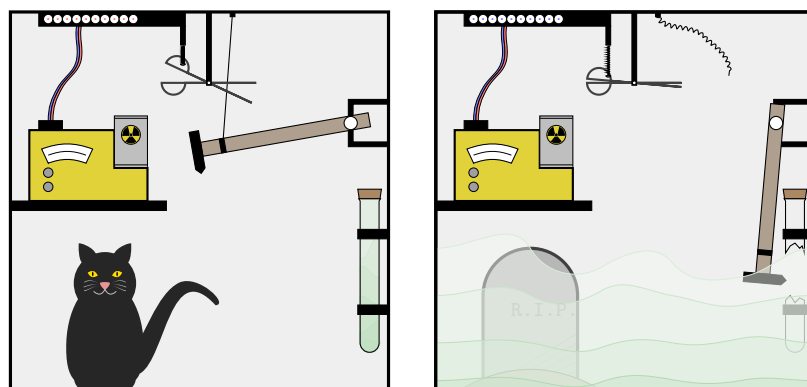
#### Motivation: Eine Erklärung für das Verhalten makroskopischer Objekte.

Es stellt sich die Frage, wieso wir im Alltag bei makroskopischen Objekten nicht dieselben Phänomene beobachten können wie bei mikroskopischen Quantenteilchen. So bilden Elektronen, die durch zwei nahe beieinander liegende Spalte geschickt werden, das bekannte Interferenzmuster des Doppelspaltexperiments (welches über die oben beschriebenen Interferenzterme erklärbar ist), während ein solcher Effekt beispielsweise mit Tennisbällen, die durch zwei Spalte geschickt werden, noch nie beobachtet wurde.

Wenn aber die Quantenphysik eine grundlegende, universelle Theorie sein soll, dann muss sie im Grenzfall auch das Verhalten von makroskopischen Objekten wie beispielsweise Tennisbällen beschreiben können – denn letztlich bestehen auch diese aus Atomen, die der Quantenphysik unterliegen. Wie kommt es aber, dass das Konglomerat von Atomen, das zwei Tennisbälle bilden, anscheinend nie in einem Produktzustand auftritt? Eine Antwort darauf gibt der Effekt der Dekohärenz.

Der Übergang von einem Produktzustand, der bei der Messung Interferenzterme aufweist, zu einem verschränkten Zustand, der bei einer Messung keine Interferenzterme mehr hat, wird *Dekohärenz* genannt. Typischerweise kommt es zur Dekohärenz, wenn ein quantenmechanisches System mit seiner Umgebung wechselwirkt. Es kommt dabei zu einer Verschränkung mit den Teilchen der Umgebung (die nicht gemessen werden), und damit zum Verlust der Interferenzeigenschaften bei den Teilchen des zu messenden Objekts. Das bedeutet, dass bei alltäglichen, makroskopischen Objekten – die unweigerlich mit der Umgebung wechselwirken – eine Messung über klassische Wahrscheinlichkeiten beschrieben werden kann. Dieser limitierende Faktor von Quanten-Zuständen spielt auch eine Rolle bei dem Paradoxon von *Schrödingers Katze*. ERWIN SCHRÖDINGER schrieb 1935 in seinem Aufsatz „Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik“:

„Man kann auch ganz burleske Fälle konstruieren. Eine Katze wird in eine Stahlkammer gesperrt, zusammen mit folgender Höllenmaschine (die man gegen den direkten Zugriff der Katze sichern muss): in einem Geigerschen Zählrohr befindet sich eine winzige Menge radioaktiver Substanz, so wenig, dass im Lauf einer Stunde vielleicht eines von den Atomen zerfällt, ebenso wahrscheinlich aber auch keines; geschieht es, so spricht das Zählrohr an und betätigt über ein Relais ein Hämmerchen, das ein Kölbchen mit Blausäure zertrümmert. Hat man dieses ganze System eine Stunde lang sich selbst überlassen, so wird man sich sagen, dass die Katze noch lebt, wenn inzwischen kein Atom zerfallen ist. Der erste Atomzerfall würde sie vergiften haben. Die  $\psi$ -Funktion des ganzen Systems würde das so zum Ausdruck bringen, dass in ihr die lebende und die tote Katze (s. v. v.) zu gleichen Teilen gemischt oder verschmiert sind. Das Typische an solchen Fällen ist, dass eine ursprünglich auf den Atombereich beschränkte Unbestimmtheit sich in grobsinnliche Unbestimmtheit umsetzt, die sich dann durch direkte Beobachtung entscheiden lässt. Das hindert uns, in so naiver Weise ein ‚verwaschenes Modell‘ als Abbild der Wirklichkeit gelten zu lassen. An sich enthielte es nichts Unklares oder Widerspruchsvolles. Es ist ein Unterschied zwischen einer verwackelten oder ein unscharf eingestellten Photographie und einer Aufnahme von Wolken und Nebelschwaden.“



**Abb. 51:** Schrödingers Höllenmaschine: Erst beim Öffnen der Kiste kann der Beobachter überprüfen, ob die darin eingeschlossene Katze lebendig (links) oder tot (rechts) ist.



Die Antwort auf das von SCHRÖDINGER aufgeworfene Problem liefert das Phänomen der Dekohärenz: Bei makroskopischen Objekten (wie beispielsweise einer Katze), die aus einer sehr großen Anzahl von Quantenteilchen bestehen, wird es zunehmend schwieriger bis unmöglich, diese von ihrer Umwelt abzuschirmen. Es kommt zwangsläufig zu einer Wechselwirkung zwischen den Teilchen der Katze und der Umgebung. Dabei tritt Dekohärenz auf, bei der die beobachtbaren Quanteneigenschaften praktisch verschwinden. Eine Superposition einer lebenden und toten Katze ist daher tatsächlich unsinnig, da die Kohärenzbedingung durch die Dekohärenz bereits im Vorhinein nicht mehr gegeben ist.

## 9.4 Bell'sche Ungleichungen und verborgene Variablen

### Motivation: Vollständigkeit der Quantenphysik

Stellen wir uns folgendes Experiment vor: Eine Teilchenquelle zwischen den PhysikerInnen Alice und Bob erzeugt zwei verschränkte Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, die in entgegengesetzte Richtung auseinander fliegen, jeweils eines in Richtung von Alice und Bob. Diese verschränkten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen entstehen durch den spontanen Zerfall von Spin-0-Teilchen – wegen der Drehimpulserhaltung muss der Spin der Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen immer gegengleich sein. Das heißt, wenn Alice und Bob entlang derselben Achse messen, werden sie immer einen gegengleichen Spin feststellen, und zwar egal, auf welche Messrichtung sie sich geeinigt haben. Es gilt:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) \quad (9.11)$$

Jene Darstellung erfolgt in der Eigenbasis von  $\hat{S}_z$ ; es ist unmittelbar ersichtlich, dass der Spin der Teilchen in  $z$ -Richtung antikorreliert ist. Es stellt sich jedoch heraus, dass dies auch der Fall ist, wenn man eine Basistransformation entlang einer beliebigen anderen Messachse durchführt – siehe beispielsweise (9.38), wo dieser Zustand in die  $x$ -Basis umgerechnet wurde. Man beachte: Das Minuszeichen in (9.11) ist wichtig, da derselbe Zustand mit einem Pluszeichen nicht mehr in jeder Richtung antikorreliert ist!

Die Quantenmechanik sagt uns nun folgendes: Vor der Messung ist der Spin beider Teilchen völlig unbestimmt, egal in welcher Richtung man ihn misst. In einem viel fundamentaleren Sinn ist die Spinrichtung vor der Messung überhaupt nicht existent. Wenn Alice auf der linken Seite des Labors den Spin des ersten Teilchens in beliebiger Richtung  $\mathbf{n}$  misst, dann bekommt sie zufällig entweder das Ergebnis  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle_A$  oder  $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle_A$ . Erst mit dieser Messung definiert sie die Realität und legt den Spin „ihres“ Teilchens auf das Messergebnis fest. Gleichzeitig hat mit ihrer Messung aber das zweite Teilchen, das mittlerweile auf der rechten Seite des Labors angekommen ist, instantan den gegengleichen Zustand angenommen. Wenn Alice beispielsweise  $|\uparrow_{\mathbf{n}}\rangle_A$  gemessen hat, kann Bob sicher sein, den Zustand  $|\downarrow_{\mathbf{n}}\rangle_B$  zu messen – selbst wenn seine Messung so rasch nach der Messung von Alice erfolgt, dass die Information auch mit Lichtgeschwindigkeit nicht von Alice zu Bob hätte reisen können. Es wirkt, als ob die Messung von Alice den Spin von Bob's Teilchen mit Überlichtgeschwindigkeit beeinflusst hätte! Dies schien EINSTEIN im Widerspruch zur Relativitätstheorie zu sein, und er lehnte diese Vorstellung daher ab. Er bezeichnete den beschriebenen Effekt als „spukhafte Fernwirkung“.

Im Jahr 1935 veröffentlichte ALBERT EINSTEIN zusammen mit BORIS PODOLSKY und NATHAN ROSEN („EPR“) einen viel beachteten Artikel. In diesem wird die Hypothese aufgestellt, dass die Quantenphysik *unvollständig* sei. Im Wesentlichen geht es um die Messung von komplementären Observablen, die nach der Heisenberg'schen Unschärferelation nicht gleichzeitig gemessen werden können, beziehungsweise nicht einmal gleichzeitig real existieren.



tieren. EPR nahmen als Beispiel den Ort und den Impuls; wir wollen das Argument hier an Hand der Spin-Messung an zwei orthogonalen Achsen nachvollziehen, entsprechend der überarbeitete Fassung des EPR-Experiments von DAVID BOHM.

Wir gehen wieder vom verschränkten Zustand (9.11) aus. Nehmen wir an, Alice misst den Spin an ihrem Teilchen als  $|\uparrow\rangle_A$  in  $z$ -Richtung, und Bob misst den Spin an seinem (verschränkten) Teilchen als  $|\downarrow\rangle_B$  in  $x$ -Richtung. Aber was wäre gewesen, wenn Alice ihr Teilchen, so wie Bob, auch in  $x$ -Richtung gemessen hätte? EPR argumentieren: Hätte sich Alice auch für die  $x$ -Richtung entschieden, dann hätte sie  $|\uparrow_x\rangle_A$  gemessen, weil die Teilchen ja in jede Messrichtung antikorreliert sind. Damit, so EPR, kennt Alice den Spin in  $z$ -Richtung (eine Messung welche sie durchgeführt hat), *aber sie kennt anscheinend gleichzeitig auch den Spin in  $x$ -Richtung*, weil sie aus Bob's Messung darauf rückschließen kann, wie ihre Messung in  $x$ -Richtung ausgefallen wäre.

Damit hätten Alice und Bob die Unschärferelation überlistet, denn die Operatoren  $S_z$  und  $S_x$  kommutieren nicht und eine gleichzeitige Spin-Messung in diese orthogonalen Richtungen sollte daher laut Quantenphysik nicht möglich sein. Mit diesem Gedankenexperiment, so argumentieren EPR, wäre aber bewiesen, dass der Spin sowohl in  $z$ -Richtung, als auch in  $x$ -Richtung sehr wohl Teil der physikalischen Realität ist.

EPR setzen in Ihrer Argumentation voraus, dass eine valide physikalische Theorie die folgenden Annahmen erfüllen muss:

- **Realitätsannahme:** Falls, ohne der Störung eines Systems, eine Größe mit Sicherheit vorhergesagt werden kann, dann existiert ein Element der physikalischen Realität, welches ebendieser Größe zugeordnet werden kann.
- **Lokalitätsannahme:** Ausgehend von zwei Systemen; falls beide Systeme *nicht* miteinander wechselwirken ändert die Messung an einem System den Zustand des anderen Systems nicht.

Da Alice die Entscheidung über die Messachse erst kurz vor ihrer Messung am ersten Teilchen treffen muss, kann diese Messung bei Annahme von *Lokalität* keinen störenden Einfluss auf die Realität des zweiten Teilchens haben. Dennoch kann sie mit ihrer Messung stets auf den Spin des zweiten Teilchens entlang der gewählten Messachse schließen. Daraus folgern EPR, dass sowohl der Spin in  $z$ -Richtung, als auch der Spin in  $x$ -Richtung Teil der physikalischen Realität sein müsste und die Quantenmechanik daher, laut EPR, unvollständig ist.

Lange Zeit galten diese Probleme als durch die Physik nicht beantwortbar und schienen eher eine Angelegenheit für die Metaphysik zu sein. Doch dann erschien im Jahr 1964 ein Artikel des Physiker JOHN STEWART BELL, welche eine experimentelle Überprüfbarkeit jenes Problems ermöglichte.

#### 9.4.1 Verborgene Variablen und spukhafte Fernwirkung

EINSTEIN, PODOLSKY und ROSEN argumentieren in ihrer Arbeit, dass man die scheinbaren Paradoxien der Quantenmechanik mit sogenannten *versteckten Variablen* lösen könnte. Damit soll Folgendes gemeint sein: Alice und Bob führen ihre Spin-Messungen entlang verschiedener Messachsen durch, nämlich entlang der  $z$ -Achse ( $\vartheta = 0$ , Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ ), im  $45^\circ$ -Winkel ( $\vartheta = \pi/4$ , Basis  $\{|\nearrow\rangle, |\swarrow\rangle\}$ ), und außerdem entlang der  $x$ -Achse ( $\vartheta = \pi/2$ , Basis  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$ ).

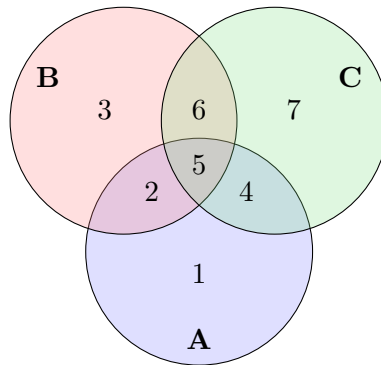
Jedes Teilchen trägt nun schon bei seiner Entstehung in sogenannten versteckten Variablen  $\lambda$  die Information in sich, wie das Messergebnis entlang jeder Messachse ausgehen wird. Ein bestimm-

tes Teilchen könnte beispielsweise die versteckten Variablen  $\lambda = (\downarrow, \nearrow, \rightarrow)$  haben; damit wäre gleichzeitig festgelegt, dass man bei Messung in  $z$ -Richtung das Ergebnis  $|\uparrow\rangle$  bekommen wird, bei Messung in  $45^\circ$ -Richtung das Ergebnis  $|\nearrow\rangle$  und bei Messung in  $x$ -Richtung das Ergebnis  $|\rightarrow\rangle$ . Auch an der Verschränkung zweier Teilchen wäre dann überhaupt nichts mehr geheimnisvoll. Die beiden verschränkten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen sind ja an einem gemeinsamen Punkt entstanden, und tragen einfach seit ihrer Entstehung die gegengleichen versteckten Variablen in sich. Wenn Alice's Teilchen die Information  $\lambda_A = (\downarrow, \nearrow, \rightarrow)$  enthält, dann hat Bob's verschränktes Zwillingsteilchen von Anfang an die gegengleiche Information  $\lambda_B = (\uparrow, \swarrow, \leftarrow)$ . Zur Korrelation der Messergebnisse zwischen Alice und Bob ist keine „spukhafte Fernwirkung“ mehr notwendig.

### 9.4.2 Bell'sche Ungleichung

Wir können nun eines der Teilchen in unserem Experiment betrachten (beispielsweise das Teilchen von Alice), und alle möglichen Zustandskombinationen der versteckten Variablen in Tabelle 1 eintragen. Alice und Bob messen jeweils mit den Basen  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  ( $\vartheta = 0$ ),  $\{|\nearrow\rangle, |\swarrow\rangle\}$  ( $\vartheta = \pi/4$ ) und  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$  ( $\vartheta = \pi/2$ ). Außerdem können wir die verschiedenen Zustandskombinationen in ein mengentheoretisches Venn-Diagramm – siehe dazu Abbildung 52 – einordnen. In diesem Diagramm symbolisieren drei Kreise (A, B und C) jeweils die drei Mengen.

- Menge A beinhaltet alle Zustände der versteckten Variablen, bei denen Alice bei Messung in  $z$ -Richtung den Zustand  $|\uparrow\rangle$  bekommt.
- Menge B beinhaltet alle Zustände der versteckten Variablen, bei denen Alice bei Messung in  $45^\circ$ -Richtung den Zustand  $|\nearrow\rangle$  bekommt.
- Menge C beinhaltet alle Zustände der versteckten Variablen, bei denen Alice bei Messung in  $x$ -Richtung den Zustand  $|\rightarrow\rangle$  bekommt.



**Abb. 52:** Venn-Diagramm zum besseren Verständnis der Bell'schen Ungleichung. Es wird angenommen, dass die Messergebnisse durch versteckte Variablen vorbestimmt sind. In Menge A sind alle Teilchen, deren Messung in  $z$ -Richtung  $|\uparrow\rangle$  ergibt, in Menge B sind alle Teilchen, deren Messung in  $45^\circ$ -Richtung  $|\nearrow\rangle$  ergibt, und in Menge C sind alle Teilchen, deren Messung in  $x$ -Richtung  $|\rightarrow\rangle$  ergibt.

Ein Teilchen im Zustand mit den versteckten Variablen  $\lambda_A = (\uparrow, \swarrow, \leftarrow)$  gehört beispielsweise nur der Menge A an, nicht aber der Menge B und C. Es liegt daher im Bereich 1 des Venn-Diagramms. Ein Teilchen im Zustand  $\lambda_A = (\uparrow, \nearrow, \leftarrow)$  gehört hingegen sowohl Menge A, als auch Menge B an (nicht aber Menge C), und liegt daher im Schnittmengenbereich 2 des Venn-Diagramms.

Hätte Alice die Möglichkeit, den Spin jedes Teilchens in alle drei Richtungen zu messen, dann könnte sie mit Hilfe von Tabelle 1 jedes Messergebnis eindeutig einem Bereich innerhalb des Venn-Diagramms in Abbildung 52 zuordnen. Doch genau diese gleichzeitige Messung verbietet

die Quantenphysik. Alice kann lediglich Folgendes tun: Sie kann den Spin ihres Teilchen entlang einer Achse messen, und Bob kann den Spin des verschränkten Teilchens entlang einer anderen Achse messen.

versteckte Variablen	Menge			Bereich im Diagramm
	A	B	C	
$\uparrow \nearrow \rightarrow$	$\times$	$\times$	$\times$	5
$\uparrow \nearrow \leftarrow$	$\times$	$\times$		2
$\uparrow \swarrow \rightarrow$	$\times$		$\times$	4
$\uparrow \swarrow \leftarrow$	$\times$			1
$\downarrow \nearrow \rightarrow$		$\times$	$\times$	6
$\downarrow \nearrow \leftarrow$		$\times$		3
$\downarrow \swarrow \rightarrow$			$\times$	7
$\downarrow \swarrow \leftarrow$				–

**Tabelle 1:** Mögliche Zustände der angenommenen versteckten Variablen im Teilchen von Alice, und ihre Zuordnung im Venn-Diagramm in Abbildung 52.

Alice misst beispielsweise entlang der  $z$ -Achse, und bekommt das Ergebnis  $|\uparrow\rangle$ . Sie geht also davon aus, dass der erste Eintrag ihrer „versteckten Variable“ so aussieht:  $\lambda_A = (\uparrow, *, *)$ . Den zweiten und dritten Eintrag kennt sie nach ihrer Messung nicht, was wir mit einem  $*$  symbolisieren. Wenn Bob nun aber ebenfalls an seinem verschränkten Teilchen eine Messung durchführt, beispielsweise in der Richtung  $\vartheta = \pi/4$ , und das Ergebnis  $|\nearrow\rangle$  bekommt, dann schließt Alice daraus, dass sie gegengleich  $|\swarrow\rangle$  gemessen hätte, wenn sie die gleiche Messrichtung wie Bob gewählt hätte. Sie kennt damit immerhin zwei der drei „versteckten Variablen“ ihres Teilchens:  $\lambda_A = (\uparrow, \swarrow, *)$ .

Dies kann man sich zunutze machen! So sind beispielsweise alle Zustände  $\lambda_A = (\uparrow, \swarrow, *)$  in der Teilmenge „A ohne B“ (anders gesagt, die Schnittmenge von A und der inversen Menge von B; formal:  $A \wedge \bar{B}$ ) im Venn-Diagramm enthalten, welche die Bereiche 1 und 4 umfasst. Wenn wir uns auf den Fall beschränken, dass Alice nur entlang  $\vartheta = 0$  und  $\vartheta = \pi/4$  misst und Bob entlang  $\vartheta = \pi/4$  und  $\vartheta = \pi/2$ , bleiben uns noch die nicht-trivialen Bereiche  $B \wedge \bar{C}$  und  $A \wedge \bar{C}$ , für die wir ähnliche Überlegungen anstellen können.

Teilmenge	Alice		Bob		Alice's ver- steckte Variablen	Bereich im Diagramm
	$0^\circ$	$45^\circ$	$45^\circ$	$90^\circ$		
$A \wedge \bar{B}$	$ \uparrow\rangle_A$		$ \nearrow\rangle_B$		$(\uparrow, \swarrow, *)$	$1 \cup 4$
$B \wedge \bar{C}$		$ \nearrow\rangle_A$		$ \rightarrow\rangle_B$	$(*, \nearrow, \leftarrow)$	$2 \cup 3$
$A \wedge \bar{C}$	$ \uparrow\rangle_A$			$ \rightarrow\rangle_B$	$(\uparrow, *, \leftarrow)$	$1 \cup 2$

**Tabelle 2:** Gemeinsame Messungen von Alice und Bob erlauben die Bestimmung von 2 von 3 (hypothetischen) versteckten Variablen des Teilchens von Alice und damit die Zuordnung zu bestimmten Teilbereichen im Venn-Diagramm.

Alice und Bob können eine bestimmte Anzahl von Messungen (beispielsweise 1000 Messungen) entlang der Achsen  $0^\circ$  (Alice) und  $45^\circ$  (Bob) durchführen, dann die gleiche Anzahl Messungen entlang der Achsen  $45^\circ$  (Alice) und  $90^\circ$  (Bob), und schließlich nochmal die gleiche Anzahl von Messungen entlang der Achsen  $0^\circ$  (Alice) und  $90^\circ$  (Bob). Immer wenn die Messungen mit dem Ergebnis aus Tabelle 2 übereinstimmen (also „Spin-up“ für beide Messungen in der jeweiligen Messbasis), wird das als Treffer für die jeweilige Teilmenge vermerkt. Am Schluss ist Alice in der Lage, die Anzahl der Treffer  $N$  für die jeweiligen Teilmengen anzugeben.

Wenn die versteckten Variablen real sind, dann ist jedes Teilchen, für das Alice einen Treffer vermerkt hat, prinzipiell (in der objektiven Realität) entweder den Bereichen 1, 2, 3 oder 4 im Venn-Diagramm zuzuordnen, und es gibt eine (objektive) Treffer-Anzahl  $N(1)$ ,  $N(2)$ ,  $N(3)$  und  $N(4)$  für jeden Bereich. Da diese Zahlen nur positiv sein können, muss trivialerweise gelten:

$$N(1) + N(2) + N(3) + N(4) \geq N(1) + N(2) \quad (9.12)$$

Alice kennt die einzelnen Werte zwar nicht, aber an Hand von Tabelle 2 kann sie leicht schließen:

$$N(A \wedge \bar{B}) = N(1) + N(4)$$

$$N(B \wedge \bar{C}) = N(2) + N(3)$$

$$N(A \wedge \bar{C}) = N(1) + N(2)$$

Setzt man das in (9.12) ein, erhält man die Bell'sche Ungleichung:

$$N(A \wedge \bar{B}) + N(B \wedge \bar{C}) \geq N(A \wedge \bar{C}) \quad (9.13)$$

Diese Ungleichung können wir nun tatsächlich mit den Vorhersagen der Quantentheorie, und auch mit Experimenten an Hand von Tabelle 2 vergleichen! Es stellt sich heraus, dass bei einem verschränkten Zustand wie in (9.11) die Wahrscheinlichkeit, dass Alice und Bob in ihrer jeweiligen Messbasis beide einen „Up-Zustand“ messen, vom Differenzwinkel  $\Delta\vartheta$  der beiden Messbasen wie folgt abhängt:

$$P(\uparrow_{\vartheta_1}; \uparrow_{\vartheta_2}) = \frac{1}{2} \sin^2 \left( \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{2} \right) = \frac{1}{2} \sin^2 \left( \frac{\Delta\vartheta}{2} \right) \quad (9.14)$$

### Beispiel: Messwahrscheinlichkeit von Alice und Bob

Es soll die Wahrscheinlichkeit, dass Alice und Bob entlang beliebiger Messachsen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  beide gleichzeitig „Spin-Up“ messen, abgeleitet werden. Wir legen die erste Messrichtung (von Alice) als  $z$ -Achse fest, also  $\vartheta = 0$ . Wir dürfen das tun, weil der verschränkte Zustand (9.11) keine ausgezeichnete Richtung hat: Egal, in welcher Richtung man misst, die Teilchen sind immer antikorreliert. Drückt man den Bell-Zustand (9.11) in einer beliebige Basis  $\{|\uparrow_{\vartheta}\rangle, |\downarrow_{\vartheta}\rangle\}$  aus, lautet das Ergebnis wieder  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_{\vartheta}\rangle_A |\downarrow_{\vartheta}\rangle_B - |\downarrow_{\vartheta}\rangle_A |\uparrow_{\vartheta}\rangle_B)$ . Die gedrehte Messrichtung von Bob entspricht so dem Winkel  $\Delta\vartheta$  des ursprünglichen Problems. Berechnen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit  $P_1$ , dass Alice den Zustand  $|\uparrow\rangle_A$  misst:

$$\begin{aligned} P_1 &= \langle\psi| \hat{P}_{\uparrow A} \mathbb{1}_B |\psi\rangle \stackrel{(9.11)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (\langle\uparrow|_A \langle\downarrow|_B - \langle\downarrow|_A \langle\uparrow|_B) (|\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A) (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) = \\ &= \frac{1}{2} (\langle\uparrow|_A \langle\downarrow|_B - \langle\downarrow|_A \langle\uparrow|_B) (|\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A) (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + |\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A) (|\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) = \\ &= \frac{1}{2} (\langle\uparrow|_A \langle\downarrow|_B - \langle\downarrow|_A \langle\uparrow|_B) (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B) = \\ &= \frac{1}{2} (\langle\uparrow|_A \langle\uparrow|_A) \langle\downarrow|_B - \langle\downarrow|_A \langle\uparrow|_A) \langle\uparrow|_B) = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (9.15)$$

Das ist keine Überraschung, da der Spin vor der Messung in jeder Richtung unbestimmt ist – Alice misst den Zustand  $|\uparrow\rangle$  daher mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Nach der Messung von Alice kollabiert der Zustand  $|\psi\rangle$ , und wird zum Zustand  $|\tilde{\psi}\rangle$ .

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &= \hat{P}_{\uparrow A} \mathbb{1}_B |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\uparrow\rangle_A \langle\uparrow|_A) (|\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B \end{aligned}$$

Die neue Zustand muss allerdings noch normiert werden; wir erhalten daher für  $|\tilde{\psi}\rangle$ :

$$|\tilde{\psi}\rangle = |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B \quad (9.16)$$

Nachdem Alice an ihrem Teilchen den Zustand  $|\uparrow\rangle_A$  gemessen hat, ist der Zustand von Bob's Teilchen (entlang der selben Messrichtung) also auf  $|\downarrow\rangle_B$  festgelegt. Das ist genau der Effekt, den EINSTEIN „spukhafte Fernwirkung“ genannt hat! Jetzt müssen wir nur noch berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P_2$  Bob am Zustand  $|\tilde{\psi}\rangle$  nach (9.16) den Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle$  misst. Dazu berechnen wir zuerst den Projektor  $\hat{P}_{\uparrow_\vartheta}$ :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\uparrow_\vartheta} &= |\uparrow_\vartheta\rangle \langle\uparrow_\vartheta| \stackrel{(7.55)}{=} \left( \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\downarrow\rangle \right) \left( \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \langle\uparrow| + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \langle\downarrow| \right) = \\ &= \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle \langle\uparrow| + \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\downarrow\rangle \langle\downarrow| + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) (|\uparrow\rangle \langle\downarrow| + |\downarrow\rangle \langle\uparrow|) \end{aligned} \quad (9.17)$$

Damit können wir den Zustand  $\mathbb{1}_A \hat{P}_{\uparrow_\vartheta B} |\tilde{\psi}\rangle$  nach Bob's Messung berechnen (nur unter der Voraussetzung, dass die Messung von Alice  $|\uparrow\rangle_A$  ergeben hat):

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \mathbb{1}_A \hat{P}_{\uparrow_\vartheta B} |\tilde{\psi}\rangle \stackrel{(9.16)}{=} \hat{P}_{\uparrow_\vartheta B} |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B \stackrel{(9.17)}{=} \\ &= \left[ \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_B \langle\uparrow|_B + \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\downarrow\rangle_B \langle\downarrow|_B \right] |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + \\ &\quad + \left[ \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) (|\uparrow\rangle_B \langle\downarrow|_B + |\downarrow\rangle_B \langle\uparrow|_B) \right] |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B = \\ &= \cos^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B \langle\uparrow|_A \langle\uparrow|_B + \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B \langle\downarrow|_A \langle\downarrow|_B \\ &\quad + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) (|\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B \langle\downarrow|_A \langle\downarrow|_B + |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B \langle\uparrow|_A \langle\uparrow|_B) \\ &= \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B \end{aligned} \quad (9.18)$$

Man sieht, dass auch Bob's Messung den Zustand zu  $|\Psi\rangle$  verändert. Wir können jetzt die Wahrscheinlichkeit  $P_2$ , dass Bob sein Teilchen im Zustand  $|\uparrow_\vartheta\rangle_B$  misst, vorausgesetzt, dass Alice zuvor an ihrem Teilchen  $|\uparrow\rangle_A$  gemessen hat, berechnen:

$$\begin{aligned} P_2 &= \langle\tilde{\psi}|\Psi\rangle \stackrel{(9.16,9.18)}{=} \\ &= \langle\uparrow|_A \langle\downarrow|_B \left( \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) |\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B \right) \\ &= \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \langle\uparrow|_A \langle\downarrow|_B |\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B + \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \langle\uparrow|_A \langle\uparrow|_B |\uparrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B = \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \end{aligned} \quad (9.19)$$

Die gemeinsame Wahrscheinlichkeit  $P(\uparrow; \uparrow_\vartheta)$  ist jetzt das Produkt aus  $P_1$  und  $P_2$ :

$$P(\uparrow; \uparrow_\vartheta) = P_1 P_2 \stackrel{(9.15,9.19)}{=} \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

Wie bereits Eingangs argumentiert, ist dies dieselbe Wahrscheinlichkeit  $P(\uparrow_{\vartheta 1}, \uparrow_{\vartheta 2})$ , dass Alice  $|\uparrow_{\vartheta 1}\rangle$  und Bob  $|\uparrow_{\vartheta 2}\rangle$  misst:

$$P(\uparrow_{\vartheta 1}, \uparrow_{\vartheta 2}) = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right) \quad (9.20)$$

Folgen wir weiterhin den Messorientierungen nach Tabelle 2, zeigt sich, dass:

- zur Bestimmung von  $N(A \wedge \bar{B})$  musste Alice in  $0^\circ$ -Richtung, und Bob in  $45^\circ$ -Richtung

messen. Daher ist in diesem Fall  $\Delta\vartheta = 45^\circ = \pi/4$ .

- zur Bestimmung von  $N(B \wedge \bar{C})$  musste Alice in  $45^\circ$ -Richtung, und Bob in  $90^\circ$ -Richtung messen. Daher gilt hier ebenfalls  $\Delta\vartheta = 45^\circ = \pi/4$ .
- zur Bestimmung von  $N(A \wedge \bar{C})$  musste Alice in  $0^\circ$ -Richtung, und Bob in  $90^\circ$ -Richtung messen. Hier ist  $\Delta\vartheta = 90^\circ = \pi/2$ .

Damit können wir die Bell'sche Ungleichung (9.13) mit dem quantenmechanisch vorhergesagten Messergebnis vergleichen:

$$\frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\pi/4}{2}\right) + \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\pi/4}{2}\right) \geq \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\pi/2}{2}\right) \implies 0.1464 \geq 0.25$$

Dies ist offensichtlich falsch! Damit ist die Quantentheorie eindeutig nicht mit der Idee von versteckten Variablen in Einklang zu bringen (zumindest nicht, wenn diese nur lokal wirken). Tatsächlich wurde diese Vorhersage der Quantentheorie erstmals 1972 von STUART FREEDMAN und JOHN CLAUSER, und danach von ALAIN ASPECT und vielen weiteren Experimentatoren in immer raffinierteren Experimenten bestätigt. Es scheint also tatsächlich so zu sein, dass Einstein hier ausnahmsweise irrte, und in der Quantenphysik auf eine gewisse Art erst die Messung (die „Beobachtung“) die Realität erzeugt: Vor der Messung hat das Teilchen von Alice keinen definierten Spin in irgendeine Richtung, und nach der Messung hat das Teilchen zwar einen definierten Spin entlang der Messrichtung, aber keinen definierten Spin in orthogonaler Richtung.

Obwohl durch die Messung an einem Teilchen in einem verschränkten Zustand somit auch das andere Teilchen kollabiert, kann dadurch keine Information zwischen den Teilchen übertragen werden. Insofern wird im Einklang mit der Relativitätstheorie keine Information mit Überlichtgeschwindigkeit übertragen.

### Vertiefung: Formale Herleitung der Bell'schen Ungleichungen

Wir definieren eine kontinuierliche, verborgene Variable  $\lambda$  (zuvor konnte  $\lambda$  nur drei Stellen einnehmen), welche mit einer geeigneten Verteilungsfunktion  $\rho(\lambda)$  die folgende Relation erfüllen soll:

$$\int d\lambda \rho(\lambda) = 1 \quad (9.21)$$

Wir definieren nun – mit Bezugnahme auf die versteckten Variable  $\lambda$  – die zu erwartende Korrelation bei verschiedener Messrichtungen  $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{n}$  (sowie  $\mathbf{p}$ ). Dabei ist die Korrelation der Messungen in beliebigen Richtungen  $E(\mathbf{m}, \mathbf{n})$  als das Produkt der Pauli-Matrizen  $\hat{\sigma}_1(\mathbf{n})$  und  $\hat{\sigma}_2(\mathbf{m})$  (beziehungsweise Spin-Operatoren) zu verstehen:

$$E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = \int d\lambda \rho(\lambda) \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \hat{\sigma}_2(\mathbf{n}) \rangle_\lambda$$

Wegen der nach EPR angenommenen *Lokalität* soll zudem gelten, dass die Spin-Messungen voneinander unabhängig sind und (nach der Erzeugung) keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen stattfindet:

$$\langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \hat{\sigma}_2(\mathbf{n}) \rangle_\lambda = \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_2(\mathbf{n}) \rangle_\lambda$$

Nach der Annahme von *Realität* folgt, dass die Messung des Spins die observable Größe  $\langle \hat{\sigma}_i \rangle(\mathbf{n}) \pm 1$  liefert – und zwar für jede Messrichtung  $\mathbf{n}$  (durch die Verwendung der Pauli-Matrizen entfällt hier der übliche Faktor  $\hbar/2$ ). Die Spins beider Teilchen sind aufgrund unserer Problemstellung immer gegengleich ausgerichtet; es folgt durch  $E(\mathbf{m}, \mathbf{m}) = -1$ :

$$\langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda = -\langle \hat{\sigma}_2(\mathbf{m}) \rangle_\lambda$$

Wir können dies nun zusammenfassen für die erwartete Korrelation der beiden Messungen:

$$E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = - \int d\lambda \rho(\lambda) \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \quad (9.22)$$

Berechnen wir die Differenz zweier erwarteter Korrelation, wobei nun  $\mathbf{n}$  auf  $\mathbf{p}$  verschoben wird, können wir weiterführend mit  $\langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda^2 = (\pm 1)^2 = 1$  schreiben:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) - E(\mathbf{m}, \mathbf{p}) &= \int d\lambda \rho(\lambda) (\langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{p}) \rangle_\lambda - \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda) = \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) \left( \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda^2 \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{p}) \rangle_\lambda - \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \right) = \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \left( \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{p}) \rangle_\lambda - 1 \right) \end{aligned}$$

Wir sind allerdings nur an der absoluten Differenz der Korrelationen interessiert sind; da das Produkt zweier Erwartungswerte  $|\langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda| \leq 1$  sein muss (maximal erhalten wir jeweils  $\pm 1$  als Erwartungswert) können wir die folgende Abschätzung durchführen:

$$\begin{aligned} |E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) - E(\mathbf{m}, \mathbf{p})| &\leq \int d\lambda \rho(\lambda) (1 - \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{p}) \rangle_\lambda) = \\ &= \int d\lambda \rho(\lambda) - \int d\lambda \rho(\lambda) \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{n}) \rangle_\lambda \langle \hat{\sigma}_1(\mathbf{p}) \rangle_\lambda \stackrel{(9.22)}{=} 1 + E(\mathbf{n}, \mathbf{p}) \end{aligned}$$

Einfaches Umformen führt uns somit auf die *Bell'sche Ungleichung*, welche für eine lokal-realistische Theorie mit verborgenen Variablen erfüllt sein muss:

$$1 + E(\mathbf{n}, \mathbf{p}) - |E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) - E(\mathbf{m}, \mathbf{p})| \geq 0 \quad (9.23)$$

**Korrelation zwischen zwei Operatoren** Für den Erwartungswert der Korrelation zwischen den Spin-Operatoren  $\hat{\sigma}_1(\mathbf{m})$  und  $\hat{\sigma}_2(\mathbf{n})$  finden wir den folgenden Ausdruck:

$$E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) = \langle \psi | \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \hat{\sigma}_2(\mathbf{n}) | \psi \rangle = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{n} = -\cos(\Delta\varphi) \quad (9.24)$$

Das dies erfüllt ist, zeigen wir explizit anhand des Zustandes  $|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  aus (9.11) und den Pauli-Matrizen für beliebige Messrichtungen nach (7.54). Die Auswertung erfolgt in der Matrixdarstellung von  $\hat{\sigma}_i$ , daher ist beispielsweise  $\langle \uparrow | \hat{\sigma} | \uparrow \rangle_1 = \cos(\vartheta_1)$ :

$$\begin{aligned} E(\mathbf{m}, \mathbf{n}) &= \langle \psi | \hat{\sigma}_1(\mathbf{m}) \hat{\sigma}_2(\mathbf{n}) | \psi \rangle \stackrel{(9.11)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (\langle \uparrow\downarrow | - \langle \downarrow\uparrow |) \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = \text{z.B. } \langle \uparrow | \hat{\sigma} | \uparrow \rangle_1 = \langle \uparrow | \hat{\sigma} | \uparrow \rangle_2 \\ &= \langle \uparrow | \hat{\sigma} | \uparrow \rangle_1 \langle \downarrow | \hat{\sigma} | \downarrow \rangle_2 - \langle \uparrow | \hat{\sigma} | \downarrow \rangle_1 \langle \downarrow | \hat{\sigma} | \uparrow \rangle_2 = \\ &= \cos(\varphi_1)(-\cos(\varphi_2)) - \sin(\varphi_1)\sin(\varphi_2) = -\cos(\varphi_1 - \varphi_2) = -\cos(\Delta\vartheta) \end{aligned}$$

Setzen wir nun explizit  $E(\mathbf{m}, \mathbf{n})$  aus (9.24) in die Bell'sche Ungleichung (9.23) ein, folgt:

$$1 - \mathbf{n} \cdot \mathbf{p} - |\mathbf{m} \cdot \mathbf{p} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{n}| \geq 0$$

Wir verstehen  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{p}$  als Richtungsvektoren, wobei  $\phi_1$  der Winkel zwischen  $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{n}$  sowie  $\phi_2$  der Winkel zwischen  $\mathbf{m}$  und  $\mathbf{p}$  ist. Für die Bell'sche Ungleichung folgt demnach:

$$1 - \cos(\phi_2 - \phi_1) - |\cos(\phi_2) - \cos(\phi_1)| \geq 0 \quad (9.25)$$

Diese Ungleichung ist *nicht* für alle Winkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  erfüllt und verletzt somit (9.23)!

## 9.5 Technologische Anwendungen

Im folgenden Abschnitt sollen einige technologische Anwendungen wie beispielsweise Zufallsgeneratoren, Quantencomputer sowie Quantenverschlüsselung diskutiert werden.

### 9.5.1 Zufallszahlengeneratoren

Bei Computern ist die Erzeugung von Zufallszahlen eine große Herausforderung. Zumeist werden mittels Algorithmen nur sogenannte Pseudozufallszahlen, erzeugt. Die Zahlenfolgen, die durch solche Algorithmen generiert werden, scheinen zwar zufällig zu sein, sind es jedoch nicht wirklich, da sie durch einen deterministischen Algorithmus erzeugt werden. Wird ein bestimmter Zufallszahlenalgorithmus beispielsweise jedesmal mit demselben Startwert („Seed“) initialisiert, dann ergibt sich auch jedesmal dieselbe Folge an Pseudozufallszahlen.

Durch die Quantentheorie ist es uns nun aber möglich, basierend auf der Superposition eines Zwei-Zustand-Systems, tatsächlich Folgen echter Zufallszahlen zu erzeugen. Betrachten wir hierzu Abbildung 48. Eine Quelle emittiert Teilchen, welche in  $z$ -Richtung polarisiert wurden und sich im Zustand  $|\uparrow\rangle$  befinden. Diese derart präparierten Elektronen bewegen sich anschließend durch einen Stern-Gerlach-Apparat, dessen Magnetfeld um  $\Delta\vartheta = \pi/2$  relativ zur präparierten Polarisationsrichtung verdreht ist. Der Stern-Gerlach-Apparat ist damit *de facto* ein Messgerät, dass den Spin in  $x$ -Richtung misst. Das führt dazu, dass sich die in  $z$ -Richtung präparierten Elektronen aus Sicht der Messbasis des Stern-Gerlach-Apparates in einer Superposition der Zustände  $|\uparrow_x\rangle$  und  $|\downarrow_x\rangle$  befinden:

$$|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_x\rangle + |\downarrow_x\rangle)$$

Der Apparat lässt ausschließlich die Transmission des  $|\uparrow_x\rangle$ -Zustandes zu; und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit von  $P(\uparrow, \uparrow_x) = 0.5$ . Mit gleicher Wahrscheinlichkeit passiert das Elektron somit den Stern-Gerlach-Apparat nicht! Ordnen wir nun der Transmission des Elektrons den Wert  $|\uparrow_x\rangle = |0\rangle$  und dem gegenteiligen Zustand  $|\downarrow_x\rangle = |1\rangle$  zu, generieren wir mit einer gleichverteilten Wahrscheinlichkeit jeweils  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$ . Der Zufall ist hier inhärent – wir können nicht vorhersagen, ob der initiale Zustand  $|\uparrow\rangle$  in  $|0\rangle$  oder  $|1\rangle$  kollabieren wird. Dadurch lässt sich eine absolut zufällige Folge von Nullen und Einsen erzeugen, die sich von einem Computerprogramm als perfekte Zufallszahlenfolge interpretieren lässt.

### 9.5.2 Quantencomputer

Während ein klassischer Computer mit den klassischen Bits 0 und 1 arbeitet, verwendet ein Quantencomputer *Qubits* (oder *Q-Bits*); sprich, ein System mit zwei distinkten Quantenzuständen  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$ . Bis auf die Notation scheint das auf den ersten Blick kein großer Unterschied zu sein. Jedoch sind die quantenmechanischen Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  in der Lage, eine Superposition zu bilden:

$$|\psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$$

Zudem können wir, abhängig von unserem Computersystem, Zustände verschränken. Analog zum klassischen Computer sollen beliebige Zahlen binär dargestellt werden. In Tabelle 3 wird die Codierung der Zahlen 0 bis 7 mittels drei klassischer Bits und drei verschränkter Qubits dargestellt.

Natürlich können wir auch die verschränkten Zustände in Superposition bringen (wobei dies leider in der Praxis mit dem Grad der Verschränkung zunehmend schwieriger wird). Für  $n$ -verschränkte Zustände finden wir:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= a_0 |00\dots 0\rangle + a_1 |00\dots 1\rangle + \dots + a_{2^n-1} |11\dots 1\rangle = \\ &= a_0 |0\rangle + a_1 |1\rangle + \dots + a_{2^n-1} |2^n - 1\rangle \end{aligned} \quad (9.26)$$



	klass.	verschränkte Zustände
0	000	$ 0\rangle \otimes  0\rangle \otimes  0\rangle =  000\rangle \equiv  0\rangle$
1	001	$ 0\rangle \otimes  0\rangle \otimes  1\rangle =  001\rangle \equiv  1\rangle$
2	010	$ 0\rangle \otimes  1\rangle \otimes  0\rangle =  010\rangle \equiv  2\rangle$
3	011	$ 0\rangle \otimes  1\rangle \otimes  1\rangle =  011\rangle \equiv  3\rangle$
4	100	$ 1\rangle \otimes  0\rangle \otimes  0\rangle =  100\rangle \equiv  4\rangle$
5	101	$ 1\rangle \otimes  0\rangle \otimes  1\rangle =  101\rangle \equiv  5\rangle$
6	110	$ 1\rangle \otimes  1\rangle \otimes  0\rangle =  110\rangle \equiv  6\rangle$
7	111	$ 1\rangle \otimes  1\rangle \otimes  1\rangle =  111\rangle \equiv  7\rangle$

**Tabelle 3:** Beispiel für die binäre Darstellung von Zahlen mit 3 klassischen Bits beziehungsweise drei verschränkten Qubits.

Ein einzelner Zustand enthält also die Information von  $2^n - 1$  komplexen Zahlen in Form der Entwicklungskoeffizienten. Im Falle von  $n = 3$  Qubits, wie in Tabelle 3, sind dies zwar nur 7 Koeffizienten, bei  $n = 100$  Qubits wären es jedoch bereits  $10^{30}$  Koeffizienten! Führen wir nun eine Rechenoperation durch, das heißt, lassen wir einen Operator auf  $|\psi\rangle$  wirken, folgt durch die Linearität der Quantenmechanik:

$$\hat{U}|\psi\rangle = a_0\hat{U}|0\rangle + a_1\hat{U}|1\rangle + \dots + a_{2^n-1}\hat{U}|2^n-1\rangle \quad (9.27)$$

Die Wirkung von  $\hat{U}$  auf den Superpositionszustand entspricht also der *parallelen* Wirkung auf die Basiszustände; wir führen also  $2^n - 1$  Kalkulationen gleichzeitig durch! Eine Operation zerstört die Superposition auch nicht und ist zudem umkehrbar – erst wenn wir den Zustand messen kollabiert die Superposition in einen einzelnen Basiszustand  $|i\rangle$ . Um sich die Wirkung eines beliebigen  $\hat{U}$  im einfachen Fall der Superposition von zwei Zuständen etwas besser vorzustellen, kann man auf die Bloch-Kugel zurückgreifen. Wir haben in Abbildung 40 gezeigt, dass eine Superposition von  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  (beziehungsweise  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ ) als Vektor im Rahmen dieses Raumes dargestellt werden kann. Wirkt nun  $\hat{U}$  auf  $|\psi\rangle$  kommt es zu einer Rotation von  $|\psi\rangle$  und zu einer Veränderung der Entwicklungskoeffizienten. Bei einer Superposition von mehr als zwei Basiszuständen ist das anschauliche Konzept der Blochkugel jedoch leider nicht mehr anschaulich anwendbar.

### 9.5.3 „No-cloning“-Theorem

#### Motivation: Klonen von Quantenzustände

Wie wir bereits wissen, zerstört die Messung eines allgemeinen Quantenzustandes jenen Zustand. Wenn wir beispielsweise beim Zustand  $|\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle - \beta|\downarrow\rangle$  mittels  $\hat{S}_z$  den Spin in  $z$ -Richtung messen, dann wird man als Ergebnis der einzelnen Messung entweder  $|\uparrow\rangle$  oder  $|\downarrow\rangle$  bekommen, und zwar mit den Wahrscheinlichkeiten  $|\alpha|^2$  und  $|\beta|^2$ . Nach der Messung ist der ursprüngliche Zustand aber unwiderruflich zerstört und je nach (zufälligem) Messergebnis in den Zustand  $|\psi'\rangle = |\uparrow\rangle$  oder  $|\psi'\rangle = |\downarrow\rangle$  übergegangen. Mehrfache Messungen sind daher nicht möglich, und es gibt keinen Weg, mit dieser einer einzelnen Messung die Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  herauszufinden.

Aber vielleicht gibt es ja einen unitären Klon-Operator  $\hat{U}_K$ , der irgendwie in der Lage ist, den (Source-)Zustand  $|\psi_S\rangle$  auf einen anderen (Target-)Zustand  $|\psi_T\rangle$  zu übertragen, ohne den (Source-)Zustand zu verändern? In diesem Abschnitt untersuchen wir, warum dies nicht möglich ist, warum ein solcher Klon-Operator grundlegende Gesetze der Quantenphysik verletzt sowie nebenher auch überlichtschnelle Kommunikation erlauben würde.

Ist es nun also möglich, einen allgemeinen, beliebigen (Source-)Zustand  $|\psi_S\rangle \in \mathcal{H}_S$  durch eine unitäre Operation  $\hat{U}_K$  auf einen (Target-)Zustand  $|0_T\rangle \in \mathcal{H}_T$  zu kopieren; oder anders gefragt: Ist es möglich, einen Quantenzustand zu klonen? Zur Beantwortung dieser Frage definieren wir zunächst einen solchen (hypothetischen) Klon-Operator über die folgende Relation:

$$\hat{U}_K(|\psi_S\rangle \otimes |0_T\rangle) = |\psi_S\rangle \otimes |\psi_T\rangle \quad (9.28)$$

$\hat{U}_K$  bewirkt, dass der Zustand des (Source-)Systems  $\mathcal{H}_S$  nun auch im (Target-)System  $\mathcal{H}_T$  hergestellt wird. Dabei soll der Klon-Operator in der Lage sein,  $|0_T\rangle$  mit jedem beliebigen Zustand zu überschreiben. Wir betrachten daher zwei beliebige, unterschiedliche Zustände  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned} \hat{U}_K(|\phi_S\rangle |0_T\rangle) &= |\phi_S\rangle |\phi_T\rangle \\ \hat{U}_K(|\psi_S\rangle |0_T\rangle) &= |\psi_S\rangle |\psi_T\rangle \end{aligned} \quad (9.29)$$

Um festzustellen, ob der angenommene Klon-Operator  $\hat{U}_K$  wirklich jeden beliebigen Zustand klonen kann, betrachten wir den Ausdruck  $\langle\phi|\psi\rangle$ . Wir nehmen zudem an, dass  $|0\rangle$  normiert ist und daher  $\langle 0|0\rangle = 1$  folgt. Unter Ausnützung der Unitarität von  $\hat{U}_K$  gilt:

$$\begin{aligned} \langle\phi|\psi\rangle &= \langle\phi_S|\psi_S\rangle \langle 0_T|0_T\rangle = \langle\phi_S|\langle 0_T|\psi_S\rangle |0_T\rangle = \langle\phi_S|\langle 0_T|\hat{U}_K^\dagger \hat{U}_K|\psi_S\rangle |0_T\rangle \stackrel{(9.29)}{=} \\ &= \langle\phi_S|\langle\phi_T|\psi_S\rangle |\psi_T\rangle = \langle\phi_S|\psi_T\rangle \langle\phi_T|\psi_S\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^2 \end{aligned}$$

Wir haben also gefunden, dass der Klon-Operator nur unter folgender Bedingung sowohl für den Zustand  $|\phi\rangle$ , als auch für den Zustand  $|\psi\rangle$  funktioniert:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^2$$

Das heißt aber, dass  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$  keine beliebigen, voneinander unabhängigen Zustände sind: Betrachten wir zunächst den Fall, dass  $\langle\phi|\psi\rangle = 1$  ist. Dann muss  $|\phi\rangle = e^{i\varphi}|\psi\rangle$  sein. Da die globale Phase keine Rolle spielt, heißt das in anderen Worten, dass die Zustände  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$  identisch sind. Falls andererseits  $\langle\phi|\psi\rangle = 0$  ist, dann steht der Zustand  $|\phi\rangle$  orthonormal auf  $|\psi\rangle$ .

Wir haben also gezeigt: Wenn es einen Klon-Operator  $\hat{U}_K$  gibt, der bei einem beliebigen Zustand  $|\phi\rangle$  funktioniert, dann funktioniert er (trivialerweise) bei identischen, und ansonsten nur bei orthogonalen Zuständen. Er funktioniert aber bei keinen anderen Zuständen. Damit ist klar, dass es einen Klon-Operator für beliebige Zustände nicht geben kann.

### Beispiel: Klonen eines allgemeinen Qubits

Gehen wir von einem allgemeinen Qubit aus, welches durch die Superposition der Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  mit den komplexen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  dargestellt wird als:

$$|\psi_S\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle \quad (9.30)$$

Wir lassen den Klon-Operator  $\hat{U}_K$  auf  $|\psi_S\rangle |0_T\rangle$  wirken, um den Zustand  $|\psi_S\rangle$  auf  $|0_T\rangle$  zu übertragen. Es folgt nach (9.29):

$$\begin{aligned} \hat{U}_K(|\psi_S\rangle |0_T\rangle) &= |\psi_S\rangle |\psi_T\rangle \stackrel{(9.30)}{=} \\ &= (\alpha |0_S\rangle + \beta |1_S\rangle)(\alpha |0_T\rangle + \beta |1_T\rangle) = \\ &= \alpha^2 |0_S\rangle |0_T\rangle + \alpha\beta |0_S\rangle |1_T\rangle + \beta\alpha |1_S\rangle |0_T\rangle + \beta^2 |1_S\rangle |1_T\rangle \equiv \\ &\equiv \alpha^2 |00\rangle + \alpha\beta |01\rangle + \beta\alpha |10\rangle + \beta^2 |11\rangle \end{aligned} \quad (9.31)$$

Aufgrund der Linearität der Superposition können wir aber auch schreiben:

$$\begin{aligned}\hat{U}_K(|\psi_S\rangle|0_T\rangle) &= \hat{U}_K[(\alpha|0_S\rangle + \beta|1_S\rangle)|0_T\rangle] = \\ &= \alpha\hat{U}_K|0_S\rangle|0_T\rangle + \beta\hat{U}_K|1_S\rangle|0_T\rangle \stackrel{(9.29)}{=} \\ &= \alpha|0_S\rangle|0_T\rangle + \beta|1_S\rangle|1_T\rangle \equiv \alpha|00\rangle + \beta|11\rangle\end{aligned}\quad (9.32)$$

Vergleichen wir (9.31) mit (9.32), dann erkennen wir, dass  $\alpha^2 = \alpha$ ,  $\beta^2 = \beta$  sowie  $\alpha\beta = \beta\alpha = 0$  sein müssen. Das ist allerdings nur dann erfüllt, wenn  $\alpha = 1$  und  $\beta = 0$  (oder umgekehrt) gilt. Damit ist offensichtlich, dass der Klon-Operator  $\hat{U}_K$  nur die Basis-Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  kopieren kann, aber nicht allgemeine Superpositionen wie in (9.30).

Dass ein Klon-Operator nicht existieren kann, scheint auf den ersten Blick für gewissen Anwendungen sehr bedauerlich. Beispielsweise ist es ein immanentes Problem des Quantencomputers, dass es nicht möglich ist, einen beliebigen Quantenzustand, der aus einer Superposition von vielen Q-Bits besteht, einfach zu kopieren. Wenn man sich aber die Konsequenzen eines potentiellen Klon-Operators genauer überlegt, dann erkennt man, dass sie sowohl die Grundlagen der Quantenphysik selber, als auch der speziellen Relativitätstheorie außer Kraft setzen würden.

**Überlichtschnelle Kommunikation mit dem Klon-Operator** Gäbe es einen Klon-Operator, könnte man das folgende, überlichtschnelle Kommunikationsprotokoll anwenden: Alice und Bob möchten überlichtschnell miteinander in Binärcode kommunizieren. Genau in der Mitte zwischen Ihnen ist eine Teilchenquelle, die einen stetigen Strom an verschränkten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen in entgegengesetzte Richtungen aussendet, und zwar so, dass Alice immer dann ein Teilchen empfängt, wenn das korrespondierende, damit verschränkte Teilchen bei Bob ankommt. Die verschränkten Teilchen haben folgenden Zustand:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_A|\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A|\uparrow\rangle_B) \quad (9.33)$$

Das heißt, wenn Alice in der  $z$ -Basis misst, dann gibt es eine 50%-Wahrscheinlichkeit, dass sie ihr Teilchen in einem Zustand  $|\uparrow\rangle_A$  findet, aber auch eine 50%-Wahrscheinlichkeit, dass sie den Zustand  $|\downarrow\rangle_A$  bestimmt. Wegen der Verschränkung können wir sicher sein: Immer wenn Alice  $|\uparrow\rangle_A$  gemessen hat, dann wird Bob  $|\downarrow\rangle_B$  messen, und umgekehrt.

Ein wesentlicher Punkt in unserer Argumentation ist die Verwendung von zwei orthogonalen Messbasen. Die eine Messbasis sei einfach der Spin in  $z$ -Richtung  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ , während die andere Messbasis der Spin in  $x$ -Richtung  $\{|\uparrow_x\rangle, |\downarrow_x\rangle\} \equiv \{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$  ist. Wir wissen bereits von (7.55), wie wir  $|\rightarrow\rangle$  und  $|\leftarrow\rangle$  in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  ausdrücken können:

$$|\rightarrow\rangle \equiv |\uparrow_x\rangle \stackrel{(7.55)}{=} \cos(\pi/4)|\uparrow\rangle + \sin(\pi/4)|\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \quad (9.34)$$

$$|\leftarrow\rangle \equiv |\downarrow_x\rangle \stackrel{(7.55)}{=} \sin(\pi/4)|\uparrow\rangle - \cos(\pi/4)|\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \quad (9.35)$$

Wenn wir (9.34) und (9.35) addieren, beziehungsweise (9.35) von (9.34) subtrahieren, erhalten wir umgekehrt  $|\uparrow\rangle$  sowie  $|\downarrow\rangle$  in der Basis  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$ :

$$|\rightarrow\rangle + |\leftarrow\rangle = \sqrt{2}|\uparrow\rangle \implies |\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle + |\leftarrow\rangle) \quad (9.36)$$

$$|\rightarrow\rangle - |\leftarrow\rangle = \sqrt{2}|\downarrow\rangle \implies |\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\rightarrow\rangle - |\leftarrow\rangle) \quad (9.37)$$

Wir können somit mithilfe von (9.36) und (9.37) den verschränkten Zustand  $|\psi\rangle$  aus (9.33) in der Basis  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$  angeben und zeigen, dass dieser auch in der neuen Basis eine äquivalente

Form behält. Es folgt daher:

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) \stackrel{(9.36, 9.37)}{=} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{2} (|\rightarrow\rangle_A + |\leftarrow\rangle_A) (|\rightarrow\rangle_B - |\leftarrow\rangle_B) - \frac{1}{2} (|\rightarrow\rangle_A - |\leftarrow\rangle_A) (|\rightarrow\rangle_B + |\leftarrow\rangle_B) \right] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{2} (|\rightarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\leftarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B + |\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} (|\rightarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\leftarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B - |\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B + |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) \right] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{2} (|\rightarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\leftarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B + |\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (-|\rightarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B + |\leftarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B + |\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) \right] = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) \tag{9.38}
\end{aligned}$$

Wir erkennen somit: Wenn Alice ihr Teilchen in der Basis  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$  misst, wird sie ebenfalls mit 50% Wahrscheinlichkeit den Zustand  $|\rightarrow\rangle_A$  feststellen und kann sicher sein, dass das (entfernte) Teilchen bei Bob ebenfalls instantan im antikorrelierten Zustand  $|\leftarrow\rangle_B$  ist. Mit 50% Wahrscheinlichkeit misst Alice hingegen den Zustand  $|\rightarrow\rangle_A$ , und weiß dann aber, dass sich das Teilchen bei Bob ebenso sofort im Zustand  $|\leftarrow\rangle_B$  befindet.

Damit ist alles vorbereitet für das überlichtschnelle Kommunikationsprotokoll: Immer wenn Alice eine 0 senden will, misst sie ihr Teilchen in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ . Ihr Teilchen ist dann entweder im Zustand  $|\uparrow\rangle_A$  oder  $|\downarrow\rangle_A$ . Das verschränkte Teilchen bei Bob ist entsprechend im gegengleichen Zustand  $|\downarrow\rangle_B$  oder  $|\uparrow\rangle_B$ , wie man an (9.33) sehen kann. Wenn Bob an seinem Teilchen in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  nur *eine* Messung durchführen kann, dann nützt ihm das nichts, denn er wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% den einen oder den anderen Zustand messen. Aber wenn Bob einen Klon-Operator hätte, dann könnte er den Zustand seines Teilchens vervielfachen, und sehr viele Messungen durchführen. Er würde dann (bei einer Messung in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ ) feststellen, dass die Messung an allen geklonten Teilchen stets einheitlich  $|\downarrow\rangle_B$  oder einheitlich  $|\uparrow\rangle_B$  ergibt. Daraus könnte er schließen, dass Alice eine 0 codiert hat; instantan, selbst wenn sie viele Millionen Kilometer entfernt sein sollte.

Will Alice hingegen eine 1 codieren, dann nimmt sie die Messung an ihrem Teilchen in der Basis  $\{|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle\}$  vor. Ihr Teilchen ist dann entweder im Zustand  $|\rightarrow\rangle_A$  oder  $|\leftarrow\rangle_A$ . Das verschränkte Teilchen bei Bob ist dann im gegengleichen Zustand  $|\leftarrow\rangle_B$  oder  $|\rightarrow\rangle_B$ , wie man an (9.38) sehen kann. Nehmen wir an, dass Bob an seinem Teilchen weiterhin in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  Messungen durchführt. Wenn sein Teilchen im Zustand  $|\rightarrow\rangle_B$  ist, hat er aufgrund (9.34) eine 50-50-Wahrscheinlichkeit,  $|\uparrow\rangle$  oder  $|\downarrow\rangle$  zu messen. Das gilt genauso, wenn sein Teilchen im Zustand  $|\leftarrow\rangle_B$  ist. Kann er nur eine Messung durchführen, ist er nicht in der Lage, diese Wahrscheinlichkeit zu ermitteln. Aber mit Hilfe des Klon-Operators könnte er wiederum diese Messung an den geklonten Teilchen beliebig oft wiederholen! Dann würde er merken, dass die Messung zur Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  an den geklonten Zuständen völlig zufällige Ergebnisse liefert, und könnte daraus schließen, dass Alice eine 1 codiert hat.

### 9.5.4 Quantenkryptographie

#### Motivation: Schlüsselübergabe in der Kryptographie.

Wenn zwei Kommunikationspartner (wie üblich Alice und Bob) mit Hilfe eines Verschlüsselungsalgorithmus im Geheimen kommunizieren wollen, müssen sie sich vorher auf einen Schlüssel einigen und diesen auch untereinander austauschen. Egal wie gut der eigentliche Verschlüsselungsalgorithmus ist: Es besteht immer die Gefahr, dass eine unbefugte dritte Person Eve (nach „Eavesdropper“) diesen Schlüssel abfängt oder über einen anderen Weg erfährt. Damit ist jede, auch sonst noch so gute, Verschlüsselungsstrategie gefährdet.

Dies ist ein scheinbar unlösbares Problem in der Kryptographie. Woher sollen Alice und Bob wissen, dass ihr Schlüssel auch tatsächlich geheim geblieben ist? Es stellt sich heraus, dass die Quantenphysik eine elegante Lösung für dieses Problem bietet.

Wir wollen im Folgenden eine bestimmte Form der „quantum key distribution“, nämlich das Bennett-Brassard-Protokoll (BB84), diskutieren. Gehen wir vom Fall aus, dass Alice eine geheime Nachricht an Bob schicken will. Dabei soll eine Verschlüsselung verwendet werden, deren Schlüssel sowohl Alice als auch Bob bekannt sein muss. Um sich auf einen Schlüssel festzulegen, könnte Alice beispielsweise einen Strom von jeweils zwei verschränkte Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen erzeugen, die sich (wie schon im vorigen Kapitel beschrieben) in folgendem Zustand befinden:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_A |\downarrow\rangle_B - |\downarrow\rangle_A |\uparrow\rangle_B) \quad (9.39)$$

Alice könnte dann Spin-Messungen an „ihrem“ Teilchen in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  vornehmen, und die anderen, verschränkten Teilchen an Bob senden, der in derselben Basis misst. Es gibt eine 50%-Wahrscheinlichkeit, dass Alice den Zustand  $|\uparrow\rangle_A$  feststellt. Sie notiert dann vereinbarungsgemäß eine 1. Das verschränkte Teilchen bei Bob ist dann automatisch im Zustand  $|\downarrow\rangle_B$ ; für Bob bedeutet  $|\downarrow\rangle_B$  also 1. Umgekehrt, wenn Alice den Zustand  $|\downarrow\rangle_A$  feststellt, wird Bob  $|\uparrow\rangle_B$  messen, und beide können eine 0 notieren. Damit können Alice und Bob einen beliebig lange, identische Zufallsfolge von Nullen und Einsen generieren, die ihren gemeinsamen Schlüssel darstellt.

Der so ausgetauschte Schlüssel ist aber keineswegs sicher gegen potentiell Abhören, da Eve den Kommunikationskanal beobachten und am Teilchen, das Alice an Bob schickt, ebenfalls eine Spin-Messung in der  $z$ -Basis durchführen könnte. Sie ist dadurch ebenso in der Lage, den Schlüssel zu erhalten. Die Messung von Eve ändert dabei den Zustand des Teilchens nicht, da sie in der selben Basis wie Alice und Bob misst. Bob kann also nicht merken, dass der Schlüssel „abgefangen“ wurde.

Dieses Problem kann aber auf elegante Art behoben werden: Alice entscheidet sich bei jeder Messung zufällig, ob sie den Spin-Zustand in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  oder in einer dazu orthonormalen Richtung  $\{|\leftarrow\rangle, |\rightarrow\rangle\}$  misst. Für  $|\rightarrow\rangle \equiv |\uparrow_x\rangle$  und  $|\leftarrow\rangle \equiv |\downarrow_x\rangle$  haben wir im vorigen Abschnitt in (9.38) bereits hergeleitet, dass sich der verschränkte Zustand  $|\psi\rangle$  auch wie folgt anschreiben lässt:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\leftarrow\rangle_A |\rightarrow\rangle_B - |\rightarrow\rangle_A |\leftarrow\rangle_B) \quad (9.40)$$

Das heißt, wenn Alice zufällig den Zustand  $|\rightarrow\rangle_A$  feststellt, wird Bob den Zustand  $|\leftarrow\rangle_B$  finden (vorausgesetzt, sie messen beide in der Basis  $\{|\leftarrow\rangle, |\rightarrow\rangle\}$ ), und beide können eine 1 notieren. Im umgekehrten Fall schreiben beide eine 0.

Der springende Punkt ist nun, dass Alice Bob nicht mitteilt, ob sie in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  oder  $\{|\leftarrow\rangle, |\rightarrow\rangle\}$  gemessen hat. Bob muss daher bei jeder Messung selbst (zufällig) entscheiden, in welcher dieser beiden Basen er Messungen vornimmt. In den Fällen, in denen Alice und Bob

zufälligerweise in der gleichen Basis gemessen haben, werden beide dasselbe Zufallsbit notiert haben. In allen Fällen, wo sie in unterschiedlichen Basen gemessen haben, sind die Messergebnisse (und somit die notierten Bits) jedoch völlig unkorreliert.

Am Ende der Teilchenübertragung teilt Alice Bob mit, in welchen Basen sie ihre Spin-Zustände jeweils gemessen hat. Bob kann somit alle Messungen verwerfen, in welchen er in einer anderen Basis als Alice gemessen hat, wodurch sich am Schluss ein gemeinsamer Zufallsschlüssel ergibt!

Alice	Basis	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	Messung	1	0	0	1	1	0	1	1	1	0	0	1
Bob	Basis	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\leftrightarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	Messung	1	1	0	1	1	1	0	1	0	0	0	1
Schlüssel		1	-	0	1	-	-	-	-	0	0	-	1

**Tabelle 4:** Alice und Bob messen den Spin eines Teilchens in zwei (orthogonalen) Basen; der Schlüssel entspricht nur den gemessenen Zuständen, welche in den gleichen Basen gemessen wurden (grün hinterlegt). Lauscht jedoch Eve, kann es sein, dass sie in einer unterschiedlichen Basis misst und somit den Zustand verändert (rot hinterlegt). Das äußert sich bei einem Vergleich eines Teils der Bitfolge von Alice und Bob: Trotz gleicher Messbasis haben sie eine unterschiedliche Ziffer notiert!

Was passiert nun aber, wenn Eve mithören will? Sie hat nun das gleiche Problem wie Bob, da auch sie nicht weiß, in welcher Basis Alice ihre Teilchenspins misst. Daher muss auch Eve zufällig bei jeder Einzelmessung eine Basis wählen. Entscheidet sie sich dabei für die falsche Basis, während Alice und Bob beide in der gleichen Basis messen, ändert sie durch die Messung den Zustand des Teilchens. Alice und Bob sollten eigentlich den gegenteiligen Spin ihres Teilchens messen, mit einer 50%-igen Wahrscheinlichkeit misst Bob durch den Eingriff von Eve nun allerdings den gleichen Zustand von Alice. Das ist eine Konsequenz des „no-cloning“-Theorems aus (9.29), welches verbietet, einen Zustand zu kopieren.

Um zu überprüfen, ob jemand den Schlüsselaustausch beobachtet hat (also durch eine Messung den Zustand der Teilchen verändert hat) vergleichen Alice und Bob eine kleine Teilsequenz ihrer Bitfolge. Kommt es zu einer Abweichung (wir erinnern uns, dass Bob nur die Messungen behält, welche in der gleichen Basis wie der von Alice stattgefunden haben), wissen beide, dass sie belauscht wurden, und werden den Schlüssel nicht mehr verwenden.



## 10 Anhang

In den folgenden Abschnitten wird genauer auf Aspekte eingegangen, welche im Rahmen des Skriptums nicht näher diskutiert wurden. Neben dem Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik soll hier vor allem der mathematische Hintergrund der, in den vorhergegangenen Kapiteln, aufgetretenen Differentialgleichungen untersucht werden. Im Speziellen handelt es sich hier um die Hermite'sche, die Legendre'sche und die Laguerre'sche Differentialgleichungen beziehungsweise die verwendeten Rodrigues-Lösungsformeln.

### 10.1 Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik

Es soll von einem Satz verallgemeinerter Koordinate mit  $N$  unabhängigen Freiheitsgraden ausgegangen werden:

$$\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N) \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N) \quad (10.1)$$

$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  als die Hamiltonfunktion soll funktional von diesen verallgemeinerten Koordinaten abhängen. Die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen bestehen aus  $2N$  Differentialgleichungen für  $2N$  unbekannte Funktionen  $\mathbf{q}(t)$  und  $\mathbf{p}(t)$  und werden bestimmt durch:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad \text{mit} \quad k = 1, \dots, N \quad (10.2)$$

Führt man nun eine Transformation des Phasenraums auf sich selbst durch, gilt  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rightarrow (\mathbf{q}', \mathbf{p}')$  beziehungsweise  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \rightarrow \tilde{H}(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t)$ . Man spricht von einer kanonischen Transformationen, wenn die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen invariant unter einer solchen Transformation bleiben.

$$\dot{q}'_k = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial p'_k} \quad \text{und} \quad \dot{p}'_k = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q'_k}$$

Die transformierte Hamiltonfunktion  $\tilde{H}$  kann sich von der ursprünglichen Hamiltonfunktion  $H$  um die Zeitableitung einer generierenden Funktion  $S = S(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t)$  unterscheiden, da diese bei Variation der Wirkung wegfällt:

$$\tilde{H}(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial S}{\partial t} \quad (10.3)$$

$S$  als Funktion der ursprünglichen Ortskoordinate und der transformierten Impulskoordinate wird so gewählt, dass die folgenden Zusammenhänge gelten:

$$p_k = \frac{\partial}{\partial q_k} S(q_k, p'_k, t) \quad \text{und} \quad q'_k = \frac{\partial}{\partial p'_k} S(q_k, p'_k, t) \quad (10.4)$$

Es wird nun versucht, über kanonische Transformationen eine Hamiltonfunktion  $\tilde{H}(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t)$  zu erzeugen, welche für alle Zeiten verschwindet:

$$\tilde{H}(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (10.5)$$

Gilt das, kann man für die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen einsetzen und erhält die folgenden, vereinfachten Ergebnisse für transformierten Ort und Impuls:

$$\begin{aligned} \dot{q}'_k = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial p'_k} = 0 & \implies q'_k = \text{const.} \\ \dot{p}'_k = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial q'_k} = 0 & \implies p'_k = \text{const.} \end{aligned}$$



$q'_k$  und  $p'_k = \alpha$  sind somit beides Erhaltungsgrößen und werden durch die Anfangsbedingung des Systems festgelegt. Mit dem erhaltenen Impuls wird  $S(\mathbf{q}, \mathbf{p}', t) = S(\mathbf{q}, \alpha, t)$ . Die totale Ableitung dieser generierenden Funktion ergibt:

$$\frac{d}{dt}S(\mathbf{q}, \alpha, t) = \frac{\partial S(\mathbf{q}, \alpha, t)}{\partial \mathbf{q}} d\mathbf{q} + \frac{\partial S(\mathbf{q}, \alpha, t)}{\partial t} = \mathbf{p} d\mathbf{q} - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t)$$

Integriert man beide Seiten nach der Zeit erkennt man, dass die generierende Funktion  $S$  der Wirkung entspricht:

$$S(\mathbf{q}, \alpha, t) = \int dt L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) \quad (10.6)$$

Wird ein Teilchen im dreidimensionalen Raum betrachtet, kann der Impuls aus (10.4) angeschrieben werden als:

$$\mathbf{p} = \nabla S$$

Nach (10.3) gilt in der klassischen Mechanik für die Hamiltonfunktion  $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = H(\mathbf{r}, \nabla S, t)$  und die Wirkung  $S(\mathbf{r}, \alpha, t)$ . Die klassische Hamilton-Jacobi-Gleichung (10.5) kann dann geschrieben werden als

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0 \quad (10.7)$$

Gehen wir nun in die Quantentheorie über: Wenn man alle Terme auf eine Seite bringt, kann man in der Quantenmechanik die dreidimensionale Schrödingergleichung (2.8) wie folgt anschreiben:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = 0$$

Die Wellenfunktion eines Teilchens kann als Superposition ebener Materiewelle wie hier dargestellt beschrieben werden:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} = A \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) \quad (10.8)$$

Für die Wirkung  $S$ , die in der Wellenoptik „Eikonal“ genannt wird, gilt:

$$S = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et \quad (10.9)$$

Die Wellenfunktion aus (10.8) kann nun in die Schrödingergleichung eingesetzt werden:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] A e^{\frac{iS}{\hbar}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

Die konstanten Faktoren  $A$  werden gekürzt. Die Zeitableitung der rechten Seite der Gleichung kann ausgeführt werden zu:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{iS}{\hbar}} = i\hbar \left( \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \right) e^{\frac{iS}{\hbar}} = -\dot{S} e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

Bei der linken Seite wird nur der Ableitungsterm betrachtet, da sich  $\psi(\mathbf{r}, t)$  durch das Potential nicht ändert:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 A e^{\frac{iS}{\hbar}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \left[ \frac{i}{\hbar} \nabla S e^{\frac{iS}{\hbar}} \right] = -\frac{i\hbar}{2m} \left[ \nabla^2 S + \frac{i}{\hbar} (\nabla S)^2 \right] e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

Die Exponentialfunktion werden gekürzt und man erhält:

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \Delta S + V(\mathbf{r}) = -\dot{S}$$

Das Ergebnis kann auf die Form der klassischen Hamilton-Jacobi-Gleichung (10.7) gebracht werden:

$$\frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \Delta S \quad (10.10)$$

Wie man sieht, erhält man auf der rechten Seite einen Zusatzterm  $\frac{i\hbar}{2m} \Delta S$ , den man als *Quantenkorrektur* bezeichnet. Lässt man  $\hbar$  gegen null gehen ( $\hbar \rightarrow 0$ ), macht man den Übergang von der Quantenphysik zur klassischen Physik, und erhält wieder die klassische Hamilton-Jacobi-Gleichung (10.7).

## 10.2 Hermite'sche Differentialgleichung und Polynome

Wir konnten im Kapitel des harmonischen Oszillators die Schrödingergleichung im Oszillatorpotential auf die Hermite'sche Differentialgleichung in (4.37) reduzieren; diese haben wir jedoch nicht explizit gelöst sondern mit der Rodrigues-Formel für die Hermite'schen Polynome in (4.38) die Lösung direkt vorweggenommen. Wir werden einen möglichen Lösungsweg hier genauer diskutieren, sowie die Eigenschaften der Hermite'schen Polynome genauer untersuchen.

### 10.2.1 Ableitung der Rodrigues-Formel für Hermite-Polynome

Um die Rodrigues-Formel abzuleiten, gehen wir zuerst von einem einfachen Ansatz aus:  $u(y) = e^{-y^2}$ . Leiten wir diesen Ausdruck nach  $y$  ab, erhalten wir eine Differentialgleichung für die bekannte Lösung:

$$u' = -2yu \implies u' + 2yu = 0$$

$(n+1)$ -maliges Ableiten jener Differentialgleichung führt uns auf einen zunehmend komplexeren Ausdruck:

$$u^{(n+2)} + 2(yu)^{(n+1)} = 0$$

Die Ableitung des Produktterms  $(yu)^{(n+1)}$  explizit auszuführen, wenden wir die Leibniz-Formel an – wir erhalten eine Summe, welche bereits beim zweiten Glied abbricht, da  $y$  nur linear  $(yu)^{(n+1)}$  auftritt:

$$(y \cdot u)^{(n)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} y^{(k)} u^{(n-k)} = yu^{(n)} + (n+1)u^{(n-1)}$$

Substituieren wir in der Leibniz-Formel  $(n+1)$  statt  $n$  können wir direkt in den oberen Ausdruck einsetzen. Zudem substituieren wir  $\xi(y) = (-1)^n u^{(n)}$  (der Term  $(-1)^n$  wir hier nur *ad hoc* eingefügt, um die gewollte Lösungsstruktur zu erhalten):

$$u^{(n+2)} + 2yu^{(n+1)} + (n+1)u^{(n)} = 0 \implies \xi'' + 2y\xi' + 2(n+1)\xi = 0$$

Wir führen eine weitere Substitution  $\xi = \zeta e^{-y^2}$  durch, wobei wir sämtliche Ableitung direkt einfügen und die Gaußfunktion kürzen:

$$\left[ \zeta'' - 4y\zeta' + 4y^2\zeta - 2\zeta \right] + 2y[\zeta' - 2y\zeta] + 2(n+1)\zeta = 0 \implies \zeta'' - 2y\zeta' + 2n\zeta = 0$$

Vergleichen wir nun die gewonnene Differentialgleichung mit der geforderten Hermite'schen Differentialgleichung:

$$h''(y) - 2yh'(y) + 2nh(y) = 0 \quad (10.11)$$

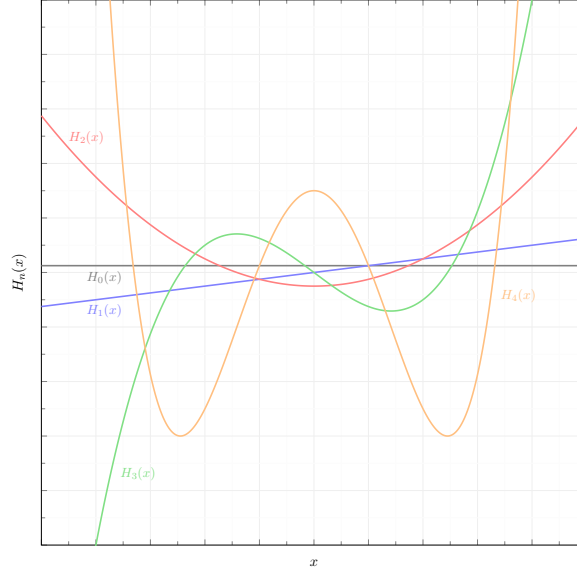
Die beiden Ausdrücke stimmen überein! Es gilt also  $\zeta(y) = h(y) = H_n(y)$ , setzen wir in  $\zeta(y)$  sämtliche Substitution rückwärts ein erhalten wir die *Rodrigues-Formel*:

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (10.12)$$

Mit dieser lassen sich sämtliche Hermite'schen Polynome sehr einfach berechnen; im Folgenden seien die ersten fünf  $H_n(y)$  formal angegeben:

$$\begin{aligned} H_0(y) &= 1 \\ H_1(y) &= 2y \\ H_2(y) &= 4y^2 - 2 \\ H_3(y) &= 8y^3 - 12y \\ H_4(y) &= 16y^4 - 48y^2 + 12 \end{aligned} \quad (10.13)$$

In Abbildung 53 sind die Polynome aus (10.13) gezeichnet: im Hinblick auf die Knotenregel der Wellenfunktionen ist dieses Verhalten bereits hier zu erkennen.



**Abb. 53:** Die ersten fünf Hermite'schen Polynome.

### 10.2.2 Rekursive Darstellung der Hermite'schen Differentialgleichung

Um die Hermite'sche Differentialgleichung wie in (10.11) darzustellen, können wir auch eine rekursiven Schreibweise finden. Wir gehen von der Rodrigues-Formel (10.12) aus: der Index von  $H_n(y)$  repräsentiert sowohl die Energiequantenzahl des harmonischen Oszillators als auch den Ableitungsgrad der Formel. Leiten wir (10.12) erneut ab erhalten wir deshalb:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy} H_n(y) &\stackrel{(10.12)}{=} \frac{d}{dy} \left[ (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right] = \\ &= (-1)^n \left[ 2ye^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} + e^{y^2} \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} e^{-y^2} \right] = \\ &= 2yH_n(y) - H_{n+1}(y) \end{aligned}$$

Das Minuszeichen ergibt sich dadurch, dass wir auch den Vorfaktor  $(-1)^n$  an den höheren Grad des Polynoms  $H_{n+1}(y)$  anpassen müssen. Wir können also schreiben:

$$H_{n+1}(y) = \left[ 2y - \frac{d}{dy} \right] H_n(y) \quad (10.14)$$

Gehen wir von  $H_0(y) = 1$  aus, ergeben sich auch mit der rekursiven Darstellung sämtliche Hermite'schen Polynome aus (10.13). Setzen wir nun jeweils das vorhergehende  $H_n(y)$  in  $H_{n+1}(y)$  ein, erhalten wir:

$$H_n(y) = \left[ 2y - \frac{d}{dy} \right]^n \cdot 1 \quad (10.15)$$

Der Term  $\cdot 1$  deutet auf das erste Hermite'sche Polynom hin. Wir können im Hinblick auf die algebraische Lösung für die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators eine weitere Modifikation an (10.14) vornehmen:

$$H_{n+1}(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) \quad (10.16)$$

Setzt man nun explizit für  $H_n(y)$  das Hermite'sche Polynom ein (es gilt wieder  $H_0(y) = 1$ ), erkennen wir, dass aus der rekursiven Form sich ein weiterer expliziter Ausdruck ergibt:

$$H_n(y) = e^{\frac{1}{2}y^2} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (10.17)$$

### 10.2.3 Symmetrie

Es kann leicht gezeigt werden, dass die Hermite'schen Polynome abhängig von deren Grad entweder symmetrische oder antisymmetrisch sind (dies wurde bereits am Anfang des Kapitels durch die Symmetrie des Oszillatorpotentials gefordert). Substituieren wir  $y \rightarrow -y$  erhalten wir so:

$$H_n(-y) \stackrel{(10.12)}{=} (-1)^n e^{(-y)^2} \frac{d^n}{d(-y)^n} e^{-(-y)^2} = (-1)^n e^{y^2} (-1)^n \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} = (-1)^n H_n(y)$$

### 10.2.4 Orthogonalität

Die Hermite'schen Polynome sind orthogonal in einem gewichteten Hilbertraum  $L_2(\mathbb{R}, \exp\{-y^2\}dy)$ ; das bedeutet, dass Skalarprodukte nur mit der entsprechenden gauß'schen Gewichtsfunktion gebildet werden können. Wir fordern, dass  $n < m$  gilt und erhalten somit:

$$\begin{aligned} \langle H_n(y) H_m(y) \rangle &= \int_{\mathbb{R}} dy e^{-x^2} H_n(y) H_m(y) = \\ &= (-1)^m \int_{\mathbb{R}} dy e^{-x^2} e^{+x^2} H_n(y) \frac{d^m}{dy^m} (e^{-x^2}) = \\ &= (-1)^m \left[ H_n(y) \frac{d^{m-1}}{dy^{m-1}} (e^{-x^2}) \Big|_{\mathbb{R}} - \int_{\mathbb{R}} dy \frac{dH_n(y)}{dy} \frac{d^{m-1}}{dy^{m-1}} (e^{-x^2}) \right] = \\ &= (-1)^m (-1)^{n+1} \int_{\mathbb{R}} dy \frac{d^{n+1} H_n(y)}{dy^{n+1}} \frac{d^{m-n-1}}{dy^{m-n-1}} (e^{-x^2}) = 0 \end{aligned}$$

Der erste Term der partiellen Integration verschwindet, da die Gaußfunktion auch nach  $m-1$ -fachen Ableiten ihre Form beibehält und an den Grenzen schneller als jedes Polynom abfällt. Wir führen die partielle Integration  $(n+1)$ -mal durch, wir leiten im letzten Schritt allerdings ein Polynom vom Grad  $n$  ab. Der Term verschwindet, und die Orthogonalität konnte bewiesen werden.

### 10.2.5 Normierbarkeit

Es gilt  $n = m$ , wir führen direkt sämtliche Rechenschritte der oberen Ableitung durch:

$$\begin{aligned} \langle H_n(y) H_n(y) \rangle &= \int_{\mathbb{R}} dy e^{-x^2} H_n(y) H_n(y) = (-1)^n (-1)^n \int_{\mathbb{R}} dy \frac{d^n H_n(y)}{dy^n} e^{-x^2} = \\ &= \frac{d^n H_n(y)}{dy^n} \int_{\mathbb{R}} dy e^{-x^2} = 2^n n! \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (10.18)$$

Betrachtet man (10.15) erkennen wir, dass  $H_n(y) \propto (2y)^n$ . Die  $n$ -te Ableitung ist daher unabhängig von  $y$  und kann aus dem Integral gezogen werden; es gilt  $H_n^{(n)}(y) = 2^n n!$ . Die Integration über die Gaußfunktion ist ein Standardintegral und liefert den Term  $\sqrt{\pi}$ .

## 10.3 Legendre'sche Differentialgleichung und Polynome

Wir befassen uns an dieser Stelle mit der Ableitung der Rodrigues-Formel für die Legendre-Differentialgleichung, wobei wir neben dem gewöhnlichen Fall auch die assoziierte Legendre-Differentialgleichung in Betracht ziehen werden. Wir behalten der Übersicht und Allgemeinheit halber die Substitution  $u = \cos(\vartheta)$  bei.

Die Legendre'sche Differentialgleichung hat die folgende Form:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{du} \left[ (1-u^2) f' \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] f = \\ &= (1-u^2) f'' - 2u f' + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] f \end{aligned}$$

### 10.3.1 Legendre-Polynome

Lösen wir die Legendre-Differentialgleichung zuerst für den Fall  $m = 0$ . Wir beginnen mit einem Lösungsansatz und werden durch geschicktes Manipulieren jenes Ansatzes auf die geforderte Gleichung stoßen. Wir definieren:

$$f \equiv f(u) = (1 - u^2)^n$$

Der Ansatz  $(1 - u^2)$  kann durch den Vorfaktor bei der zweiten Ableitung aus (5.119) gerechtfertigt werden; der Exponent dient für die Möglichkeit mehrmaliges Differenzierens. Wir leiten  $f(u)$  einmal ab und erhalten eine erste Differentialgleichung:

$$f' = -2nu(1 - u^2)^{n-1} \implies (1 - u^2)f' + 2nuf = 0$$

Erneutes Ableiten bringt uns zu einer Form, welche bereits Ähnlichkeiten mit der geforderten Gleichung (5.119) besitzt. Wir differenzieren die Differentialgleichung zweiter Ordnung schließlich noch  $n$ -weitere Male:

$$\begin{aligned} 0 &= (1 - u^2)f'' + 2(n - 1)uf' + 2nf = \\ &= [(1 - u^2)f'']^{(n)} + [2(n - 1)uf']^{(n)} + 2nf^{(n)} \end{aligned}$$

Mit der Leibniz-Formel können wir die nicht-trivialen Terme weiter vereinfachen; der polynomiale Term beschränkt zudem die Anzahl möglichen Differentiationen:

$$\begin{aligned} [(1 - u^2)f'']^{(n)} &= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (1 - u^2)^{(k)} f^{(n+2-k)} = \\ &= (1 - u^2)f^{(n+2)} - 2nuf^{(n+1)} - n(n - 1)f^{(n)} \\ [2(n - 1)uf']^{(n)} &= 2(n - 1) \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} u^{(k)} f^{(n+1-k)} = \\ &= 2(n - 1)uf^{(n+1)} + 2n(n - 1)f^{(n)} \end{aligned}$$

Setzen wir unser gefundenen Ausdrücke in den bearbeiteten Ansatz ein, erkennen wir, dass er nun fast der Legendre'schen Differentialgleichung (5.119) entspricht:

$$(1 - u^2)f^{(n+2)} - 2uf^{(n+1)} + n(n + 1)f^{(n)} = 0$$

Nur die  $n$ -maligen Ableitungen unterscheiden sich noch von der geforderten Form. Wir substituieren ein letztes Mal:

$$P_n \equiv P_n(u) = \frac{d^n}{du^n} f(u)$$

Erst jetzt stimmen unser Ansatz und (5.119) vollständig überein – wir haben anhand der Lösung die gesuchte Differentialgleichung rekonstruiert:

$$(1 - u^2)P_n'' - 2uP_n' + n(n + 1)P_n = 0 \quad (10.19)$$

Wir nennen unsere Lösungsfunktionen *Legendre-Polynome*. Jene werden durch die folgende Rodrigues-Formel generiert:

$$P_n(u) = \frac{d^n}{du^n} (1 - u^2)^n \quad (10.20)$$

### 10.3.2 Assoziierte Legendre-Polynome

Bis jetzt haben wir nur den Spezialfall  $m = 0$  betrachtet; lassen wir diese Einschränkung fallen und erlauben  $m \in \mathbb{Z}$ , können wir die vollständige Legendre'sche Differentialgleichung aus (5.119) ableiten. In Referenz zur Lösung der gewöhnlichen Legendre'schen Differentialgleichung ersetzen wir in (10.20)  $n \rightarrow l$ .

Beginnen wir als Ansatz mit unserem vorherigen Ergebnis aus (10.20). Setzen wir die Lösung in die volle, assoziierte Legendre-Differentialgleichung ein und differenzieren  $m$ -mal, erhalten wir:

$$\begin{aligned} 0 &= (1 - u^2)P_l'' - 2uP_l' + l(l+1)P_l = \partial_x^m \\ &= [(1 - u^2)P_l'']^{(m)} - [2uP_l']^{(m)} + l(l+1)P_l^{(m)} \end{aligned}$$

Wir wenden wieder die Leibniz-Formel an, um die multiplikativen Ausdrücke sinnvoll ableiten zu können:

$$\begin{aligned} [(1 - u^2)P_l'']^{(m)} &= \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} (1 - u^2)^{(k)} P_l^{(m+2-k)} = \\ &= (1 - u^2)P_l^{(m+2)} - 2muP_l^{(m+1)} - m(m-1)P_l^{(m)} \\ [2uf']^{(m)} &= 2 \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} u^{(k)} P_l^{(m+1-k)} = 2uP_l^{(m+1)} + 2mP_l^{(m)} \end{aligned}$$

Die so erhaltenen Ergebnisse werden in den Ansatz der Differentialgleichung eingesetzt und ergeben somit:

$$(1 - u^2)P_l^{(m+2)} - 2(m+1)uP_l^{(m+1)} + [l(l+1) - m(m+1)]P_l^{(m)} = 0$$

Der Vorfaktor der ersten Ableitung enthält einen Term  $(m+1)$ , welcher nicht mit der (5.119) übereinstimmt! Um diesen zu entfernen, multiplizieren wir die gesamte Gleichung mit  $(1 - u^2)^m$ . Dies ermöglicht uns, die vorerst separat stehenden Terme  $P_l^{(m+2)}$  und  $P_l^{(m+1)}$  zusammenzuziehen, wodurch eine kompaktere Schreibweise ermöglicht wird:

$$\frac{d}{du} \left[ (1 - u^2)^{m+1} P_l^{(m+1)} \right] + [l(l+1) - m(m+1)](1 - u^2)^m P_l^{(m)}$$

Wir substituieren erneut. Der Ansatz ist keineswegs trivial und auf den ersten Blick „sinnvoll“, wird uns aber auf das gewünschte Ergebnis führen. Wir fordern:

$$\xi \equiv \xi(u) = (1 - u^2)^{m/2} P_l$$

Für uns relevant sind allerdings auch die erste Ableitung von  $P_l^{(m+1)}$ , welche auf einen mehr oder weniger komplexen Ausdruck führt:

$$P_l^{(m+1)} = \frac{d}{du} (1 - u^2)^{-m/2} \xi = mu(1 - u^2)^{-m/2-1} \xi + (1 - u^2)^{-m/2} \xi'$$

Um den gesamten Term in der eckigen Klammer auszuwerten, setzen wir den oben gefundenen Ausdruck ein:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} \left[ (1 - u^2)^{m+1} P_l^{(m+1)} \right] &= \frac{d}{du} \left[ mu(1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \xi + (1 - u^2)^{\frac{m+2}{2}} \xi' \right] = \\ &= m(1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \xi - m^2 u^2 (1 - u^2)^{\frac{m-1}{2}} \xi + mu(1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \xi' - \\ &\quad - (m+2)u(1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \xi' + (1 - u^2)^{\frac{m+2}{2}} \xi'' = \\ &= (1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \left\{ \left[ m - m^2 u^2 (1 - u^2)^{-1} \right] \xi + \right. \\ &\quad \left. + [mu - (m+2)u] \xi' + (1 - u^2) \xi'' \right\} \\ &= (1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \left\{ \left[ m - mu^2 - m^2 u^2 \right] (1 - u^2)^{-1} \xi - \right. \\ &\quad \left. - 2u \xi' + (1 - u^2) \xi'' \right\} \end{aligned}$$

Wir können die so erhaltenen Ergebnisse in unsere ursprüngliche Differentialgleichung einfügen und erhalten endlich einen Ausdruck, welcher fast dem Ergebnis gleicht.

$$(1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \left\{ (1 - u^2)\xi'' - 2u\xi' + l(l+1)\xi + \left[ \frac{m - mu^2 - m^2u^2}{1 - u^2} - m(m+1) \right] \xi \right\} = 0$$

Vereinfachen wir die Bruchterm und kürzen  $(1 - u^2)^{\frac{m}{2}}$  ergibt sich schlussendlich die assoziierte Legendre'sche Differentialgleichung (5.119):

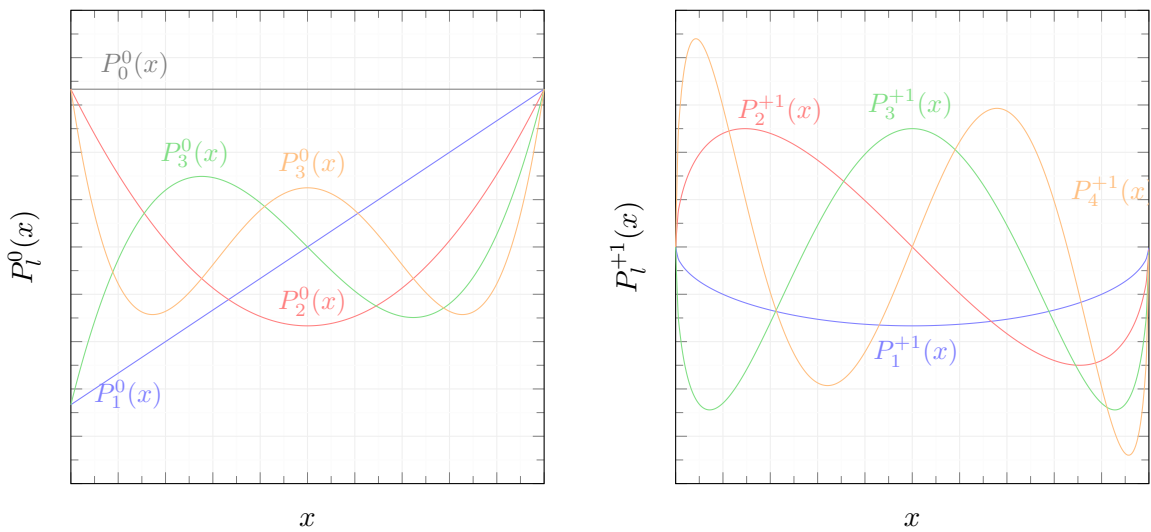
$$(1 - u^2)\xi'' - 2u\xi' + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1 - u^2} \right] \xi = 0 \quad (10.21)$$

Führen wir alle unsere Substitutionen rückwärts durch, können wir die assoziierten Legendre-Polynome in der Rodrigues-Darstellung explizit angeben:

$$P_l^m(u) = (1 - u^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{du^{l+m}} (1 - u^2)^n \quad (10.22)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur ein zusätzlich Faktor  $1/(2^l l!)$  vorkommt – dieser dient dazu, dass das erste Legendre-Polynom  $P_0^0 = 1$  ergibt. Wir werden diesen Faktor im Zuge des nächsten Punktes in Form der Normierung finden.

$l$	$m$	$P_l^m(x)$
0	0	1
1	-1	$\sqrt{1 - x^2}/2$
	0	$x$
	+1	$-\sqrt{1 - x^2}$
2	-2	$3(1 - x^2)/24$
	-1	$x\sqrt{1 - x^2}/2$
	0	$(3x^2 - 1)/2$
	+1	$-3x\sqrt{1 - x^2}$
	+2	$3(1 - x^2)$



**Abb. 54:** (links) Assoziierte Legendre-Polynome für  $m = 0$  für  $l = 0, \dots, 4$ . (rechts) Assoziierte Legendre-Polynome für  $m = +1$  für  $l = 1, \dots, 4$ .

### 10.3.3 Orthogonalität und Normierung

Um überhaupt ein Orthonormalsystem aufspannen zu können, müssen die Kugelflächenfunktionen (und somit auch die assoziierten Legendre-Polynome) orthogonal und normiert sein. Wir werden jenes Verhalten anhand  $P_k^m$  und  $P_l^m$  untersuchen. Zuerst führen wir jedoch eine Nebenrechnung durch und werten das folgende Integral über eine Rekursionsbeziehung aus:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{I}_n &= \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^n = \int_{-1}^{+1} dx 1 \cdot (1-x^2)^n = \\
 &= \int_{-1}^{+1} dx \left\{ \frac{d}{dx} [x(1-x^2)^n] - x \frac{d}{dx} (1-x^2)^n \right\} = \\
 &= [x(1-x^2)^n]_{-1}^{+1} + 2n \int_{-1}^{+1} dx x^2 (1-x^2)^{n-1} = \\
 &= 2n \int_{-1}^{+1} dx [1-(1-x^2)](1-x^2)^{n-1} = \\
 &= 2n \left[ \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^{n-1} - \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^n \right] = 2n [\mathbb{I}_{n-1} - \mathbb{I}_n]
 \end{aligned}$$

Wir setzen in das so gewonnene Ergebnis erneut eine Rekursionsbeziehung für  $\mathbb{I}_{n-1}$  ein und erhalten iterativ so:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{I}_n &= \frac{2n}{2n+1} \mathbb{I}_{n-1} = \frac{(2n)(2n-2)}{(2n+1)(2n-1)} \mathbb{I}_{n-2} = \frac{2^n n!}{(2n+1)!!} \mathbb{I}_0 = \\
 &= 2^n n! \frac{2^n n!}{(2n+1)!} \cdot 2 = 2^{2n+1} \frac{n! n!}{(2n+1)!}
 \end{aligned} \tag{10.23}$$

Wir werden den Ausdruck später verwenden. Um uns einiges an Schreibarbeit zu ersparen substituieren wir  $v = (1-u^2)$  und berechnen das Produkt zwischen den Polynomen  $P_k^m$  und  $P_l^m$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N^2} &= \int_{-1}^1 du P_k^m P_l^m = \int_{-1}^1 du v^m (\partial_u^{k+m} v^k) (\partial_u^{l+m} v^l) = \\
 &= v^m (\partial_u^{k+m} v^k) (\partial_u^{l+m-1} v^l) \Big|_{-1}^1 - \int_{-1}^1 du (\partial_u^{l+m-1} v^l) \partial_u [v^m (\partial_u^{k+m} v^k)] = \\
 &= (-1)^1 \int_{-1}^1 du (\partial_u^{l+m-1} v^l) \partial_u [v^m (\partial_u^{k+m} v^k)] = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 du v^l \partial_u^{l+m} [v^m (\partial_u^{k+m} v^k)] = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 du v^l \mathbb{D}(k; l)
 \end{aligned}$$

Wir führen die partielle Integration  $(l+m)$ -Mal durch, um ein Polynom vollständig frei von Ableitung zu schaffen. Der Ausdruck vor dem Integral verschwindet bei jeder Iteration, da  $v = (1-u^2)$  an  $u = +1$  und  $u = -1$  jeweils verschwindet! Den letzten Ableitungsterm  $\partial_u^{l+m}[\dots]$  berechnen wir gesondert:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{D}(k; l) &= \partial_u^{l+m} [(1-u^2)^m (\partial_u^{k+m} (1-u^2)^k)] \propto \partial_u^{l+m} [(1-u^2)^m (\partial_u^{k+m} (1-u^2)^k)] \propto \partial_u^{l+m} [(-1)^m u^{2m} (\partial_u^{l+m} (-1)^l u^{2l})] = \\
 &= (-1)^{l+m} \partial_u^{l+m} \left[ u^{2m} \frac{(2k)!}{(l-m)!} u^{l-m} \right] = \\
 &= (-1)^{l+m} \frac{(2k)!}{(l-m)!} \partial_u^{l+m} [u^{l+m}] = \\
 &= (-1)^{l+m} (2l)! \frac{(l+m)!}{(l-m)!}
 \end{aligned} \tag{10.24}$$



Wir fordern, dass  $l \geq k$  sein muss (im umgekehrten Fall hätten wir anders partiell integrieren müssen)! Der gesamte Ausdruck in der eckigen Klammer hat also einen Polynomgrad  $\deg[\dots] = k + m$  und ist somit kleiner als der Ableitungsgrad. Bereits an dieser Stelle können wir fordern, dass  $k = l$  gilt, und  $P_k^m$  und  $P_l^m$  orthogonal aufeinander stehen; sind Polynom- und Ableitungsgrad gleich, brauchen wir nur noch den Term mit dem größten Exponenten berücksichtigen, da sämtliche andere Terme durch die Ableitung verschwinden.

Setzen wir (10.23) und (10.24) in das ursprüngliche Integral ein erhalten wir einen runden Ausdruck für die Norm der assoziierten Legendre-Polynome:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N^2} &= \int_{-1}^1 du P_l^m P_l^m = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 du v^l \partial_u^{l+m} \left[ v^m \left( \partial_u^{l+m} v^l \right) \right] \stackrel{(10.24)}{=} \\
 &= (-1)^{l+m} (-1)^{l+m} (2l)! \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \int_{-1}^1 du (1-u^2)^l \stackrel{(10.23)}{=} \\
 &= (-1)^{2(l+m)} (2l)! \frac{(l+m)!}{(l-m)!} 2^{2l+1} \frac{l!!}{(2l+1)!} = \\
 &= \left[ (-1)^{(l+m)} 2^l l! \right]^2 \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \tag{10.25}
 \end{aligned}$$

Kehren wir nun zu den Kugelflächenfunktionen aus (5.114) zurück; wir müssen neben der Normierung der Legendre-Polynome (10.25) auch noch die Normierung des  $\varphi$ -abhängigen Anteils aus (5.117) mitberücksichtigen. Es folgt:

$$\frac{1}{N^2} = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im\varphi} e^{+im\varphi} = 2\pi \implies N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{10.26}$$

Gemeinsam ergeben (10.25) und (10.26) nun die vollständige Normierung der Kugelflächenfunktionen:

$$N = \frac{(-1)^{(l+m)}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \tag{10.27}$$

## 10.4 Laguerre'sche Differentialgleichung und Polynome

Analog zur Hermite'schen und Legendre'schen Differentialgleichung wollen wir an dieser Stelle die Laguerre'sche Differentialgleichung und deren Lösungen untersuchen. Mit den Größen  $\beta \geq$  und  $w \in \mathbb{R}$  lautete die Gleichung:

$$xy'' + (\beta + 1 - x)y' + wy = 0 \tag{10.28}$$

Um auf die Rodrigues-Formel der Laguerre-Differentialgleichung zu stoßen, werden wir zuerst wieder mit einem Ansatz beginnen; wir führen unsere Ableitung hier direkt für den allgemeinen Fall  $\beta \geq 0$  durch, wobei man bei  $\beta > 0$  von der *assozierten Laguerre-Differentialgleichung* spricht.

### 10.4.1 Rodrigues-Formel der Laguerre-Differentialgleichung

Wir in den anderen beiden Fällen gehen wir von der „Lösung“ aus und führen diese durch sukzessives Ableitung auf unsere gewünschte Differentialgleichung zurück. Wir setzen an:

$$y(x) \equiv y = e^{-x} x^{w+\beta}$$

Beginnen wir unsere Herleitung, indem wir obere Gleichung einmal ableiten und umformen:

$$y' = -e^{-x} x^{w+\beta} + (w+\beta)e^{-x} x^{w+\beta-1} = \left( \frac{w+\beta}{x} - 1 \right) y \implies xy' + (x - w - \beta)y = 0$$

Wir erhalten eine erste Differentialgleichung, welche allerdings noch nicht der geforderten Form aus (10.28) ähnelt. Wir leiten erneut ab:

$$xy'' + (x - w - \beta + 1)y' + y = 0$$

Jeder einzelne dieser Terme wir erneut  $w$ -weitere Male abgeleitet; zur Auswertung der Produktterme wenden wir die Leibniz-Formel an:

$$\begin{aligned} \frac{d^w}{x^w} xy'' &= \sum_{k=0}^w \binom{w}{k} x^{(k)} y^{(w+2-k)} = xy^{(w+2)} + wy^{(w+1)} \\ \frac{d^w}{x^w} (x - w - \beta + 1)y' &= (x - w - \beta + 1)y^{(w+1)} + ny^{(w)} \end{aligned}$$

Setzen wir die Ergebnisse unser Nebenrechnung in die Differentialgleichung ein, können wir erneut substituieren:  $k_w = y^{(w)}$ . So erhalten wir folgende neue Gleichung:

$$xy^{(w)} + (x - \beta + 1)y^{(w+1)} + (w)y^{(w)} = k_w'' + (x - \beta + 1)k_w' + (w + 1)k_w = 0$$

Während der Term der zweiten Ableitung in dieser Form bereits stimmt, bereiten die Vorfaktoren der ersten und nullten Ableitung noch Probleme. Wir müssen daher erneut substituieren:

$$k_w(x) \equiv k_w = x^\beta e^{-x} L_w^\beta$$

Die erste und zweite Ableitung von  $k_w$  sind mehr oder minder aufwendig zu berechnen, daher werden wir hier ohne auf technische Details einzugehen das Ergebnis vorwegnehmen:

$$\begin{aligned} k_w' &= \left[ \frac{\beta}{x} L_w^\beta - L_w^\beta + L_w^{\beta'} \right] x^\beta e^{-x} \\ k_w'' &= \left[ L_w^{\beta''} + 2L_w^{\beta'} \left( \frac{\alpha}{x} - 1 \right) + L_w^\beta \left( \frac{\alpha(\alpha-1)}{x^2} - \frac{2\alpha}{x} + 1 \right) \right] x^\beta e^{-x} \end{aligned}$$

Setzen wir diese Ergebnisse in die gewonnene Differentialgleichung ein und kürzen, erhalten wir:

$$xL_w^{\beta''} + (\beta + 1 - x)L_w^{\beta'} + wL_w^\beta = 0$$

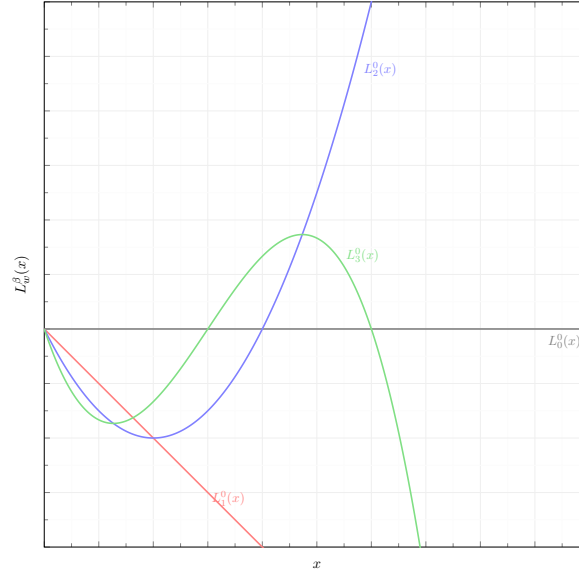
Das entspricht genau der Laguerre-Differentialgleichung! Wir haben also eine Lösungsformel gefunden, mit welcher sämtliche Laguerre'schen Polynome konstruiert werden können, nämlich die Rodrigues-Formel. Führen wir sämtliche Substitutionen rückwärts durch, erhalten wir ohne Normierung:

$$L_w^\beta(x) \equiv L_w^\beta = x^{-\beta} e^x \frac{d^w}{dx^w} (x^{w+\beta} e^{-x})$$

#### 10.4.2 Orthogonalität und Normierbarkeit

Die Laguerre-Polynome sind nur normierbar, wenn eine Gewichtungsfunktion  $g(x) = x^\alpha e^{-x}$  verwendet wird. Setzen wir unsere Rodrigues-Formel ein; wir werden hierbei  $\xi_\tau(x) \equiv \xi_\tau = x^{\tau+\beta} e^{-x}$  ersetzen, um die folgenden Ausdrücke etwas zu verkürzen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} &= \int_0^\infty dx x^\alpha e^{-x} L_v^\beta L_w^\beta = \int_0^\infty dx \textcolor{red}{x}^\alpha \textcolor{red}{e}^{-x} \textcolor{red}{x}^{-\beta} \textcolor{red}{e}^x \xi_v^{(v)} x^{-\beta} e^x \xi_w^{(w)} = \\ &= \int_0^\infty dx x^{-\beta} e^x \xi_v^{(v)} \xi_w^{(w)} = \\ &= \textcolor{red}{x}^{-\beta} \textcolor{red}{e}^x \xi_v^{(v)} \xi_w^{(w-1)} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx \xi_w^{(w-1)} \left( x^{-\beta} e^x \xi_v^{(v)} \right)^{(1)} = \textcolor{blue}{|} \times \textcolor{blue}{w} \\ &= (-1)^w \int_0^\infty dx \xi_w \left( x^{-\beta} e^x \xi_v^{(v)} \right)^{(w)} = (-1)^w \int_0^\infty dx x^{w+\beta} e^{-x} \mathbb{D}(w; v) \end{aligned}$$



**Abb. 55:** Eine Auswahl der Laguerre-Polynome jeweils bei  $\beta = 0$ .

$\mathbb{D}(w; v)$  entspricht einer Konstante, wie in der unteren Nebenrechnung gezeigt werden wird; das restliche Integral kann mit der  $\Gamma$ -Funktion gleichgesetzt werden:  $\Gamma(w + \beta + 1)$ . Für die verschachtelte Ableitung erhalten wir schließlich, unter der Annahme, dass  $w > v$ :

$$\begin{aligned}
 \mathbb{D}(w; v) &= \partial_x^w \left[ x^{-\beta} e^x \partial_x^v \left( x^{v+\beta} e^{-x} \right) \right] = \\
 &= \partial_x^w \left[ x^{-\beta} e^x \sum_{k=0}^v \binom{v}{k} \left( x^{v+\beta} \right)^{(k)} (e^{-x})^{(v-k)} \right] = \\
 &= (-1)^v \partial_x^w \left[ x^{-\beta} \textcolor{red}{e}^x \textcolor{red}{e}^{-x} \sum_{k=0}^v \binom{v}{k} \left( x^{v+\beta} \right)^{(k)} (-1)^{-k} \right] = \\
 &= (-1)^v \sum_{k=0}^v \binom{v}{k} (-1)^k \partial_x^w \left[ x^{-\beta} \frac{(v+\beta)!}{(v+\beta-k)!} x^{v+\beta-k} \right] = \\
 &= (-1)^v \sum_{k=0}^v \binom{v}{k} (-1)^k \frac{(v+\beta)!}{(v+\beta-k)!} \partial_x^w x^{v-k} = \textcolor{blue}{| } v = w \\
 &= (-1)^v \binom{v}{0} (-1)^0 \frac{(v+\beta)!}{(v+\beta-0)!} \partial_x^w x^w = (-1)^v w!
 \end{aligned}$$

Werden wir so das obere Integral aus, erhalten wir die folgende Normierung:  $N = (w! \Gamma(w + \beta + 1))^{-1/2}$ . Insgesamt können wir also unsere vollständige Rodrigues-Formel der Laguerre'schen Polynome darstellen als:

$$L_w^\beta(x) = \frac{x^{-\beta} e^x}{\sqrt{w! \Gamma(w + \beta + 1)}} \frac{d^w}{dx^w} \left( x^{w+\beta} e^{-x} \right) \quad (10.29)$$

## 11 Nützliche Beziehungen

In der folgenden Tabelle ist eine Auswahl an nützlichen Eigenwertbeziehung von Operatoren aus diesem Skriptum angeführt; zu finden sind neben der verwendeten Notation des Operators auch der Eigenzustand sowie die eigentliche Eigenwertgleichung:

$\hat{A}$	Operator	$ a\rangle$	Eigenzustand	Wirkung
Übliche Operatoren				
$\hat{\mathbf{x}}$	Ort	$ \mathbf{x}\rangle$	Ort	$\hat{\mathbf{x}} \mathbf{x}\rangle = \mathbf{x} \mathbf{x}\rangle$
$\hat{\mathbf{p}}$	Impuls	$ \mathbf{p}\rangle$	Impuls	$\hat{\mathbf{p}} \mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} \mathbf{p}\rangle$
$\hat{H}$	Hamilton	$ \psi_n\rangle$	Energie	$\hat{H} \psi_n\rangle = E_n \psi_n\rangle$
$\hat{\Pi}$	Parität	$ \varphi_\pi\rangle$	Parität	$\hat{\Pi} \varphi_\pi\rangle = p_\pi \varphi_\pi\rangle$
H. Oszillator				
$\hat{N}$	Besetzungszahl	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{N} n\rangle = n n\rangle$
$\hat{a}^\dagger$	Aufsteiger	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{a}^\dagger n\rangle = \sqrt{n+1} n+1\rangle$
$\hat{a}$	Absteiger	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{a} n\rangle = \sqrt{n} n-1\rangle$
	Zustand	$ \alpha\rangle$	Glauber	$\hat{a} \alpha\rangle = \alpha \alpha\rangle$
Drehimpuls ( $\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ mit $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ )				
$\hat{\mathbf{J}}$	Betrag	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{\mathbf{J}} j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) j, m_j\rangle$
$\hat{J}_z$	z-Komponente	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_z j, m_j\rangle = \hbar m_j j, m_j\rangle$
$\hat{J}_+$	Aufsteiger	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_+ j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)} j, m_j+1\rangle$
$\hat{J}_-$	Absteiger	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_- j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)} j, m_j-1\rangle$
Spin- $\frac{1}{2}$ ( $\hat{\sigma} = \frac{2}{\hbar}\hat{\mathbf{S}}$ )				
$\hat{\sigma}$	Betrag	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma} s, m_s\rangle = 3 s, m_s\rangle$
$\hat{\sigma}_z$	z-Komponente	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_z s, m_s\rangle = \pm s, m_s\rangle$
$\hat{\sigma}_+$	Aufsteiger	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_+ s, -\rangle =  s, +\rangle$
$\hat{\sigma}_-$	Absteiger	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_- s, +\rangle =  s, -\rangle$

In der folgenden Tabelle sind nützliche Kommutatorrelationen angegeben: Es sei zu beachten, dass der Kommutator *immer* auf eine dahinterliegende Wellenfunktion wirken muss.

$\hat{A}$	Operator	$\hat{B}$	Operator	Kommutator
Übliche Operatoren				
$\hat{x}_i$	Ort	$\hat{p}_j$	Impuls	$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$
Harmonischer Oszillator				
$\hat{a}$	Absteiger	$\hat{a}^\dagger$	Aufsteiger	$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$
$\hat{N}$	Besetzungszahl	$\hat{a}$	Absteiger	$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$
$\hat{N}$	Besetzungszahl	$\hat{a}^\dagger$	Aufsteiger	$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$
Drehimpuls				
$\hat{L}_i$	Drehimpuls	$\hat{V}_j$	Vektor	$[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}V_k$
$\hat{L}_i$	Drehimpuls	$\hat{S}$	Skalar	$[\hat{L}_i, \hat{S}] = 0$
$\hat{L}_\pm$	Auf-/Absteiger	$\hat{L}_\mp$	Ab-/Aufsteiger	$[\hat{L}_\pm, \hat{L}_\mp] = \pm 2\hbar\hat{L}_z$
$\hat{L}_z$	z-Drehimpuls	$\hat{L}_\pm$	Auf-/Absteiger	$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$
$\hat{\mathbf{L}}^2$	Drehimpulsbetrag	$\hat{L}_\pm$	Auf-/Absteiger	$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] = 0$