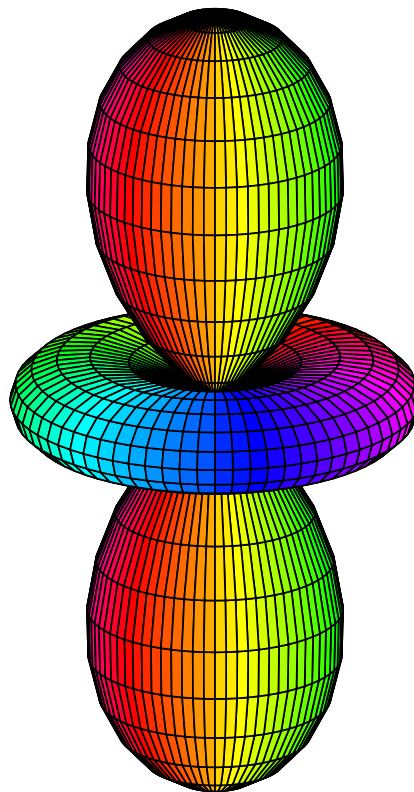


Skriptum

# QUANTENTHEORIE I

0. Auflage September 2022

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 0

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

# 1 Vorwort

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 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.  $b = a - a + b$ ).

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.

**Zur Version dieses Skripts:** Das Skriptum ist zurzeit in seiner ersten Auflage. Die Leserin und der Leser sind daher angehalten, Fehler jeder Art an die Vortragenden weiterzugeben, um eine (möglichst) fehlerfreie neue Version für die kommenden Semester zu ermöglichen!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b>	<b>ii</b>
<b>2</b>	<b>Versagen der klassischen Physik</b>	<b>1</b>
2.1	Strahlung Schwarzer Körper . . . . .	1
2.1.1	Modendichte des Schwarzen Körpers . . . . .	2
2.1.2	Mittlere Energie des Schwarze Körpers . . . . .	3
2.2	Photoelektrischer Effekt . . . . .	5
2.3	Compton-Effekt . . . . .	6
2.4	De Broglie-Hypothese für Materiewellen . . . . .	8
2.5	Diskrete Spektrallinien . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Schrödingergleichung</b>	<b>10</b>
3.1	„Herleitung“ der Schrödingergleichung . . . . .	10
3.1.1	Korrespondenzprinzip . . . . .	12
3.1.2	Aufenthaltswahrscheinlichkeit . . . . .	13
3.1.3	Wahrscheinlichkeitsstromdichte . . . . .	14
3.1.4	Zeitunabhängige Schrödingergleichung . . . . .	16
3.1.5	Eigenschaften der Schrödingergleichung . . . . .	17
3.2	Wellenpakete . . . . .	20
3.2.1	Berechnung des Wellenpaketes in Ortsdarstellung . . . . .	21
3.2.2	Heisenberg'sche Unschärferelation . . . . .	23
3.2.3	Erwartungswerte des Wellenpakets . . . . .	24
3.3	Teilchen im Potentialtopf . . . . .	26
3.3.1	Konvexitätsrelationen . . . . .	26
3.3.2	Symmetrierelationen . . . . .	27
3.3.3	Unendlich tiefer Potentialtopf . . . . .	28
3.3.4	Endlich tiefer Potentialtopf . . . . .	29
3.4	Teilchen an der Potentialbarriere . . . . .	31
3.4.1	Teilchen an der Potentialstufe . . . . .	32
3.4.2	Transfer- und Streumatrix . . . . .	33
3.4.3	Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Streuung . . . . .	35
3.4.4	Tunneleffekt . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Formale Struktur der Quantentheorie</b>	<b>39</b>
4.1	Dirac-Notation . . . . .	39
4.1.1	Hilbertraum und Ket-Vektoren . . . . .	39
4.1.2	Dualer Raum und Bra-Vektoren . . . . .	41
4.1.3	Das Skalarprodukt . . . . .	41
4.1.4	Vollständiges Orthonormalsystem und Dimension des Hilbertraums . . . . .	43
4.1.5	Operatoren in der Braket-Schreibweise . . . . .	44
4.2	Hermiteische Operatoren, Eigenfunktionen und Eigenwerte . . . . .	45
4.3	Orthogonalität der Eigenzustände von hermiteschen Operatoren . . . . .	46
4.3.1	Entartung . . . . .	46
4.4	Matrixdarstellung eines Operators . . . . .	47
4.4.1	Projektionen und Spektraldarstellung . . . . .	48
4.5	Distributionenraum . . . . .	49
4.5.1	Orts- und Impulseigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	50
4.5.2	Vom abstrakten Ket-Vektor zur konkreten Wellenfunktion . . . . .	51
4.5.3	Orts- und Impulseigenfunktionen in Orts- und Impulsbasis . . . . .	52
4.5.4	Kontinuierliches Spektrum und Fouriertransformation . . . . .	55

4.5.5	Allgemeine Spektraldarstellung . . . . .	57
4.5.6	Direkte Summe und Tensorprodukt von Vektorräumen . . . . .	57
4.6	Operatoralgebra . . . . .	58
4.6.1	Kommutator . . . . .	59
4.6.2	Kanonische Vertauschungsrelation und Unschärfeprinzip . . . . .	62
4.6.3	Kompatibilität . . . . .	64
4.7	Messungen in der Quantentheorie und Kollaps der Wellenfunktion . . . . .	65
4.7.1	Messung an einem nicht-entartetem System . . . . .	67
4.7.2	Messung an einem entartetem System . . . . .	69
4.7.3	Messung an einem kontinuierlichen System . . . . .	70
4.7.4	Kollaps der Wellenfunktion und kompatible Operatoren . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Harmonischer Oszillator</b>	<b>72</b>
5.1	Analytische Lösung . . . . .	72
5.1.1	Der klassische harmonischer Oszillator . . . . .	72
5.1.2	Lösung der Schrödingergleichung mit dem Potential des harmonischen Oszillators . . . . .	73
5.1.3	Grenzfälle des harmonischen Oszillators . . . . .	79
5.2	Algebraische Lösung . . . . .	80
5.2.1	Leiteroperatoren . . . . .	80
5.2.2	Kommutatoren der Leiteroperatoren und Besetzungszahloperator . . . . .	82
5.2.3	Wirkung von Aufsteiger und Absteiger . . . . .	84
5.2.4	Heisenberg'sche Unschärferelation . . . . .	87
5.3	Zeitentwickelte Oszillatorzustände . . . . .	89
5.3.1	Zeitabhängige Oszillator-Wellenfunktionen . . . . .	89
5.3.2	Kohärente Glauber-Zustände . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Drehimpuls</b>	<b>95</b>
6.1	Drehimpulsoperator . . . . .	95
6.1.1	Kommutatorrelationen . . . . .	98
6.1.2	Polare und axiale Vektoroperatoren . . . . .	100
6.1.3	Kommutatorrelationen mit Skalaroperatoren . . . . .	101
6.1.4	Leiteroperatoren des Drehimpulses . . . . .	102
6.2	Eigensystem des Drehimpulses . . . . .	104
6.2.1	Konstruktion eines Drehimpulsmultipletts . . . . .	104
6.2.2	Drehimpulsunschärfe . . . . .	108
6.3	Drehimpuls im Ortsraum . . . . .	111
6.3.1	Drehimpuls in sphärischen Koordinaten . . . . .	111
6.3.2	Legendre-Polynome und Kugelflächenfunktionen . . . . .	118
6.3.3	Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen . . . . .	121
6.3.4	Darstellungen der Kugelflächenfunktionen . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Wasserstoffatom</b>	<b>125</b>
7.1	Schrödingergleichung als Zwei-Körper-Problem . . . . .	125
7.1.1	Transformation ins Schwerpunktsystem . . . . .	125
7.1.2	Separationsansatz in sphärischen Koordinaten . . . . .	129
7.1.3	Effektives Potential und Form der Wellenfunktion . . . . .	130
7.2	Lösung für Radialwellenfunktionen . . . . .	131
7.2.1	Lösung mittels Frobenius-Methode . . . . .	133
7.2.2	Lösung über die Laguerre-Differentialgleichung . . . . .	139
7.3	Energieniveaus und Notation . . . . .	142

<b>8</b>	<b>Spin</b>	<b>144</b>
8.1	Magnetisches Moment . . . . .	144
8.1.1	Energie im Magnetfeld . . . . .	146
8.1.2	Postulat des Spins . . . . .	146
8.2	Eigensystem Spin . . . . .	147
8.2.1	Spin-Operatoren und -Kommutatoren . . . . .	147
8.2.2	Matrixdarstellung und Pauli-Matrizen . . . . .	148
8.3	Gesamtdrehimpuls . . . . .	151
8.3.1	Produktbasis und gekoppelte Basis . . . . .	152
8.3.2	Zustände in der Produktbasis und gekoppelten Basis . . . . .	154
8.3.3	Clebsch-Gordan-Koeffizienten . . . . .	156
<b>9</b>	<b>Zeitunabhängige Störungstheorie</b>	<b>163</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>169</b>
10.1	Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik . . . . .	169
10.2	Hermite'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	171
10.2.1	Ableitung der Rodrigues-Formel für Hermite-Polynome . . . . .	171
10.2.2	Rekursive Darstellung der Hermite'schen Differentialgleichung . . . . .	172
10.2.3	Symmetrie . . . . .	173
10.2.4	Orthogonalität . . . . .	173
10.2.5	Normierbarkeit . . . . .	173
10.3	Legendre'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	173
10.3.1	Legendre-Polynome . . . . .	174
10.3.2	Assoziierte Legendre-Polynome . . . . .	175
10.3.3	Orthogonalität und Normierung . . . . .	177
10.4	Laguerre'sche Differentialgleichung und Polynome . . . . .	178
10.4.1	Rodrigues-Formel der Laguerre-Differentialgleichung . . . . .	178
10.4.2	Orthogonalität und Normierbarkeit . . . . .	179
<b>11</b>	<b>Nützliche Beziehungen</b>	<b>181</b>

## 2 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.

### 2.1 Strahlung Schwarzer Körper

#### Motivation: Das Problem mit der Schwarzkörperstrahlung

Jeder reelle 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 ein idealisierter reeller 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 reeller 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* (2.7). 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* (2.14), 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:

$$\varepsilon(\omega)d\omega = \langle E(\omega) \rangle n(\omega)d\omega \quad (2.1)$$

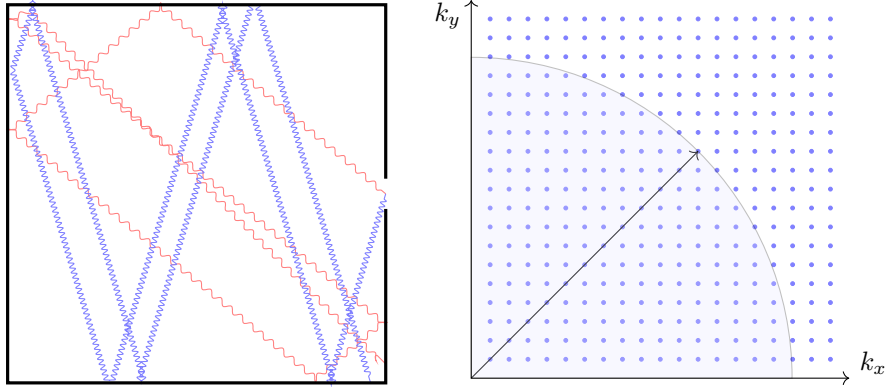
Dabei ist  $\langle E(\omega) \rangle$  die mittlere Energie der Moden des Schwarzen Körpers und  $n(\omega)$  die Modendichte als eine Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ .

### 2.1.1 Modendichte des Schwarzen Körpers

Die Modendichte  $n(\omega)$  wird als das Verhältnis der Zahl der Moden  $N(\omega)$  zum Volumen und Frequenzintervall dargestellt:

$$n(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dN(\omega)}{d\omega} \quad (2.2)$$

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 ausbildet. In allen drei Raumrichtungen  $i = 1 \dots 3$  sind durch die Randbedingungen nur diskrete Wellenvektoren  $|k_i| = n_i\pi/L$  erlaubt, wobei  $n_i \in \mathbb{N}^+$ . Der Betrag des Wellenvektors  $|\mathbf{k}| \equiv k$  kann mit der Wellenlänge  $\lambda$  in Beziehung gesetzt werden:  $k = 2\pi/\lambda$ .



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

Im Wellenzahl-Raum sind durch die Diskretisierung der Welle nur bestimmte Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  erlaubt, die dort in einem drei-dimensionalen Gitter angeordnet sind (der Abstand zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten ist  $\pi/L$ ). Der Betrag eines solchen Vektors ist definiert über die Koeffizienten  $n_i$  und ergibt:

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

Um zu zählen, wie viele Zustände es bis zu einer Wellenzahl mit Betrag  $|\mathbf{k}_0|$  gibt, müssen wir alle Zustände mit  $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_0|$  innerhalb einer Kugel mit Radius  $|\mathbf{k}_0| \equiv k_0$  betrachten. Da aber  $n_i$  nur positive Werte annehmen darf, beschränken wir uns auf den positiven Oktanten. Die Zahl der Zustände  $N(k_0)$  ist nun über das Volumen dieses Objekts dividiert durch das Volumen

der Gitter-Einheitszelle  $(\pi/L)^3$  gegeben, wobei sich die Polarisierungen der elektromagnetischen Welle durch einen zusätzlichen Faktor 2 niederschlägt:

$$N(k_0) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} k_0^3 \cdot \frac{1}{(\pi/L)^3}$$

Da wir die Zahl der Moden aber nicht als Funktion der Wellenzahl  $k_0$ , sondern als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega = k_0 c$  benötigen, ändert sich obiger Ausdruck noch wie folgt:

$$N(\omega) = \frac{2}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{\omega^3}{c^3} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 = \frac{V}{3\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3} \quad (2.3)$$

Aus (2.3) kann jetzt mithilfe (2.2) die Modendichte abgeleitet werden. Man erhält somit:

$$n(\omega) = \frac{1}{V} \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (2.4)$$

## 2.1.2 Mittlere Energie des Schwarze Körpers

### Vertiefung: Klassische mittlere Energie des Schwarzen Körpers

Die mittlere frequenzabhängige Energie gemäß den Gesetzen der klassischen Physik kann mittels der Besetzungswahrscheinlichkeit berechnet werden. Wir verwenden hierzu 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 als Integration durchgeführt:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE E \cdot P(E)}{\int_0^\infty dE P(E)} = \frac{\int_0^\infty dE E \cdot e^{-\beta E}}{\int_0^\infty dE e^{-\beta E}} \quad (2.5)$$

Der Nenner des Bruchs ist die Normierung, welche über die Lösung eines einfachen Integrals zu  $N = \beta^{-1}$  berechnet werden kann. Für die Auswertung des Integrals im Zähler kann entweder partiell integriert werden, oder man wendet den folgenden Trick an:

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \int_0^\infty dE E \cdot e^{-\beta E} = - \int_0^\infty dE \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E} = \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta^2} \end{aligned}$$

Man erhält im kontinuierlichen Fall für den erwarteten Energiewert  $\langle E \rangle$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\overline{E}}{N} = \beta \frac{1}{\beta^2} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (2.6)$$

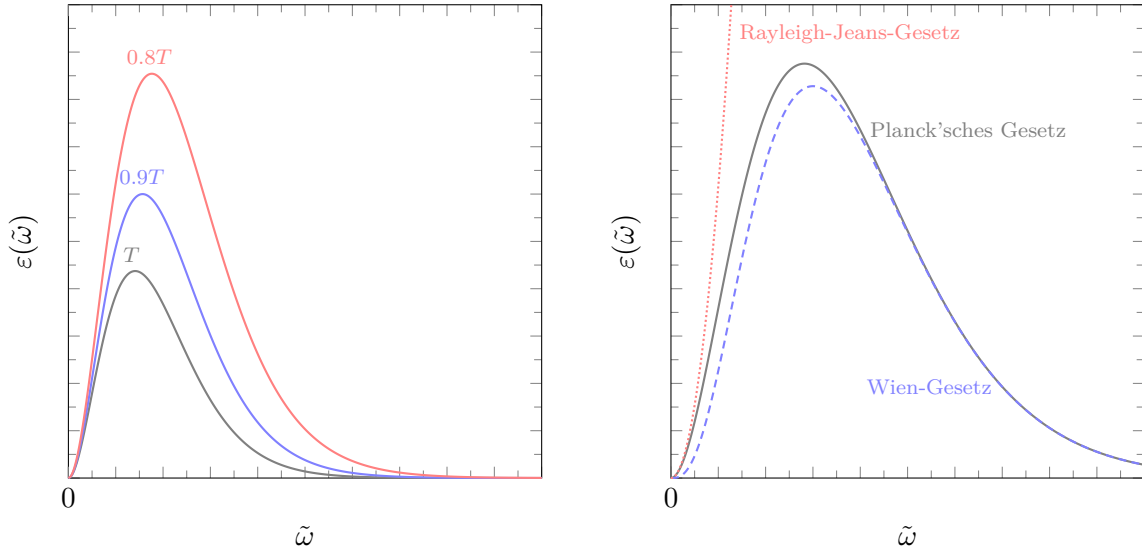
Pro Freiheitsgrad steht eine Energie von  $k_B T/2$  zur Verfügung, durch die zwei Moden der Polarisation ergibt sich so  $k_B T$  für die mittlere Energie. Die spektrale Energiedichte im klassischen Fall ist demnach:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (2.7)$$

Dies ist das Rayleigh-Jean'sche Strahlungsgesetz. Es besagt, dass die Energiedichte  $\varepsilon$  quadratisch mit der Frequenz  $\omega$  zunimmt. Ein Schwarzkörper müsste also unendlich viel Energie abstrahlen! Man spricht von der Ultraviolett-Katastrophe.

Hat man es, wie von PLANCK angenommen, mit diskreten Energiewerten  $E_n = \hbar \omega n$  zu tun, muss statt der Integration eine Summe gebildet werden. Der Erwartungswert ist so gegeben durch:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^\infty E_n \cdot P(E_n)}{\sum_{n=0}^\infty P(E_n)} = \frac{\hbar \omega \sum_{n=0}^\infty n \cdot e^{\beta \hbar \omega n}}{\sum_{n=0}^\infty e^{\beta \hbar \omega n}} \quad (2.8)$$



**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.

Die Normierung kann mit der geometrischen Summenformel bestimmt werden, da die Exponentialfunktion in allen Fällen kleiner als die Einheit ist – im Folgenden soll gelten, dass  $x = e^{\beta\hbar\omega n}$ :

$$N_{\text{dis}} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (2.9)$$

Für den Zähler in (2.8) kann ein ähnlicher Trick wie in der Auswertung der kontinuierlichen mittleren Energie  $\bar{E}$  verwendet werden:

$$\bar{E}_{\text{dis}} = \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \sum_{n=0}^{\infty} x \frac{d}{dx} x^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n \stackrel{(2.9)}{=} x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (2.10)$$

Insgesamt ergibt die Mittelwertbildung für diskrete Energiewerte also:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{\bar{E}_{\text{dis}}}{N_{\text{dis}}} = \hbar\omega \frac{x(1-x)}{(1-x)^2} = \frac{\hbar\omega}{1/x - 1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega n} - 1} \quad (2.11)$$

Daraus folgt, mit Vorfaktoren aus der Modendichte (2.4) des Schwarze Körpers und  $\beta^{-1} = k_B T$ , das *Planck'sche Strahlungsgesetz*:

$$\boxed{\varepsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega n} - 1}} \quad (2.12)$$

Es können nun Näherungen für die Grenzfälle  $\omega \rightarrow 0$  und  $\omega \rightarrow \infty$  vorgenommen werden. Betrachtet man nur kleine Frequenzen, kommt man wieder zum klassischen Rayleigh-Jeans'schen Strahlungsgesetz (2.7):

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{1 + \beta\hbar\omega + \mathcal{O}(\omega^2) - 1} \approx \frac{\omega^2}{\beta\pi^2 c^3} = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (2.13)$$

Bildet man den Limes für große Frequenzen, erhält man das Wien'sche Strahlungsgesetz:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon(\omega) \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega} \quad (2.14)$$

Aus der Ableitung nach  $\omega$  folgt aus dem Wien'schen Strahlungsgesetz (2.14) 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:

$$\frac{\omega_{\max}}{T} = \text{const.} \quad (2.15)$$

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

## 2.2 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, zuvor vergeblich gegen die Vergabe des Nobelpreises an Einstein protestiert.

Die Energiedichte in der klassischen elektromagnetischen Theorie ist gegeben durch:

$$w_{\text{EM}} = \frac{1}{2}(\mathbf{E}\mathbf{D} + \mathbf{H}\mathbf{B}) = \frac{\varepsilon_0}{2}(\mathbf{E}^2 + c^2\mathbf{B}^2) \quad (2.16)$$

Der elektromagnetischen Strahlung wird nach Einsteins quantenmechanischer Deutung Teilchencharakter zugeschrieben, man bezeichnet die „Elementarladungen“ des Feldes als *Photonen*.

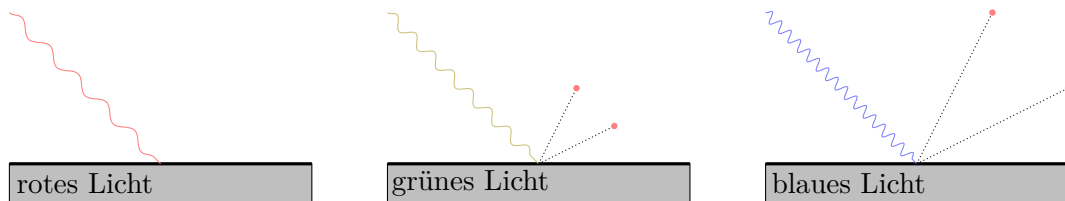
Diese tragen gemäß der heuristischen Annahme von Planck bei der Ableitung seines Strahlungsgesetzes folgende Energie:

$$E_\gamma = \hbar\omega = h\nu \quad (2.17)$$

Dementsprechend kann auch der Impuls eines Photons angeschrieben werden als:

$$p_\gamma = \frac{E_\gamma}{c} = \frac{\hbar\omega}{c} = \hbar|\mathbf{k}| = \frac{h}{\lambda} \quad (2.18)$$

Lichtstrahlung kann nur ganzzahlige Vielfache dieses Energiequants aufnehmen, die Energie ist zudem rein durch die Frequenz des Photons bestimmt. Die Amplitude des Lichts lässt Rückschlüsse auf die Menge der Photonen zu und ist somit für die Intensität der Strahlung verantwortlich – die Energie eines einzelnen Photons ist unabhängig von der Intensität des Lichtstrahls.



**Abb. 3:** Photonen treffen auf eine Oberfläche auf und lösen abhängig von der Frequenz Elektronen aus dieser. Die kinetische Energie dieser ist direkt von der Lichtfrequenz abhängig.

Trifft nun ein Photon auf einen gebundenen Elektron, kann es im Falle ausreichender Energie  $E_\gamma$  das Elektron aus dem Potential herauslösen. Dabei muss die Photonenenergie  $h\nu$  die Austrittsarbeit  $W$  (also die Bindungsenergie des Elektrons) überschreiten, die Restenergie wird in Bewegungsenergie  $E_{\text{kin}}$  des nunmehr freien Elektrons umgewandelt:

$$h\nu = E_{\text{kin}} + W \quad (2.19)$$

Wird die Intensität des Lichts und somit die Menge der Photonen erhöht, kommt es zur vermehrten Emission von Elektronen. Die Elektronenemission steht nur in Abhängigkeit zur Frequenz  $\nu$ . Falls  $h\nu < W$ , können die Elektronen die Metallplatte nicht verlassen, auch nicht durch Erhöhung der Bestrahlungsdauer und -intensität.

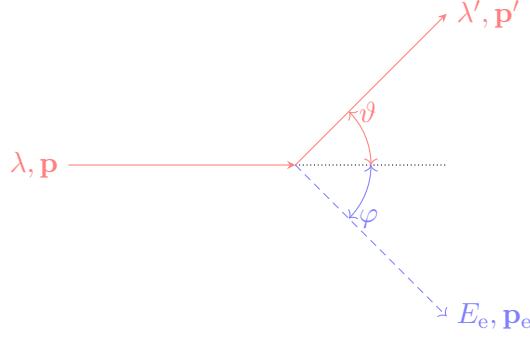
## 2.3 Compton-Effekt

### 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. Diese Verschiebung ist umso größer, 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 *Comptoneffekt* 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 ( $E_e = m_e c^2$  und  $p_e = 0$ ) sein.



**Abb. 4:** Der Comptoneffekt als die Streuung eines Photons an einem Elektron.

Die Beschreibung erfolgt relativistisch, die Gesamtenergie des Elektrons ist so gegeben durch:

$$E_e = \sqrt{p_e^2 c^2 + m_e^2 c^4} \quad (2.20)$$

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

$$\hbar\omega + m_e c^2 = \hbar\omega' + E_e \quad (2.21)$$

Mittels der Relation  $\omega = c|\mathbf{k}| = ck$  kann (2.21) zu einem nützlicheren Ausdruck umgeschrieben werden:

$$\hbar(k - k') + m_e c = \sqrt{p_e^2 + m_e^2 c^2}$$

Auch der Impuls ist erhalten und wir finden die folgende vektorielle Beziehung:

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \mathbf{p}_e \quad (2.22)$$

Um Wellenvektoren sinnvoll darstellen zu können, wird (2.22) quadriert und nach  $p_e^2$  umgeformt:

$$p_e^2 = \hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 = \hbar^2(k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\vartheta))$$

$p_e^2$  kann nun in die umgeformte Gleichung der Energieerhaltung eingesetzt werden. Es gilt:

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

Wendet man die Beziehung  $k = \omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda$  an, kann man explizit auf die Wellenlängenänderung  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$  schließen:

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

Insgesamt ändert sich also bei der Streuung von Photonen an Elektronen deren Wellenlänge um:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos(\vartheta)) = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = 4\pi\lambda_c \sin^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \quad (2.23)$$

$\lambda_c = 3.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$  wird Compton-Wellenlänge genannt. Es muss gelten, dass  $\Delta\lambda > 0$ : Wäre  $\Delta\lambda < 0$  der Fall, würde die Wellenlänge nach der Streuung kleiner werden, was einer Energieerhöhung und somit einer Verletzung der Energieerhaltung entspricht. Der Energieverlust des Photons nach der Streuung geht in die Bewegungsenergie des Elektrons über.

Nach (2.23) ist die Frequenzverschiebung am größten, wenn das Photon am Elektron reflektiert wird ( $\vartheta = \pi$ ), und am kleinsten, wenn das Photon keine Winkeländerung erfährt ( $\vartheta = 0$ ).

## 2.4 De Broglie-Hypothese für Materiewellen

### Motivation: Teilchen- und Wellenbild

Nachdem sich also herausgestellt hatte, dass Licht nicht nur Wellen- sondern auch Teilchencharakter hat, stellte der französische Physiker LOUIS-VICTOR DE BROGLIE im Jahr 1924 in seiner Dissertation eine – gewissermaßen komplementäre – Hypothese auf: Er postulierte, dass jedes (bewegte) Materieteilchen auch Welleneigenschaften aufweist, und der *Welle-Teilchen-Dualismus* somit ein universelles Phänomen ist.

Dass dies tatsächlich zutrifft, wurde erstmals 1927 in Experimenten zur Beugung von Elektronen an dünnen Metallfolien durch CLINTON DAVISSON und LESTER GERMER bestätigt. In diesen Experimenten waren deutliche Interferenzmuster erkennbar, die nur mit dem Wellencharakter der Elektronen erklärbar waren. DE BROGLIE erhielt im Jahr 1929 für seine Theorie der Materiewellen den Nobelpreis.

Nach der de Broglie-Hypothese kann Materie neben ihrem Teilchencharakter auch in Form einer Materiewelle beschrieben werden:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = A e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (2.24)$$

Es können zwei Beziehungen für den quantisierten Impuls  $\mathbf{p}$  und die quantisierte Energie  $E$  gefunden werden:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{und} \quad E = \hbar \omega \quad (2.25)$$

Ein Teilchen hat nun die Masse  $m$ ; man kann dafür die Wellenlänge  $\lambda$  definieren, wobei  $|\mathbf{k}| = k$ :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \quad (2.26)$$

$\lambda$  beziehungsweise  $k$  ermöglicht auch das Anschreiben der Energie eines Teilchen als Funktion der Wellenzahl:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega \quad (2.27)$$

Die Kreisfrequenz einer Materiewelle als Funktion des Wellenvektors ist demnach gegeben durch die *Dispersionsrelation*:

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (2.28)$$

Aus (2.28) kann die Phasen- sowie auch die Gruppengeschwindigkeit abgeleitet werden:

$$v_{\text{Ph}} = \frac{\omega(\mathbf{k})}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad \text{und} \quad v_{\text{G}} = \nabla \omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.29)$$

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

## 2.5 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:

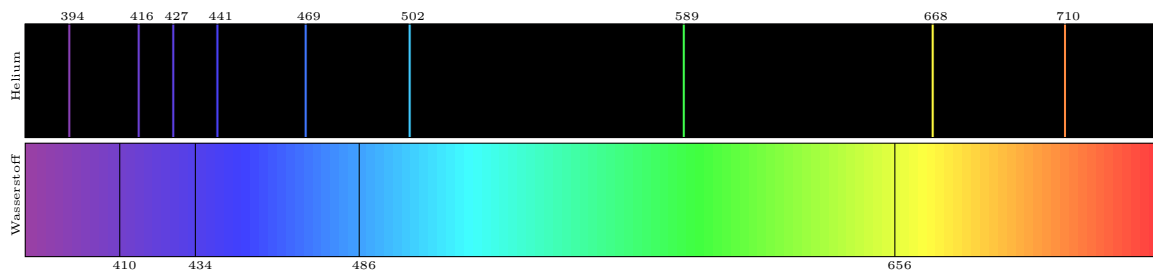
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R_H = 1.09677583 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$  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:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{Ry}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.30)$$

$Ry = 13.605693 \text{eV}$  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.



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



### 3 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 auf diese Frage gab ERWIN SCHRÖDINGER als er im Jahr 1926 die heute nach ihm benannte *Schrödingergleichung* (3.9) formulierte, die die grundlegende Gleichung der nichtrelativistischen 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.

#### Bedeutung der Schrödingergleichung

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik, in der 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.

#### 3.1 „Herleitung“ 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 „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:

$$\psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.1)$$

Bilden wir die zweite Ortsableitung der Wellenfunktion (3.1), erhalten wir:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = -k^2 C e^{i(kx - \omega t)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = -k^2 \psi(x, t) \quad (3.2)$$

Gemäß DE BROGLIE in (2.25) gilt für den Impuls von Materiewellen  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , 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 (3.2) einsetzen können:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi(x, t) \quad (3.3)$$

Die kinetische Energie eines bewegten Teilchens lässt sich (in nicht-relativistischer Schreibweise) darstellen als  $E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$ . Dies lässt sich umformen zu  $p^2 = 2mE_{\text{kin}}$ . Setzt man das in (3.3) ein, bekommt man einen Ausdruck für die kinetische Energie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) &= -\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}}(x, t) \psi(x, t) \\ E_{\text{kin}}(x, t) \psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \end{aligned} \quad (3.4)$$

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

$E_{\text{kin}}(x, t) = E - V(x)$ . Setzen wir wiederum in (3.4) ein, erhalten wir eine Differentialgleichung für die Gesamtenergie  $E$ :

$$\begin{aligned}(E - V(x))\psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) \\ E\psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x)\psi(x, t) \\ E\psi(x, t) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t)\end{aligned}\tag{3.5}$$

Damit haben wir auch schon beinahe die Schrödingergleichung! Aber doch nur beinahe, denn offensichtlich ist die Differentialgleichung (3.5) noch nicht ganz komplett: 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 (3.1):

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -i\omega C e^{i(kx - \omega t)} = -i\omega \psi(x, t)\tag{3.6}$$

Gemäß (2.27) postuliert DE BROGLIE für Materiewellen aber  $E = \hbar\omega$ , bzw.  $\omega = E/\hbar$ . Damit können wir (3.6) umschreiben zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= -\frac{i}{\hbar} E \psi(x, t) \\ E\psi(x, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)\end{aligned}\tag{3.7}$$

Setzen wir diese Erkenntnis nun in (3.5) ein, erhalten wir die fertige (eindimensionale) Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t)\tag{3.8}$$

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

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

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

$$\boxed{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)}\tag{3.9}$$

Der kinetische und potentielle Energieterm auf der linken Seite in (3.9) 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, für welches das Potential verschwindet ( $V(\mathbf{r}) = 0$ ), gilt im dreidimensionalen Raum ein vereinfachter Ausdruck:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)\tag{3.10}$$

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 zu einander ( $\mathbf{r}_{\text{rel}} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ) ebenso miteinbezogen werden:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_1(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (3.11)$$

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

$$\sum_{i=1}^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_1(\mathbf{r}_i) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (3.12)$$

### 3.1.1 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.

Es stellt sich tatsächlich 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 in einem späteren Kapitel rigoros definieren werden, wollen wir an dieser Stelle einige wichtige Operatoren kurz vorstellen, welche die Darstellung zukünftiger Gleichungen vereinfachen sollen.

Für die Energie  $E$  gilt die in (3.7) bereits hergeleitete Korrespondenz-Identität:

$$E \leftrightarrow \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (3.13)$$

Sehen wir uns nun an, was der Operator  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  liefert, wenn er auf  $\psi(x, t)$  wirkt:

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

Gemäß de Broglie gilt aber  $p = \hbar k$ , und somit ist  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  der Impulsoperator für die eindimensionale Schrödingergleichung:

$$p \leftrightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.14)$$

Für den Impulsoperator im  $\mathbb{R}^3$  gilt analog:

$$\mathbf{p} \leftrightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (3.15)$$

Betrachten wir jetzt noch einmal die Schrödingergleichung (3.9). Wie wir in (3.13) festgehalten haben, liefert die rechte, zeitabhängige Seite die Gesamtenergie  $E$ . Aber dann muss natürlich die linke Seite von (3.9) ebenfalls die Gesamtenergie liefern! Somit ist der folgende Ausdruck ebenfalls ein Energieoperator, welchen wir ab jetzt als den *Hamiltonoperator*  $\hat{H}$  bezeichnen werden:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

Für ein Teilchen mit Masse  $m$  in einem beliebigen Potential  $V(\mathbf{r})$  kann  $\hat{H}$  mit Hilfe von (3.15) angeschrieben werden als:

$$E \leftrightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.17)$$

Auf diese Art und Weise lässt sich die Schrödingergleichung aus (3.9) kompakt anschreiben als:

$$\boxed{\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (3.18)$$

### 3.1.2 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:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}, t)^* \psi(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.19)$$

Man sieht, dass aus experimentell ermittelten Werten von  $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \rho$  die zu Grunde liegende Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, t)$  nie vollständig rekonstruiert werden kann, da das Betragsquadrat sämtliche Phaseninformationen eliminiert: Eine Wellenfunktion  $\tilde{\psi} = \psi e^{i\varphi}$  liefert genau dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wie  $\psi$ . Konjugiert man (3.19) 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  $\rho(\mathbf{r}, t)$  muss eine reelle Zahl sein.

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:

$$w(t) = \int_a^b dx \rho(x, t) = \int_a^b dx |\psi(x, t)|^2 \quad (3.20)$$

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:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x, t)|^2 = 1 \quad (3.21)$$

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

$$\int_V dV \rho(\mathbf{r}, t) = \int_V dV |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (3.22)$$

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, so dass die Normierungsbedingungen (3.21) und (3.22) erfüllt ist.

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:

$$\int_V dV |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 < \infty \quad (3.23)$$

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

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

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, z.B. 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:

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

### 3.1.3 Wahrscheinlichkeitsstromdichte

#### Motivation: Wahrscheinlichkeit als Erhaltungsgröße führt zu Kontinuitätsgleichung und Wahrscheinlichkeitsstromdichte

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. Dieser Aspekt wird in der Quantenfeldtheorie (QFT) berücksichtigt. 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. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist daher eine Erhaltungsgröße!

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 die folgende Größe definiert:  $\rho(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ .  $\rho$  ist eine positiv definite Größe. Leitet man diese nach der Zeit ab, kann man die Definition der Schrödingergleichung (3.18) 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  $\rho$ :

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

Im Falle eines vorhandenen Potentialterms  $V(\mathbf{r})$ , müssen wir annehmen, dass dieser reell sein ist (da ansonsten  $\hat{H} = \hat{H}^*$  nicht erfüllt ist)! Man kann so eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  definieren:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right) = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi^* \cdot \psi) \quad (3.24)$$

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

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (3.25)$$

Aus (3.25) folgt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte erhalten bleiben muss. Um dies zu zeigen, muss der Satz von Gauß angewandt werden:

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

Es wird vorausgesetzt, dass  $\psi(\mathbf{r}, t)$  eine quadratintegrierbare Funktion ist um eine Normierung zu ermöglichen, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rand des Systems verschwinden muss. Es folgt die Normerhaltung bei reellen Potentialen.

### 3.1.4 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 (3.9) 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  $V(\mathbf{r})$ , wie oben gezeigt, 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:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) \quad (3.26)$$

Setzen wir nun den Ansatz (3.26) für diese speziellen Lösungen in die Schrödingergleichung (3.9) ein, gelingt uns durch Umformen eine Trennung der Orts- und Zeitvariablen:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta (\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)) + V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \chi(t) \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t) &= i\hbar \tilde{\psi}(\mathbf{r}) \frac{d\chi(t)}{dt} \quad \Big| \cdot \frac{1}{\tilde{\psi}(\mathbf{r})\chi(t)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\tilde{\psi}(\mathbf{r})} \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) &= i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die linke Seite von (3.27) hängt nur von  $\mathbf{r}$  ab, die rechte Seite nur von  $t$ . Damit die Gleichung für alle  $\mathbf{r}$  und  $t$  erfüllt ist, muss die linke und die rechte Seite einer Konstanten entsprechen. Wir nennen diese Konstante in weiser Voraussicht  $E$ , und betrachten zunächst die rechte Seite von Gleichung (3.27), welche zuvor mit  $\chi(t)$  multipliziert wird:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi(t) = E\chi(t) \quad (3.28)$$

Ein Vergleich mit (3.13) zeigt: Da  $i\hbar d/dt$  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  $\omega = \hbar/E$ , wodurch wir die Lösung für  $\chi(t)$  anschreiben können als:

$$\chi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar} = e^{-i\omega_n t} \quad (3.29)$$

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. Doch bevor wir so weit kommen, betrachten wir noch die linke, ausschließlich ortsabhängige, Seite von Gleichung (3.27). Setzen wir sie gleich der konstanten Energie  $E$  und multiplizieren mit  $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$  gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \tilde{\psi}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = E\tilde{\psi}(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

Gleichung (3.30) ist die *zeitunabhängige Schrödingergleichung*. Wir können sie mit Hilfe des Hamiltonoperators (3.17) kompakt anschreiben als:

$$\hat{H}\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) = E_n\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

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

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\chi_n(t) = \tilde{\psi}_n(\mathbf{r})e^{-i\omega_n t} \quad (3.32)$$

Der Index  $n$  steht dabei, wie erwähnt, für 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:

$$\rho = \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) = \tilde{\psi}^*(\mathbf{r})e^{i\omega t}\tilde{\psi}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = |\tilde{\psi}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.33)$$

Man spricht dementsprechend von „stationären Lösungen“ der Schrödingergleichung, die durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (3.31) bestimmt werden können und die jeweils einer wohldefinierten Energie  $E_n$  zugeordnet sind.

Wann ist es aber nicht ausreichend, nur die zeitunabhängige Schrödingergleichung (3.31) zu lösen? Da die Schrödingergleichung eine lineare Differentialgleichung ist (d.h.,  $\psi$  kommt nur in erster Potenz vor), ist das Superpositionsprinzip anwendbar: Beliebige Linearkombinationen von Lösungen sind wieder eine Lösung. Das bedeutet, wir können an einer Lösung interessiert sein, die eine Superposition von mehreren stationären Lösungen darstellt, z.B.:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = N(\psi_1(\mathbf{r}, t) + \psi_2(\mathbf{r}, t)) = N\left(\tilde{\psi}_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t}\right) \quad (3.34)$$

Die Konstante  $N$  ist dabei eine Normierungskonstante, die so zu wählen ist, dass die Normierungsbedingung (3.22) erfüllt ist. Berechnet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  für  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , dann sieht man, dass diese *nicht* mehr zeitunabhängig ist:

$$\begin{aligned} \rho &= \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= |N|^2 \left( \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r})e^{i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r})e^{i\omega_2 t} \right) \left( \tilde{\psi}_1(\mathbf{r})e^{-i\omega_1 t} + \tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{-i\omega_2 t} \right) \\ &= |N|^2 \left( |\tilde{\psi}_1(\mathbf{r})|^2 + |\tilde{\psi}_2(\mathbf{r})|^2 + \tilde{\psi}_1^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_2(\mathbf{r})e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + \tilde{\psi}_1(\mathbf{r})\tilde{\psi}_2^*(\mathbf{r})e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

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.

### 3.1.5 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 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 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 Dirac-Gleichung gelöst, die allerdings nicht im Rahmen dieser Vorlesung behandelt wird.
- **Parabolische Differentialgleichung:** Die zeitabhängige Schrödingergleichung gehört zur Klasse der parabolischen Differentialgleichungen. Durch die Abhängigkeit vom Ort und von der Zeit ist das Lösen der Schrödingergleichung sowohl ein Randwert- als auch ein Anfangswertproblem.
- **Lineare Differentialgleichung:** Die Schrödingergleichung ist eine lineare Differentialgleichung, d.h.,  $\psi$  kommt 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:

$$\left(\hat{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi = \left(\hat{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)(\alpha\psi + \beta\phi) = \alpha\left(\hat{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi + \beta\left(\hat{H} - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\phi = 0$$

- **Homogene Differentialgleichung:** Die Homogenität der Schrödingergleichung ist Voraussetzung dafür, dass die Wellenfunktion zu allen Zeiten normierbar ist. Wird diese Annahme fallengelassen, oder das neben dem Vorhandensein einer Inhomogenität noch ein imaginärer Anteil des Potentials zugelassen ist, wird die Normerhaltung der Schrödingergleichung verletzt. Dies wird genauer in den folgenden Beispielboxen gezeigt werden.
- **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 (3.19) 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 (3.24) soll die Änderung der

Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  mit der Zeit berechnet werden:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left[ \psi^* \cdot \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V^\dagger \right) \psi - \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi^* \cdot \psi \right] = \\
&= \frac{\hbar}{2im} \left( \Delta \psi^* \cdot \psi - \psi^* \cdot \Delta \psi + \psi^* \cdot \frac{2mV^\dagger}{\hbar^2} \psi - \frac{2mV}{\hbar^2} \psi^* \cdot \psi \right) = \\
&= -\nabla \frac{\hbar}{2im} \left[ (\psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi^* \cdot \psi) + \frac{2m}{\hbar^2} [\psi^* \cdot V^\dagger \psi - V \psi^* \cdot \psi] \right] = \\
&= -\nabla \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \cdot \nabla \psi - \nabla \psi^* \cdot \psi) + \frac{2m}{\hbar^2} \psi^* \psi (V^\dagger - V) = \\
&= -\nabla \operatorname{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \nabla \psi \right) - \frac{4m}{\hbar^2} \rho \operatorname{Im}(V)
\end{aligned}$$

Für das Potential gilt die Form:  $V = \operatorname{Re}(V) + i\operatorname{Im}(V)$ . Zieht man sämtliche Konstanten in das Potential ( $V = \hbar^2 \tilde{V}/4m$ ) und formt man die Gleichung wieder um zur Kontinuitätsgleichung erhält man:

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

Die Kontinuitätsgleichung enthält einen Term, welcher einer Absorption oder Verstärkung entspricht (je nach Vorzeichen von  $\operatorname{Im}(\tilde{V})$ ). Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist demnach 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 gilt, dass  $\hat{H} = \hat{H}^*$  (der Hamiltonoperator ist hermitesch). Für die Inhomogenität gilt dieser Zusammenhang nicht ( $s(\mathbf{r}, t) \equiv s \neq s^*$ ) und es folgt:

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

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:

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

Wieder enthält die Kontinuitätsgleichung einen absorbierenden oder verstärkenden Anteil,

welcher die Normerhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte bricht:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = -\text{Im}(\psi \dot{s}^*)$$

## 3.2 Wellenpakete

### Motivation: Beschreibung klassischer Vorgänge mit der Quantenphysik

Wir haben bereits gezeigt, dass die Schrödingergleichung (3.8) durch ebene Wellen der Form  $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$  gelöst wird. Wenn wir damit aber selbst etwas so einfaches wie z.B. 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 (3.21) 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 Normierungskonstante):

$$\phi(x, t) = A \sum_i a_i \psi_i(x, t) = A \sum_i a_i e^{i(k_i x - \omega_i t)} \quad (3.36)$$

Gleichung (3.36) stellt eine diskrete Superposition von ebenen Wellen dar. Die verschiedenen Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  sind dabei komplexe Zahlen, die die Gewichtungen der Einzellösungen in der Superposition darstellen. Eine derartige diskrete Superposition führt jedoch nie zu einer im Raum lokalisierten Lösung. Dies können wir mit einer kontinuierlichen Superposition der folgenden Gestalt erreichen:

$$\phi(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) \psi_k(x, t) = A \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (3.37)$$

Anstelle der diskreten Gewichtungskoeffizienten  $a_i$  (3.36), muss bei der kontinuierlichen Superposition (3.37) eine Gewichtungsfunktion  $a(k)$  verwendet werden. Es stellt sich heraus, dass folgende Gewichtungsfunktion für die Bildung von lokalisierten Wellenpaketen geeignet ist:

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(k-k_0)^2 d^2} \quad (3.38)$$

Dies entspricht einer verschobenen Gaußfunktion: (3.38) hat klar die Eigenschaft, im Unendlichen gegen Null zu streben und somit vielleicht über den gesamten Raum Normierbarkeit zu garantieren. Setzen wir das in (3.37) ein, erhalten wir:

$$\phi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (3.39)$$

Weiters gilt  $E_k = \hbar\omega_k$  und somit  $\omega_k = E_k/\hbar$ . Wegen  $E = \frac{p^2}{2m}$  und  $p = \hbar k$  können die Kreisfrequenz  $\omega_k$  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 (3.39) erhält man schließlich:

$$\phi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-(k-k_0)^2 d^2} e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t\right)} \quad (3.40)$$

Setzen wir wiederum (3.40) in die Schrödingergleichung (3.8) ein, kann man sich vergewissern, dass (3.40) 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.

### 3.2.1 Berechnung des Wellenpaketes in Ortsdarstellung

Im Folgenden soll nun das Integral ausgeführt werden – zur leichteren Übersicht wird der Exponent der Exponentialfunktion in  $\phi(x)$  aus (3.40) umgeschrieben und erweitert zu:

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

Sämtliche Konstanten wurden zusammengefasst in den Platzhaltern  $a$ ,  $b$  und  $c$ ; die Integrationsvariable 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 bei geeigneter Substitution eine einfache Integration – es soll gelten, dass  $\xi = \sqrt{a}(k - b/a)$  und somit  $d\xi = \sqrt{a}dk$ :

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

Da sich Ortsmessungen auf die 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 finden  $\Delta^2(t) = \hbar t/2md^2$ . Für den Exponenten  $\varphi(x, t)$  kann mit der Gleichung  $|e^{\alpha+i\beta}|^2 = e^{\alpha-i\beta}e^{\alpha+i\beta} = e^{2\alpha}$  vereinfacht werden, es wird im Folgenden also nur der Realteil  $\text{Re}$  des Expo-

nenten betrachtet:

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

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

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

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

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

In Analogie zur Gauß-Funktion 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 (3.40) ein gilt 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  $\phi(x, t)$  mit der eindimensionalen Gauß-Funktion beziehungsweise Normalverteilung  $N(x; \mu_0, \sigma^2)$  überein:

$$N(x; \mu_0, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{\frac{-(x - \mu_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.41)$$

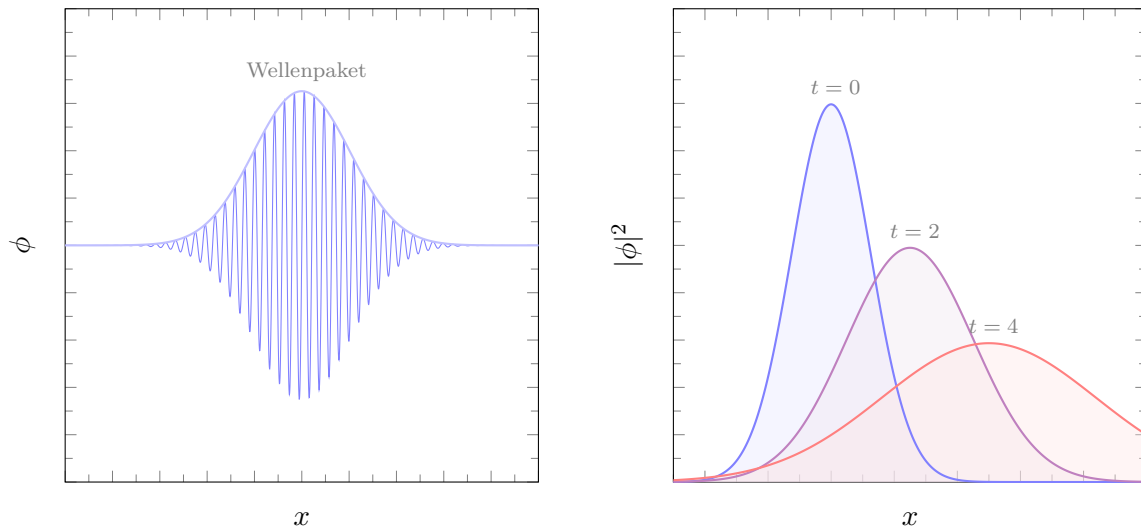
Bei Integration über den gesamten Raum  $x \in [-\infty, +\infty]$  muss (3.41) die Einheit ergeben. Dasselbe soll auch für das Wellenpaket (3.40) gelten, da der Exponentialfaktor bereits mit der Normalverteilung übereinstimmt, muss nur noch die Normierung  $A$  angepasst werden:

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

Insgesamt kann so die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpakets beschrieben werden durch:

$$|\phi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 [1 + \Delta^2(t)]}} e^{\frac{-(x - v_0 t)^2}{2d^2 [1 + \Delta^2(t)]}} \quad (3.42)$$

Der Erwartungswert (d.h. das Maximum) des Wellenpakets wandert also mit  $\mu_0 = v_0 t$  zur größeren  $x$ -Werten, was genau der klassischen Formel  $x(t) = v_0 t$  für ein sich bewegendes, freies Teilchen entspricht. Während das Wellenpaket in Richtung größerer  $x$ -Werte bewegt wird, vergrößert sich die Standardabweichung  $\sigma^2 = d^2(1 + \Delta^2(t))$  mit fortschreitender Zeit  $t$ , was bedeutet, dass das Wellenpaket im Ort „zerfließt“.



**Abb. 6:** (links) Darstellung eines Wellenpakets als eine Superposition von ebenen Wellen. (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.

### 3.2.2 Heisenberg'sche Unschärferelation

In diesem Abschnitt zeigen wir eine weitere fundamentale Eigenschaft der Quantenphysik: Der Ort und der Impuls eines Teilchens sind sogenannte „komplementäre Observablen“. Das 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 jedoch 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) doch 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 Wellenpaket aus (3.40) beziehungsweise (3.41), 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:

$$\sigma_x = d^2 \left(1 + \Delta^2(t)\right) \quad \text{und} \quad \sigma_k = \frac{1}{2d} \quad (3.43)$$

Das Produkt beider Standardabweichungen ergibt:

$$\sigma_x \sigma_k = \frac{1}{2d} d^2 \left(1 + \Delta^2(t)\right) \geq \frac{1}{2} \quad (3.44)$$

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  $\hbar$ , und erhält die nach WERNER HEISENBERG benannte *Heisenberg'sche Unschärferelation*:

$$\boxed{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}} \quad (3.45)$$

Dies bedeutet: Je kleiner beispielsweise  $\sigma_x$  ist (also: je genauer der Ort bestimmt ist), desto größer muss  $\sigma_p$  werden, damit die Unschärferelation (3.45) erfüllt ist.

### 3.2.3 Erwartungswerte des Wellenpakets

Es wurde bereits  $\mu_0 = v_0 t = \langle x \rangle$  als der Erwartungswert des Wellenpakets in der Ortsdarstellung charakterisiert. Dies soll nun explizit im Formalismus der Quantenmechanik gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi^*(x, t) x \phi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 x = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 (x - v_0 t + v_0 t) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 (x - v_0 t) + v_0 t \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 = \quad |\zeta = x - v_0 t \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta \zeta \exp\left(\frac{-\zeta^2}{2\sigma^2}\right) + v_0 t = v_0 t \end{aligned} \quad (3.46)$$

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 (3.46) 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 bereits motivierten (eindimensionalen) Impulsoperator aus (3.14):

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$\hat{p}$  wirkt nun auf Wellenfunktionen, welche funktional von der Ortskoordinate  $x$  abhängen, wodurch die Fouriertransformierte  $\phi(x, t)$  aus (3.40) verwendet werden kann. Es gilt in diesem

Fall:

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

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

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) = \\ &= \frac{\hbar |A|^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dk' k e^{-[(k'-k_0)^2 + (k-k_0)^2] d^2} e^{i(k-k')x - i(\omega-\omega')t} \stackrel{(3.47)}{=} \\ &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk \int_{-\infty}^{+\infty} dk' k e^{-[(k'-k_0)^2 + (k-k_0)^2] d^2} \delta(k' - k) e^{-i\hbar(k^2 - k'^2)t/2m} = \\ &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk k e^{-[(k-k_0)^2 + (k-k_0)^2] d^2} = \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk k e^{-2(k-k_0)^2 d^2} \end{aligned}$$

Es wird die Fouriertransformation der eindimensionalen Delta-Distribution  $\delta(k)$  verwendet:

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} \quad (3.47)$$

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

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk (k - k_0 + k_0) e^{-2(k-k_0)^2 d^2} = \\ &= \hbar |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk (k - k_0) e^{-2(k-k_0)^2 d^2} + \hbar k_0 |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-2(k-k_0)^2 d^2} = \\ &= \hbar k_0 |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-2(k-k_0)^2 d^2} \stackrel{(3.48)}{=} \hbar k_0 = p_0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

Im letzten Schritt wird wieder das gleiche Argument wie in (3.46) 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*:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\phi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dk |\tilde{\phi}(k, t)|^2 \quad (3.49)$$

Die Normierung eines Zustandes  $\phi(x, t)$  soll auch nach einer Fouriertransformation zu  $\tilde{\phi}(k, t)$  erhalten bleiben (und umgekehrt). Da in (3.42) 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 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  $p = m v_0 = m \dot{x}$  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.



### 3.3 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  $V(\mathbf{r})$  bzw. – im eindimensionalen Fall –  $V(x)$  ein lokales Minimum hat. Das Gravitationsfeld der Erde ist ein Beispiel für einen 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 (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 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!

#### 3.3.1 Konvexitätsrelationen

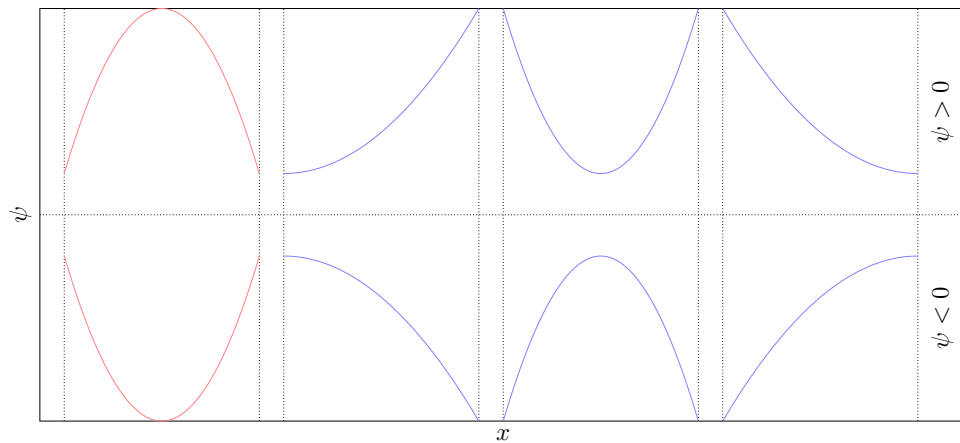
Basierend auf der stationären Schrödingergleichung und auf der Form des Potentials, können bestimmte Aussagen über die Charakteristik der Wellenfunktion  $\psi(x)$  getroffen werden. Im Folgenden soll weiterhin die zeitunabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung für stationäre Zustände behandelt 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 und kann im Rahmen einer Analyse der Wellenfunktion herangezogen werden, um das Krümmungsverhalten von  $\psi(x)$  zu beschreiben. 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).

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 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.



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

### 3.3.2 Symmetrierelationen

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:

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

Warum die Symmetrieeigenschaften des Potential die Wellenfunktionen auf diese Art beeinflussen, wird in späteren Kapitel beziehungsweise in der Vorlesung **Quantentheorie II** rigoros erläutert.

### 3.3.3 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:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.50)$$

Der Potentialtopf ist somit  $\Delta x = L$  breit und wird durch unendlich hohe Potentialwände begrenzt. Im Inneren des Topfes ist  $V(x) = 0$  und die Schrödingergleichung würde sich zu (3.10) 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:

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (3.51)$$

Für den zeitunabhängigen Fall kann so der folgende Lösungsansatz für die Schrödingergleichung gewählt werden:

$$\psi(x) = Ae^{+ikx} + Be^{-ikx} \quad (3.52)$$

Die Wellenzahl  $k$  kann mithilfe des de Broglie-Formalismus in Verbindung mit der Energie gebracht werden:  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Eingesetzt in (3.10) erhält man also:

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

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

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

Auch bei  $x = L$  verschwindet die Wellenfunktion, dass Ergebnis  $A = -B$  soll zudem sofort angewendet werden:

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

Die Sinusfunktion verschwindet, 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. Die Konstante  $C$  muss nun durch die Normierung von  $\psi(x)$  bestimmt werden: Das Teilchen muss sich mit absoluter Sicherheit im Inneren des Potentialtopfs befinden, 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:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.53)$$

Anhand (3.53) und der graphisch dargestellten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abbildung 8 erkennt man 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  $n$ :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (3.54)$$

Die Energie  $E_n$  wächst demnach quadratisch mit  $n$  an. 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:

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

Diese Relation verschwindet für alle  $n \neq m$ , 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 somit um die gleiche Wellenfunktion handelt, verschwindet das Produkt nicht und man kann von Orthogonalität sprechen. Aufgrund der Tatsache, dass  $\psi_n(x)$  zudem normiert ist, gilt sogar Orthonormalität:

$$\psi_n(x)\psi_m(x) = \delta_{nm} \quad (3.55)$$

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

$$n = \tilde{n}_0 + 1 \quad (3.56)$$

### 3.3.4 Endlich tiefer Potentialtopf

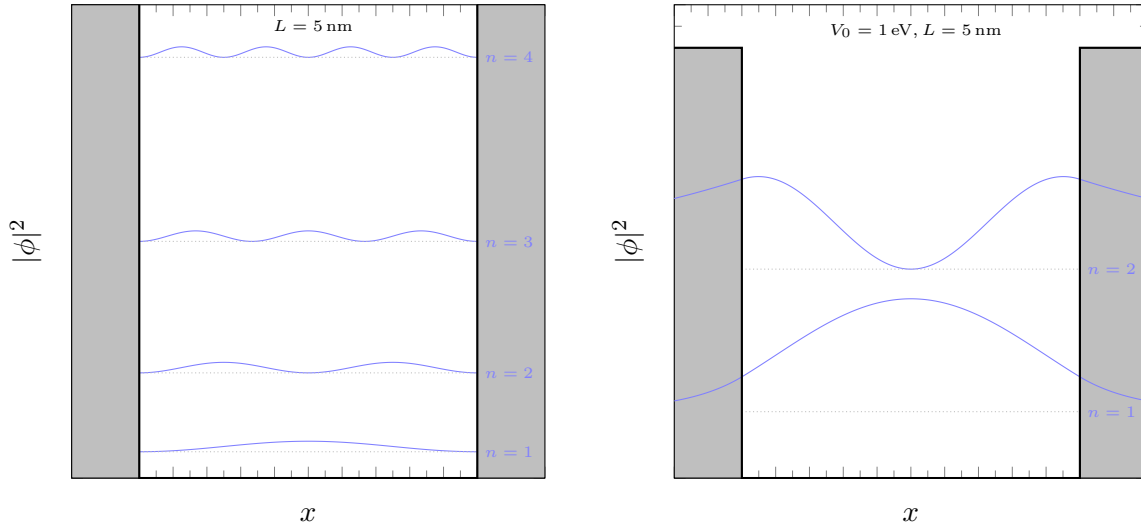
Wieder soll ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialtopf gefangen sein, allerdings hat dieser nun eine endliche Tiefe:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -L \leq x \leq L \\ V_0 > 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.57)$$

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 (3.51) 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:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.58)$$



**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  $V$  und -breite  $L$  lediglich eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit hier abgebildet ist.

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 rechte Seite der Gleichung kann wieder durch eine Konstante ersetzt werden und ist durch  $E < V_0$  mit Sicherheit eine positive Größe – für die Lösung der Differentialgleichung wird daher eine reelle Exponentialfunktion gewählt. Für die Konstante  $\kappa$  gilt:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (3.59)$$

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

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{-\kappa x} + A_2 e^{+\kappa x}, & x < -L \\ B_1 e^{-ikx} + B_2 e^{+ikx}, & -L \leq x \leq L \\ C_1 e^{-\kappa x} + C_2 e^{+\kappa x}, & L < x \end{cases} \quad (3.60)$$

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 (da sie sich sonst nicht mehr normieren lassen würde). An den Schnittpunkten  $x = -L$  und  $x = L$  muss gelten:

$$\psi_I(-L) = \psi_{II}(-L), \quad \psi_{II}(L) = \psi_{III}(L), \quad \psi'_I(-L) = \psi'_{II}(-L), \quad \psi'_{II}(L) = \psi'_{III}(L) \quad (3.61)$$

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 (3.57) 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:

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

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

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

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

$$\psi_{II,+}(L) = B \cos(kL) = Ae^{-\kappa L} = \psi_{III,+}(L) \implies A = B \cos(kL) e^{+\kappa L}$$

Die differentielle Randbedingung erlaubt, einen Zusammenhang zwischen  $k$  und  $\kappa$  zu knüpfen:

$$\frac{\psi'_{II,+}(L)}{\psi_{II,+}(L)} = -\frac{k \sin(kL)}{\cos(kL)} = -\kappa = \frac{\psi'_{III,+}(L)}{\psi_{III,+}(L)} \implies k \tan(kL) = \kappa$$

Durch die vorgegebenen Parameter  $E$  und  $V_0$  können mit (3.58) und (3.59) 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 nun zwei Bedingungen für  $k$  und  $\kappa$  zur Verfügung, um konkrete Werte zu berechnen. Für die geraden Eigenfunktionen gilt somit:

$$k \tan(kL) = \kappa \quad \text{und} \quad k^2 + \kappa^2 = \eta^2 \quad (3.62)$$

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:

$$-k \cot(kL) = \kappa \quad \text{und} \quad k^2 + \kappa^2 = \eta^2 \quad (3.63)$$

Sowohl (3.62) als auch (3.63) liefern nur nach einer numerischen Auswertung Lösungen für  $k$  und  $\kappa$ . Die Eigenenergien folgen so im Gegensatz zur quadratischen Abhängigkeit von  $n$  beim unendlichen Potentialtopf aus (3.54) keinem klaren Verlauf einer Quantenzahl  $n$ . Je breiter der Potentialtopf wird, desto geringer wird der Abstand zwischen den Energieniveaus und die Anzahl der möglichen Eigenzuständen nimmt zu. Letzteres ist auch der Fall, wenn  $V_0$  zunimmt. Ein gerechnetes Beispiel für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten eines Teilchens bei zwei möglichen Zuständen ist in Abbildung 8 gegeben.

### 3.4 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* bzw. 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 Tunneffekts beschrieben, bei dem ein Teilchen – obwohl es nach den Gesetzen der klassischen Physik dafür nicht ausreichend Energie hat – eine Potentialbarriere durchdringen (gleichsam „durchtunneln“) kann.

### 3.4.1 Teilchen an der Potentialstufe

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

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.64)$$

Es wird vorausgesetzt, dass für die kinetische Energie  $E > V_0$  gilt (man spricht in diesem Fall 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  $\psi_{II}(x)$  durch eine auslaufende Welle charakterisiert wird. Wir wählen den Ansatz:

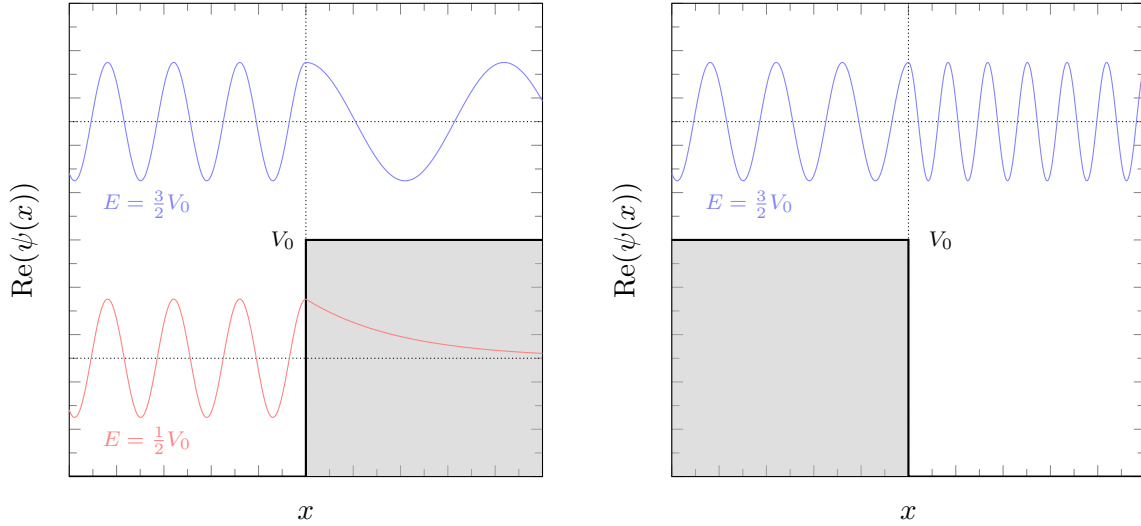
$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{+ik'x}, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.65)$$

Die Wellenzahl  $k$  ist äquivalent zu dem Ausdruck, welcher bereits in (3.58) gefunden wurde, während man für  $k'$  aus der Schrödingergleichung in Analogie zu (3.59) folgende Relation erhält:

$$k' = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \quad (3.66)$$

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

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad \text{und} \quad \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \quad (3.67)$$



**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.

Aus der ersten dieser Bedingungen folgt direkt ein Zusammenhang zwischen den Amplituden der Wellenfunktionen:

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

Die differentielle Randbedingung liefert eine weitere Beziehung:

$$\psi_I'(0) = ik(A - B) = ik'C = \psi_{II}'(0) \implies A - B = \frac{k'}{k}C$$

Die Amplituden  $B$  und  $C$  sollen in Abhängigkeit von der Amplitude 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  $C$ :

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

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

$$\psi(x) = \begin{cases} A \left( e^{+ikx} + \frac{k-k'}{k+k'} e^{-ikx} \right), & x < 0 \\ A \frac{2k}{k+k'} e^{+ik'x}, & x \geq 0 \end{cases} \quad (3.68)$$

Im Bereich des Potentials kommt es zu einer Änderung der Frequenz, je nach dem Vorzeichen des Potentials  $V_0$  entweder zu einer Erhöhung oder Erniedrigung. Mit dem Wellenvektor  $k'$  aus (3.66) erhält man:

$$\nu' = \frac{c}{\lambda'} = \frac{c}{2\pi} k' = \frac{c}{2\pi\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} \quad (3.69)$$

### 3.4.2 Transfer- und Streumatrix

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

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 \leq x \leq L \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.70)$$

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 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 (3.58) und (3.59) übereinstimmen. Es wird der folgende Lösungsansatz der Schrödingergleichung für die Potentialbarriere gewählt:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{+ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \\ Ce^{-\kappa x} + De^{-\kappa x}, & 0 \leq x \leq L \\ Fe^{+ikx} + Ge^{-ikx}, & x > L \end{cases} \quad (3.71)$$

Es gelten die folgenden Randbedingungen:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0), \quad \psi_{II}(L) = \psi_{III}(L), \quad \psi_I'(0) = \psi_{II}'(0), \quad \psi_{II}'(L) = \psi_{III}'(L) \quad (3.72)$$

Die Randbedingung für  $x = 0$  führt zu:

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= A + B = C + D = \psi_{II}(0) \\ \psi_I'(0) &= ik(A - B) = \kappa(D - C) = \psi_{II}'(0) \end{aligned}$$



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

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

Dies kann kompakter als eine Matrix angeschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{2ik} \begin{pmatrix} ik - \kappa & ik + \kappa \\ ik + \kappa & ik - \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + i\frac{\kappa}{k} & 1 - i\frac{\kappa}{k} \\ 1 - i\frac{\kappa}{k} & 1 + i\frac{\kappa}{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

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:

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

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

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

Einfaches Umformen ergibt die folgenden Ausdrücke:

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

Auch hier kann man in der Matrixschreibweise schreiben:

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - i\frac{k}{\kappa})e^{+L(ik+\kappa)} & (1 + i\frac{k}{\kappa})e^{-L(ik-\kappa)} \\ (1 + i\frac{k}{\kappa})e^{+L(ik-\kappa)} & (1 - i\frac{k}{\kappa})e^{-L(ik+\kappa)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (3.74)$$

Setzt man (3.73) mit (3.74) in Beziehung erhält man einen Zusammenhang zwischen der einlaufenden und der auslaufenden Welle:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = P \cdot Q \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

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:

$$\begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ G \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{M_{11}} A - \frac{M_{12}}{M_{11}} G = S_{21} A + S_{22} G \\ B &= \frac{M_{21}}{M_{11}} A - \frac{M_{21} M_{12}}{M_{11}} G + M_{22} G = \frac{M_{21}}{M_{11}} A + \frac{M_{22} M_{11} - M_{21} M_{12}}{M_{11}} G = S_{11} A + S_{12} G \end{aligned}$$

Für die Streumatrix ausgedrückt in Komponenten der Transfermatrix gilt somit:

$$S = \frac{1}{M_{11}} \begin{pmatrix} M_{21} & -M_{12} \\ 1 & M_{22} M_{11} - M_{21} M_{12} \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

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:

$$\begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix} = \frac{1}{M_{11}} \begin{pmatrix} M_{21} \\ 1 \end{pmatrix} A \quad (3.78)$$

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

$$t = \frac{F}{A} = S_{21} = \frac{1}{M_{11}} \quad \text{und} \quad T = |t|^2 = |S_{21}|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.79)$$

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

$$r = \frac{B}{A} = S_{11} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad \text{und} \quad R = |r|^2 = |S_{11}|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (3.80)$$

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

### 3.4.3 Wahrscheinlichkeitsstromdichte der Streuung

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $j(x)$  muss auch bei der Transmission durch die Potentialbarriere erhalten sein.  $j(x)$  aus (3.24) ist in diesem eindimensionalen, zeitunabhängigen Fall gegeben durch:

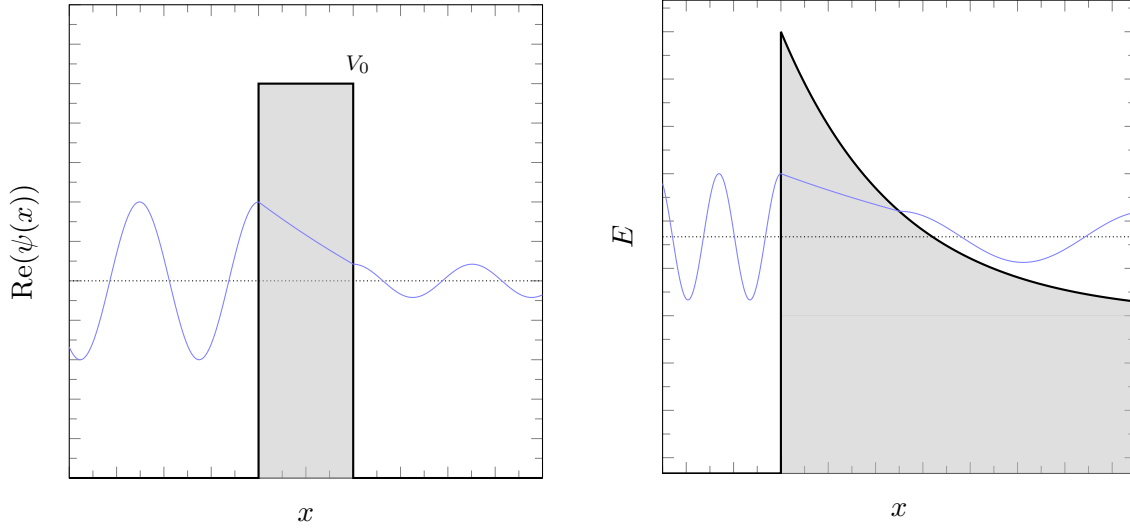
$$j(x) = \text{Re} \left( \psi^* \cdot \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \psi \right)$$

Für die Wellenfunktionen  $\psi_{\text{I}}(x)$  in  $(-\infty, 0)$  und  $\psi_{\text{III}}(x)$  in  $(L, \infty)$  gelten die Lösungen:

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

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte auf der linken Seite der Barriere ergibt:

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



**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.

Auf der rechten Seite der Barriere finden wir:

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

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

$$1 = R + T \quad (3.81)$$

Aufgrund der funktionalen Abhängigkeit von  $R$  und  $T$  von den Komponenten der Transfermatrix, ist es im Falle einer Resonanz möglich, dass  $T = 1$  und  $R = 0$  (dies ist der Fall, wenn  $M_{21} = 0$ ). Bei einer endlichen Potentialbarriere gilt gegen jede klassische Intuition, dass  $T \neq 0$  immer gelten muss, da  $M_{11}$  nicht verschwindet – in der klassischen Physik ist der Fall  $R = 1$  bei  $E < V_0$  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:

$$S^{-1} = S^\dagger \quad \text{und} \quad SS^{-1} = SS^\dagger = \mathbb{1} \quad (3.82)$$

Der Beweis von (3.82) folgt über die Wahrscheinlichkeitsstromdichtenerhaltung auf der linken und rechten Seite der Barriere ( $j_{\text{I}}(x) = j_{\text{III}}(x)$ ), wobei wir von einem Ansatz der Form (3.71) ausgehen:

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

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 Gleichheitsrelation:

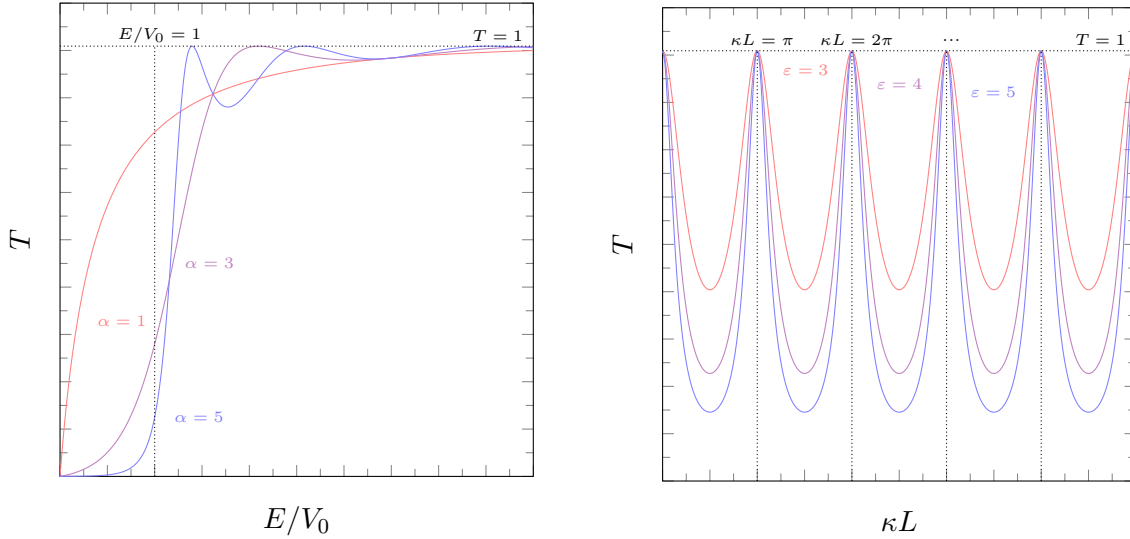
$$\psi_{\text{in}}^*(x)\psi_{\text{in}}(x) = \psi_{\text{aus}}^*(x)\psi_{\text{aus}}(x) \stackrel{(3.76)}{=} \psi_{\text{in}}^*(x)S^\dagger S\psi_{\text{in}}(x) \stackrel{!}{=} \psi_{\text{in}}^*(x)\psi_{\text{in}}(x)$$

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

### 3.4.4 Tunneleffekt

Ausgehend von einer Transmissionsmatrix  $M$  aus (3.73) und (3.74) können wir die Transmissionswahrscheinlichkeit durch eine Barriere der Länge  $\Delta x = L$  berechnen.

Dabei erkennen wir: Das klassisch verbotene Durchdringen in eine Barriere (Abbildung 11) nennen wir 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 es (fast) immer auch zur Reflexion  $R > 0$  kommt (Fabry-Perot-Interferenzen).



**Abb. 11:** (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.

#### Beispiel: Transmissionswahrscheinlichkeit durch Barriere

Die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Teilchens (3.79) 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 (3.73) und (3.74):

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

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

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

$k$  und  $\kappa$  sind äquivalent zu den Ausdrücken, welche in (3.58) und (3.59) gefunden wurden, allerdings soll  $\kappa$  jetzt über das Verhältnis der Energie des einfallenden Teilchens zum Potential  $x = E/V_0$  dargestellt werden:

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

$\varepsilon$  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 der Form:

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

## 4 Formale Struktur der Quantentheorie

**Motivation: Dirac-Notation und Hilbertraum ermöglichen neue Einsichten und vereinfachen so manche Berechnung**

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 aber überhaupt normiert werden kann, muss sie quadratintegrabel sein. Daher gehören Wellenfunktionen zum Raum  $L^2$  der quadratintegrablen 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.

### 4.1 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:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

In der Dirac-Notation verwendet man die beiden Hälften von  $\langle \phi | \psi \rangle$  auch außerhalb des Skalarprodukts: Den Quantenzustand, der 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 z.B. 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.

#### 4.1.1 Hilbertraum und Ket-Vektoren

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

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (4.2)$$

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.

### 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)

Die oben angeführte Definition für einen Vektorraum bedeutet im Wesentlichen, dass es Vektoren und Skalare („Zahlen“) 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. Statt  $u, v, w \in \mathcal{V}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{K}$  schreiben wir daher  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle \in \mathcal{H}$  und  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ .

Für die Ket-Vektoren  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle$  und Skalare  $\alpha, \beta$  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 gelten, 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. Hier müssen wir vom Erfordernis der Normierbarkeit ausnahmsweise abweichen; 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.

### 4.1.2 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 ja ursprünglich „extrahiert“ haben: Immer wenn wir einen Bra-Vektor  $\langle\phi|$  mit einem Ket-Vektor  $|\psi\rangle$  zusammenbringen, 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:

$$\begin{aligned}\langle\phi|(\alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle) &= \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) (\alpha\psi_1(\mathbf{r}) + \beta\psi_2(\mathbf{r})) = \\ &= \alpha \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r}) + \beta \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) = \\ &= \alpha \langle\phi|\psi_1\rangle + \beta \langle\phi|\psi_2\rangle\end{aligned}\quad (4.3)$$

Der Raum aller Bra-Vektoren ist also der *Raum aller linearen Funktionalen* des Hilbertraums! Diesen Raum nennt man den *Dualraum*. Es lässt sich leicht zeigen, dass alle Punkte aus dem vorangegangenen Abschnitts auch für Dualvektoren erfüllt sind, und somit ist auch für den Dualraum die Definition eines Vektorraums erfüllt. Es ist daher gerechtfertigt, von Bra-Vektoren zu sprechen.

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

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi| \quad \text{und} \quad \langle\psi|^\dagger = |\psi\rangle \quad (4.4)$$

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.

### 4.1.3 Das Skalarprodukt

#### Vertiefung: Definition Hilbertraum

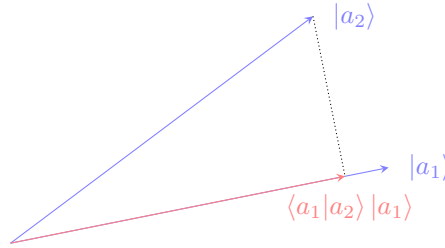
Ein Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist ein (linearer) Vektorraum mit einem Skalarprodukt  $\langle\psi|\psi\rangle$ , welches eine entsprechende Norm  $\| \psi \| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$  induziert. Der Raum muss außerdem vollständig sein, was bedeutet, dass für jede konvergente Cauchy-Folge  $\psi_i \in \mathcal{H}$  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 obenstehender 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 ist der Fall: Ein



Skalarprodukt der Form  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$  ist als Ausgangspunkt unserer Überlegungen jedenfalls schon vorhanden.



**Abb. 12:** Schematische Darstellung des Skalarproduktes als Projektion eines Vektors  $|a_2\rangle$  auf  $|a_1\rangle$ .

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 anschaulichen 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:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 \quad (4.5)$$

$|\psi_1\rangle$  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:

$$||\psi|| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \geq 0 \quad (4.6)$$

Dass der Ausdruck (4.6) 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 (4.6) liefert dann und nur dann den Wert Null, wenn  $|\psi\rangle$  gleich dem Nullvektor  $|0\rangle$  ist:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 0 \iff |\psi\rangle = |0\rangle \quad (4.7)$$

Eine weitere Eigenschaft des Skalarproduktes (nach unserer Definition) ist, dass es linear im zweiten Argument ist:

$$\langle \psi_1 | \alpha \psi_2 + \beta \psi_3 \rangle = \langle \psi_1 | \alpha \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \beta \psi_3 \rangle = \alpha \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \beta \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle \quad (4.8)$$

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

$$\langle \alpha \psi_1 + \beta \psi_2 | \psi_3 \rangle = \langle \alpha \psi_1 | \psi_3 \rangle + \langle \beta \psi_2 | \psi_3 \rangle = \alpha^* \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + \beta^* \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle \quad (4.9)$$

(4.8) und (4.9) zusammen bedeuten, dass es sich beim Skalarprodukt um eine sogenannte *Sesquilinearform* mit der folgenden Eigenschaft handelt:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle \quad (4.10)$$

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

$$|\alpha \psi\rangle = \alpha |\psi\rangle \quad (4.11)$$

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

$$\langle \psi \alpha | = \langle \psi | \alpha^* \quad (4.12)$$

Weiters gilt wegen der allgemeinen Regel  $(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$ :

$$(\alpha|\psi\rangle)^\dagger = |\psi\rangle^\dagger \alpha^\dagger = \langle\psi| a^* \quad (4.13)$$

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

$$|\langle\psi_1|\psi_2\rangle| \leq \|\psi_1\| \cdot \|\psi_2\| \quad (4.14)$$

Mit (4.14) kann auch die *Dreiecksungleichung* für beliebige Zustandsvektoren  $|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  motiviert werden:

$$\|\psi_1 + \psi_2\| \leq \|\psi_1\| + \|\psi_2\| \quad (4.15)$$

#### 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:

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

Ebendiese Ungleichheit folgt aus (4.14), 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:

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

#### 4.1.4 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:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (4.16)$$

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  $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ , 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 (4.16) 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:

$$|\psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle + \dots + c_N |\phi_N\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

Der zugehörige Bra-Vektor  $\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger$  wird dann entsprechend durch den komplex konjugierten, transponierten Spaltenvektor von (4.17), also einen Zeilenvektor dargestellt:

$$\langle\psi| = c_1^* \langle\phi_1| + c_2^* \langle\phi_2| + \cdots + c_N^* \langle\phi_N| \xrightarrow{\{\phi_i\}} (c_1^*, c_2^*, \dots, c_N^*) \quad (4.18)$$

Es ist zu beachten, dass die Zahlenwerte in den Vektoren (4.17) und (4.18) 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  $\{\phi_i\}$ ). Das Skalarprodukt  $\langle\psi|\psi\rangle$  kann als Multiplikation von Zeilen- und Spaltenvektor ausgedrückt werden, und ist von der gewählten Basis unabhängig, weswegen durchaus ein Gleichheitszeichen verwendet werden kann:

$$\langle\psi|\psi\rangle = (c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_N^*) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = c_1^* c_1 + c_2^* c_2 + \cdots + c_N^* c_N \quad (4.19)$$

#### 4.1.5 Operatoren in der Braket-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 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 von rechts auf  $|\psi\rangle$  ist nicht definiert:

$$|\hat{A}\psi_1\rangle = \hat{A}|\psi_1\rangle = |\psi_2\rangle \quad (4.20)$$

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

$$\langle\hat{A}\psi_1| = \langle\psi_1| \hat{A}^\dagger = \langle\psi_2| \quad (4.21)$$

Dass wir in (4.21) schreiben können  $\langle\hat{A}\psi_1| = \langle\psi_1| \hat{A}^\dagger$  liegt daran, dass die Bra-Klammer  $\langle\cdot|$  wie ein „dagger“-Operator wirkt und die Regel  $(XY)^\dagger = Y^\dagger X^\dagger$  geltend wird. Besondere Bedeutung in der Quantenmechanik haben *hermitesche* Operatoren. Für diese gilt:  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ . Solche Operatoren wirken auf einen Ket-Vektor (nach rechts) gleich wie auf einen Bra-Vektor (nach links). *Unitäre* Operatoren haben die Eigenschaft, dass die Inverse und die Adjungierte eines Operators  $\hat{U}$  übereinstimmen:

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger \quad \text{und} \quad \hat{U}\hat{U}^{-1} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{1} \quad (4.22)$$

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

$$\forall \psi, \phi : \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\phi\rangle = [(\langle\psi|\hat{A}|\phi\rangle)^\dagger]^* = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle^* \quad (4.23)$$

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

$$\hat{A}|\alpha\psi\rangle = \hat{A}\alpha|\psi\rangle = \alpha\hat{A}|\psi\rangle \quad (4.24)$$

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:

$$\hat{A}|\psi_1 + \psi_2\rangle = \hat{A}(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle) = \hat{A}|\psi_1\rangle + \hat{A}|\psi_2\rangle \quad (4.25)$$

## 4.2 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 z.B.  $|\psi_2\rangle$  nennen können:

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

Es gibt jedoch für einen Operator  $\hat{A}$  auch Zustände  $|a_i\rangle$ , so dass folgende Beziehung gilt:

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle \quad (4.26)$$

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 mehrere geben kann, nummerieren wir sie mit dem Subindex  $i$  und kennzeichnen sie durch den Skalar  $a_i$ , den sie bei Wirkung von  $\hat{A}$  liefern. Generell sollte uns (4.26) an das Eigenwertproblem aus der linearen Algebra erinnern, wo man zu einer Matrix  $A$  Eigenvektoren  $\mathbf{v}_i$  und Skalare  $\lambda_i$  sucht, so dass die Eigenwertgleichung  $A\mathbf{v}_i = \lambda_i\mathbf{v}_i$  erfüllt ist. Gleichung (4.26) 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 zu Grunde 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:

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (4.27)$$

Und genauso, wie es bei einer hermiteschen Matrix  $A = A^\dagger$  nur reelle Eigenwerte  $\lambda_i$  gibt, hat ein hermitescher Operator  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  nur 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:

$$\underbrace{\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle}_{\substack{\hat{A} \text{ wirkt nach} \\ \text{rechts}}} = \underbrace{\langle a_i | a_i \rangle}_{\substack{\text{Skalar } a_i \text{ ver-} \\ \text{tauscht mit } \langle a_i |}} = a_i \underbrace{\langle a_i | a_i \rangle}_{\text{normiert}} = a_i \quad (4.28)$$

Wenn der Operator  $\hat{A}$  hermitesch ist, kann man das aber auch so anschreiben:

$$\underbrace{\langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle}_{\hat{A} = \hat{A}^\dagger} = \underbrace{\langle a_i | \hat{A}^\dagger | a_i \rangle}_{\substack{\hat{A}^\dagger \text{ wirkt nach} \\ \text{links}}} = \underbrace{\langle a_i | a_i^* \rangle}_{\substack{\text{Skalar } a_i^* \text{ ver-} \\ \text{tauscht mit } \langle a_i |}} = a_i^* \underbrace{\langle a_i | a_i \rangle}_{\text{normiert}} = a_i^* \quad (4.29)$$

Damit Gleichungen (4.28) und (4.29) gleichzeitig erfüllt sind, muss gelten:

$$a_i = a_i^* \iff a_i \in \mathbb{R} \quad (4.30)$$

Hermitesche Operatoren haben also tatsächlich reelle Eigenwerte. Doch was bedeutet das physikalisch? Rufen wir uns dazu in Erinnerung: Ket-Vektoren wie  $|a_i\rangle$  entsprechen *Zuständen* von Quantensystemen. Die Anwendung eines hermiteschen Operators  $\hat{A}$  auf einen Zustand ist in der Quantentheorie mit der Messung der entsprechenden 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  $|a_1\rangle$ , messen wir *immer* den Messwert  $a_1$
- Befindet sich das System im Eigenzustand  $|a_2\rangle$ , messen wir *immer* den Messwert  $a_2$
- etc.

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.

### 4.3 Orthogonalität der Eigenzustände von hermiteschen Operatoren

Wir haben in (4.30) gezeigt, dass hermitesche Operatoren reelle Eigenwerte  $a_i \in \mathbb{R}$  haben. Das bedeutet aber, 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:

$$\begin{aligned}\hat{A}|a_i\rangle &= a_i|a_i\rangle \\ \langle a_i|\hat{A} &= \langle a_i|a_i\end{aligned}$$

Damit ist es einfach zu 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:

$$\begin{aligned}\langle a_j|\hat{A}|a_i\rangle &= a_i\langle a_j|a_i\rangle \\ \langle a_j|\hat{A}|a_i\rangle &= a_j\langle a_j|a_i\rangle\end{aligned}\tag{4.31}$$

Ziehen wir in (4.31) die untere von der oberen Gleichung ab, erhalten wir:

$$0 = (a_i - a_j)\langle a_j|a_i\rangle\tag{4.32}$$

Gilt für alle Eigenwerte  $a_i \neq a_j$ , dann sagt man, dass sie nicht entartet sind und die einzige nicht-triviale Möglichkeit (4.32) zu erfüllen ist:

$$\langle a_i|a_j\rangle = 0\tag{4.33}$$

Das bedeutet, 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.

#### 4.3.1 Entartung

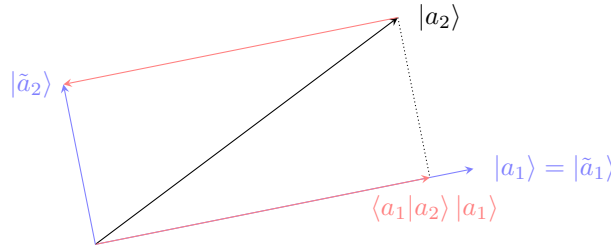
Der Fall der Entartung soll nun genauer betrachtet werden: Es gelte für die ersten beiden Eigenwerte  $a_1 = a_2$ . Die zugehörigen Eigenfunktionen  $|a_1\rangle$  und  $|a_2\rangle$  seien zwar normiert, aber sie stehen wegen der Entartung nicht orthogonal zueinander:  $\langle a_1|a_2\rangle \neq 0$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

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:

$$|\tilde{a}_1\rangle = |a_1\rangle\tag{4.34}$$

Für  $|\tilde{a}_2\rangle$  wird zunächst  $|a_2\rangle$  auf  $|a_1\rangle$  projiziert, wodurch wir den parallele Anteil der beiden Eigenzustände erhalten – dieser ist durch den in der Abbildung 13 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:

$$|\tilde{a}_2\rangle = |a_2\rangle - \langle a_1|a_2\rangle |a_1\rangle \quad (4.35)$$



**Abb. 13:** 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.

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

$$\begin{aligned} \langle \tilde{a}_1|\tilde{a}_2\rangle &= \langle a_1|\tilde{a}_2\rangle \stackrel{(4.35)}{=} \\ &= \langle a_1|(|a_2\rangle - \langle a_1|a_2\rangle |a_1\rangle) = \\ &= \langle a_1|a_2\rangle - \langle a_1|\langle a_1|a_2\rangle |a_1\rangle = \quad | \langle a_1|a_2\rangle \text{ ist ein Skalar} \Rightarrow \text{rausziehen} \\ &= \langle a_1|a_2\rangle - \langle a_1|a_2\rangle \langle a_1|a_1\rangle = \quad | \langle a_1|a_1\rangle = 1 \\ &= \langle a_1|a_2\rangle - \langle a_1|a_2\rangle = 0 \quad \square \end{aligned} \quad (4.36)$$

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

$$|\tilde{a}_i\rangle = |a_i\rangle - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\langle a_j|a_i\rangle}{\langle a_j|a_j\rangle} |a_j\rangle \quad (4.37)$$

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

#### 4.4 Matrixdarstellung eines Operators

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

$$A_{ij} = \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle = \langle a_i|a_j|a_j\rangle = a_j \langle a_i|a_j\rangle \quad (4.38)$$

Weil  $a_j$  eine skalare Größe ist, konnten wir sie im letzten Schritt aus der Bracket-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.

Treten keine Entartungen auf, können weitere Aussagen über  $A_{ij}$  getroffen werden: Da jedem Eigenwert eine einzige Eigenfunktion zugeordnet ist, müssen diese alle jeweils orthogonal zueinander stehen, und (4.38) vereinfacht sich zu:

$$A_{ij} = \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle = a_i \langle a_i|a_j\rangle = a_i \delta_{ij} \quad (4.39)$$

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

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & & \\ 0 & a_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} = \text{diag}\{a_1, a_2, \dots\} \quad (4.40)$$

Lässt man die Annahme fallen, dass keine Entartungen auftreten, geht zwar die Diagonalität verloren, allerdings gilt weiterhin Blockdiagonalität. Nehmen wir z.B. an zwei Eigenfunktionen  $|a_k\rangle$  und  $|a_l\rangle$  von insgesamt vier haben denselben Eigenwert  $a_k$ . Dann gilt  $\langle a_k | a_l \rangle \neq \delta_{kl}$ . Die  $4 \times 4$  Matrix ist dann blockdiagonal:

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & & \\ 0 & a_2 & & \\ & & \begin{pmatrix} \ddots & \dots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Die Form der Blockmatrix kann im speziellen Fall (zweifache Entartung der Eigenzustände ( $|a_3\rangle$  und  $|a_4\rangle$  mit einem gemeinsamen Eigenwert  $a_3$ ) 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:

$$A_{34}^{\text{Block}} = a_3 \begin{pmatrix} 1 & \langle a_3 | a_4 \rangle \\ \langle a_4 | a_3 \rangle & 1 \end{pmatrix} = a_3 \begin{pmatrix} 1 & \langle a_3 | a_4 \rangle \\ \langle a_3 | a_4 \rangle^* & 1 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

#### 4.4.1 Projektionen und Spektraldarstellung

Nach (4.16) 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:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.43)$$

Jeder Entwicklungskoeffizient  $c_i$  in (4.43) kann bei einem ONS – genau so wie im anschaulichen  $\mathbb{R}^3$  – einfach durch Projektion auf den entsprechenden Basisvektor  $|\phi_i\rangle$  berechnet werden:

$$c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (4.44)$$

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:

$$\mathbb{1} = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (4.45)$$

Wenn wir eine vollständige Eins auf eine Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  wirken lassen, erhalten wir natürlich wieder  $|\psi\rangle$ :  $\mathbb{1} |\psi\rangle = |\psi\rangle$ . Sehen wir uns genauer an, was passiert, wenn wir die vollständige Eins so wie in (4.45) definiert auf  $|\psi\rangle$  wirken lassen:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle \stackrel{(4.45)}{=} \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \psi \rangle |\phi_i\rangle \stackrel{(4.44)}{=} \sum_i c_i |\phi_i\rangle \stackrel{(4.43)}{=} |\psi\rangle \quad \square$$

Somit können wir  $|\phi_i\rangle\langle\phi_i|$  als einen Operator  $\hat{P}_i$  auffassen, der den  $i$ -ten Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  mal  $\phi_i$  liefert:

$$\hat{P}_i |\psi\rangle = c_i |\phi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{P}_i = |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (4.46)$$

$\hat{P}_i$  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:

$$\hat{P}_i^2 \stackrel{(4.46)}{=} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \stackrel{(4.46)}{=} \hat{P}_i \quad \square$$

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

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} \stackrel{(4.45)}{=} \\ &= \left( \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| \right) \hat{A} \left( \sum_j |a_j\rangle\langle a_j| \right) = \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle\langle a_i| \hat{A} |a_j\rangle\langle a_j| = \quad | \hat{A} |a_j\rangle = a_j |a_j\rangle \\ &= \sum_i \sum_j |a_i\rangle\langle a_i| a_j |a_j\rangle\langle a_j| = \quad | a_j \text{ ist ein Skalar} \Rightarrow \text{herausziehen} \\ &= \sum_i \sum_j a_j |a_i\rangle\langle a_i| a_j \langle a_j| = \quad | \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij} \\ &= \sum_i \sum_j a_j |a_i\rangle \delta_{ij} \langle a_j| = \\ &= \sum_i a_i |a_i\rangle\langle a_i| \end{aligned} \quad (4.47)$$

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

$$\hat{A} \xrightarrow{\{|a_i\rangle\}} \begin{pmatrix} a_1 & & \\ & a_2 & \\ & & \ddots \\ & & & a_N \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

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:

$$\hat{A}^\dagger = \sum_i a_i (|\phi_i\rangle\langle\phi_i|)^\dagger = \sum_i a_i^* \langle\phi_i|^\dagger |\phi_i\rangle^\dagger = \sum_i a_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \hat{A} \quad (4.49)$$

## 4.5 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 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, und daher können wir allgemeine Zustände  $|\psi\rangle$  als Superposition der Eigenzuständen  $|a_i\rangle$  darstellen:  $|\psi\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle$  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 z.B. 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 z.B. in einer eindimensionalen Aufgabenstellung 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 z.B. zu  $\tilde{\psi}(p)$  übergeht.

#### 4.5.1 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 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:

$$\hat{x} |x\rangle = x |x\rangle \quad (4.50)$$

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

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \quad (4.51)$$

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:

$$\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \quad (4.52)$$

Selbstverständlich lässt sich zu (4.52) 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:

$$\hat{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle = \mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \quad (4.53)$$

An dieser Stelle müssen wir beachten: Die Wirkung von  $\hat{\mathbf{p}}$  beziehungsweise  $\hat{\mathbf{k}}$  aus (4.52) und (4.53) 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.

#### 4.5.2 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:

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

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:

$$|\psi\rangle = \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx c(x) |x\rangle \quad (4.54)$$

Auch die Normierung kann in ähnlicher Form dargestellt werden, wobei wir (4.55) später genauer motivieren wollen:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx c^*(x) c(x) = 1 \quad (4.55)$$

Gleichzeitig wissen wir, dass man das Skalarprodukt  $\langle\psi|\psi\rangle$  auch so ausdrücken kann:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx \psi^*(x) \psi(x) = 1 \quad (4.56)$$

Ein Vergleich von Gleichung (4.55) und (4.56) offenbart, dass  $c(x)$  und  $\psi(x)$  identisch sind, wobei gilt:  $c(x) = \langle x|\psi\rangle$ . Somit wissen wir nun, wie man formal vom abstrakten Vektor  $|\psi\rangle$  zur Wellenfunktion  $\psi(x)$  kommt:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad (4.57)$$

Im dreidimensionalen Raum gilt nach gleicher Argumentation wie im eindimensionalen Fall natürlich analog:

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\psi\rangle} \quad (4.58)$$

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

$$\boxed{\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}|\psi\rangle} \quad (4.59)$$

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

$$\bar{\psi}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k}|\psi\rangle \quad (4.60)$$

So erkennt man Folgendes: Genau so, wie z.B. ein und derselbe Ortsvektor  $\mathbf{r}$  im euklidischen Raum durch ganz unterschiedliche Zahlenwerte (Entwicklungskoeffizienten  $c_i$ ) dargestellt werden kann, wenn man die Basis wechselt, 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.

### 4.5.3 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 z.B. der Ortsbasis  $\{|x\rangle\}$ , gilt analog:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (4.61)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x') f(x) = f(x') \quad (4.62)$$

#### 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:

$$\langle \delta, f \rangle = f(0) \quad (4.63)$$

Diese Paarung geschieht formal in einem Integral der folgenden Form:

$$\langle \delta, f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) f(x) = f(0) \quad (4.64)$$

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:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) = 1 \quad (4.65)$$

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 (4.63) und (4.64) definiert und wird daher 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:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2\sigma^2)} \\ \delta(x) &= \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{\pi x} \sin(nx) \end{aligned} \quad (4.66)$$

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

$$f(x)\delta(x - x_0) = f(x_0)\delta(x - x_0) \quad (4.67)$$

$$\delta(x) = \delta(-x) \quad (4.68)$$

$$x\delta(x) = 0 \quad (4.69)$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x) \quad (4.70)$$

$$|x| \delta(x^2) = \delta(x) \quad (4.71)$$

Im Falle der folgenden Relation (4.72) sind  $x_i$  die einfachen Nullstellen der Funktion  $f(x)$ .

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} \quad (4.72)$$

In (4.57) haben wir gelernt, dass  $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$  gilt. Damit ist der Ausdruck  $\langle x|x'\rangle$  in Gleichung (4.61) 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:

$$\langle x|x'\rangle = \phi_{x'}(x) = \delta(x - x') \quad (4.73)$$

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

$$\begin{aligned} \langle p|p'\rangle &= \phi_{p'}(p) = \delta(p - p') \\ \langle k|k'\rangle &= \phi_{k'}(k) = \delta(k - k') \end{aligned} \quad (4.74)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \phi_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) = \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \langle \mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle &= \phi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{p}) = \delta^{(3)}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \\ \langle \mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle &= \phi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{k}) = \delta^{(3)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{aligned} \quad (4.75)$$

Wir wollen nun die Wirkung des Ortsoperators  $\hat{x}$  in der Ortsbasis bestimmen. Die zu erfüllende Eigenwertgleichung lautet:

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

Um Beziehung (4.73) ausnutzen zu können, multiplizieren wir diese Relation von links mit  $\langle x|$ . Es folgt:

$$\langle x|\hat{x}|x'\rangle = \begin{cases} \langle x|\hat{x}|x'\rangle = \langle x|x'|x'\rangle = x' \langle x|x'\rangle \stackrel{(4.73)}{=} x' \delta(x - x') \\ \langle x|\hat{x}|x'\rangle = \langle x|x|x'\rangle = x \langle x|x'\rangle \stackrel{(4.73)}{=} x \delta(x - x') \end{cases} \quad (4.76)$$

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 gilt:  $x\delta(x - x') = x' \delta(x - x')$ . Vergleicht man das mit (4.76), erkennt man die (sehr einfache) Form des Ortsoperators im ein- und dreidimensionalen Ortsraum:

$$\hat{x} \xrightarrow{\{|x\rangle\}} x \quad (4.77)$$

$$\hat{\mathbf{r}} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} \mathbf{r} \quad (4.78)$$

Entsprechend gilt für den Impulsoperator im Impulsraum, wobei wir analog zum Ortsraum argumentieren können:

$$\hat{p} \xrightarrow{\{|p\rangle\}} p \quad (4.79)$$

$$\hat{\mathbf{p}} \xrightarrow{\{|\mathbf{p}\rangle\}} \mathbf{p} \quad (4.80)$$

Als nächstes ermitteln wir die Impulseigenfunktionen 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 Ortsdarstellung des Impulsoperators (3.15) ausnutzen:

$$\langle x|\hat{p}|p\rangle = \langle x|\hat{p}p\rangle = \langle x|p|p\rangle = p\langle x|p\rangle = p\phi_p(x) \xrightarrow{(3.15)} -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi_p(x) = p\phi_p(x) \quad (4.81)$$

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:

$$\begin{aligned} \phi_p(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx} \quad | \quad p = \hbar k \Rightarrow k = p/\hbar \\ \phi_p(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ipx/\hbar} \end{aligned} \quad (4.82)$$

Zu beachten ist, dass  $\phi_p(x)$  kein Element des Hilbertraums ist, weil ebene Wellen örtlich nicht begrenzt und daher nicht quadratintegrabel sind, da das Integral über den kompletten Raum gegen unendlich strebt. Durch Superposition von ebenen Wellen lassen sich aber, wie in Kapitel 3.2 gezeigt, Wellenpakete mit begrenzter Ausdehnung formen, die dann doch ein Element von  $\mathcal{H}$  bilden. Um zu zeigen, dass Ansatz (4.82) das Eigenwertproblem löst, müssen wir in (4.81) einsetzen:

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

Somit haben wir gezeigt: Ausdruck (4.82) stellt die Impulseigenfunktionen in der Ortsbasis dar. Wir können also die Eigenfunktion  $|p\rangle$  des Impulsoperators, ausgedrückt in der Ortsbasis, wie folgt anschreiben:

$$\langle x|p\rangle = \phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \quad (4.83)$$

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:

$$\langle x|k\rangle = \phi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx} \quad (4.84)$$

Im dreidimensionalen Raum können wir einen ähnlichen Ansatz wählen:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle &= \phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \langle \mathbf{r}|\mathbf{k}\rangle &= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.85)$$

Als letzter Punkt in diesem Abschnitt fehlt noch die Eigenfunktion  $|x\rangle$  des Ortsoperators, ausgedrückt in der Impulsbasis bzw.  $k$ -Basis. Wegen  $\langle p|x\rangle = \langle x|p\rangle^*$ , kann man diese, mit einem Blick auf (4.83) und (4.84) sofort anschreiben:

$$\begin{aligned} \langle p|x\rangle &= \phi_x(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ipx/\hbar} \\ \langle k|x\rangle &= \phi_x(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx} \end{aligned} \quad (4.86)$$

Im dreidimensionalen Raum gilt wieder analog:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle &= \phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \langle \mathbf{k}|\mathbf{r}\rangle &= \phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.87)$$

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.

#### 4.5.4 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):**

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) e^{-ipx/\hbar} \quad \text{und} \quad \bar{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) e^{-ikx} \quad (4.88)$$

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

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_V d^3r \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{und} \quad \bar{\psi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_V d^3r \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.89)$$

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

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p) e^{+ipx/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \bar{\psi}(k) e^{+ikx} \quad (4.90)$$

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

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{p^3} d^3p \tilde{\psi}(\mathbf{p}) e^{+i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{k^3} d^3k \bar{\psi}(\mathbf{k}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.91)$$

**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 Integrale in (4.88) aus:

$$\tilde{\delta}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) e^{-ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \quad (4.92)$$

$$\bar{\delta}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x_0) e^{-ik(x-x_0)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.93)$$

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

**Rücktransformation der (transformierten) Delta-Distribution vom Impulsraum in den Ortsraum- Integraldarstellung der Delta-Distribution:**

Durch Einsetzen der transformierten Delta-Distributionen  $\tilde{\delta}(p) = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$  bzw.  $\bar{\delta}(k) = 1/\sqrt{2\pi}$  in die Rücktransformationen (4.90) erhalten wir Integral-Ausdrücke für die Delta-Distribution, die in der Praxis oft verwendet werden:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ip(x-x_0)/\hbar} \quad (4.94)$$

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik(x-x_0)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x_0)} \quad (4.95)$$

So wie im Abschnitt 4.4.1 eine „vollständige Eins“  $\mathbb{1}$  durch Aufsummieren über alle Basisvektoren eines diskreten VONS gebildet wurde – siehe Gleichung (4.45) – 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:

$$\mathbb{1} = \int dx |x\rangle \langle x| = \int dp |p\rangle \langle p| = \int dk |k\rangle \langle k| \quad (4.96)$$

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

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle = \begin{cases} \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle, & \text{(Ortsraum)} \\ \int dp |p\rangle \langle p|\psi\rangle, & \text{(Impulsraum)} \\ \int dk |k\rangle \langle k|\psi\rangle, & \text{(k-Raum)} \end{cases} \quad (4.97)$$

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 z.B. die Identität  $\langle x|x'\rangle = \delta(x - x')$  mit Hilfe der Fourier-Integraldarstellung der Delta-Funktion (4.94) beweisen kann:

$$\begin{aligned} \langle x|x'\rangle &= \langle x|\mathbb{1}|x'\rangle \stackrel{(4.96)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle x|k\rangle \langle k|x'\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle k|x\rangle^* \langle k|x'\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi_x^*(k) \phi_{x'}(k) \stackrel{(4.83)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx'} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(x-x')} \stackrel{(4.94)}{=} \delta(x - x') \end{aligned} \quad (4.98)$$

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

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(k) &= \langle k|\psi\rangle = \langle k|\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(4.96)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle k|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_x(k) \psi(x) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) \phi_x(k) \stackrel{(4.83)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi(x) e^{-ikx} \end{aligned} \quad (4.99)$$

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

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \langle x|\psi\rangle = \langle x|\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(4.96)}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \langle x|k\rangle \langle k|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk \phi_k(x) \bar{\psi}(k) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dk \bar{\psi}(k) \phi_k(x) \stackrel{(4.83)}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \bar{\psi}(k) e^{ikx} \end{aligned} \quad (4.100)$$

### Vertiefung: Wirkung des Impulsoperators im Ortsraum

Bereits in (3.15) 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:

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi(x) &= \langle x|\hat{p}|\psi\rangle = \langle x|\hat{p}\mathbb{1}|\psi\rangle \stackrel{(4.96)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|\hat{p}|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p|p\rangle \langle p|\psi\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp p \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle \stackrel{4.82}{=} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} p e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi\rangle \end{aligned} \quad (4.101)$$

Wir führen an dieser Stelle eine Nebenrechnung durch, um den Ausdruck aus (4.101) zu vereinfachen:

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = \frac{ip}{\hbar} e^{ipx/\hbar} \implies p e^{ipx/\hbar} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} \quad (4.102)$$

Der Impuls  $p$  kann also einfach über eine Ableitung nach dem Ort ersetzt werden! Wir setzen (4.102) in (4.101) ein:

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi(x) &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi \rangle = -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi \rangle = \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ipx/\hbar} \langle p|\psi \rangle \stackrel{4.82}{=} -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} dp \langle x|p \rangle \langle p|\psi \rangle \stackrel{(4.96)}{=} \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\mathbb{1}|\psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \langle x|\psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \end{aligned} \quad (4.103)$$

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

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla \quad (4.104)$$

#### 4.5.5 Allgemeine Spektraldarstellung

Es gibt physikalische Systeme, bei denen sowohl die diskrete Spektralzerlegung, als auch die kontinuierliche Spektralzerlegung benötigt wird. Denken wir z.B. 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:

$$\hat{H} = \sum_n E_n |n\rangle \langle n| + \int E |\phi_E\rangle \langle \phi_E| dE \quad (4.105)$$

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

#### 4.5.6 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:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 \oplus \mathcal{V}_2 \quad (4.106)$$

Die Dimension von  $\mathcal{V}$  ergibt sich einfach über:

$$\dim \mathcal{V} = \dim \mathcal{V}_1 + \dim \mathcal{V}_2 \quad (4.107)$$

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:

$$\langle u|w \rangle = \underbrace{\langle u_1|w_1 \rangle}_{\in \mathcal{V}_1} + \underbrace{\langle u_2|w_2 \rangle}_{\in \mathcal{V}_2} \quad (4.108)$$

Alternativ kann ein Vektorraum  $\mathcal{V}$  auch über das sogenannte Tensorprodukt zwischen zwei Vektorräumen gebildet werden:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_1 \otimes \mathcal{V}_2 \quad (4.109)$$

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:

$$\dim \mathcal{V} = \dim \mathcal{V}_1 \cdot \dim \mathcal{V}_2 \quad (4.110)$$

Berechnet man nun das Skalarprodukt zwischen  $u$  und  $w$  müssen wird das Produkt zwischen den Elementen aus dem jeweiligen Vektorräumen bilden:

$$\langle u|w \rangle = \underbrace{\langle u_1|w_1 \rangle}_{\in \mathcal{V}_1} \cdot \underbrace{\langle u_2|w_2 \rangle}_{\in \mathcal{V}_2} \quad (4.111)$$

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:

$$\begin{aligned} \langle \psi|\psi \rangle &= \iint dx_1 dx_2 \psi^*(x_1, x_2) \psi(x_1, x_2) = \\ &= \iint dx_1 dx_2 \psi_1^*(x_1) \psi_2^*(x_2) \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) = \\ &= \int dx_1 \psi_1^*(x_1) \psi_1(x_1) \int dx_2 \psi_2^*(x_2) \psi_2(x_2) = \\ &= \langle \psi_1|\psi_1 \rangle \langle \psi_2|\psi_2 \rangle \end{aligned} \quad (4.112)$$

Wir erkennen, dass sich im Falle der separablen Funktion die Elemente des jeweiligen Untervektorraumes auf natürliche Weise trennen lassen.

## 4.6 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 (z.B. Bindungszustände), sodass die Spektralzerlegung über die Summe diskreter Eigenzustände erfolgen kann, wie z.B beim Skalarprodukt:

$$\langle u|w \rangle = \begin{pmatrix} u_1^* & \dots & u_N^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_N \end{pmatrix} = \sum_i u_i^* w_i \quad (4.113)$$

Der Bravektor  $\langle u|$  wird hierbei als Zeilenvektor, und der Ketvektor  $|w\rangle$  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 4.1.4). Das Endergebnis ist jedoch von der gewählten

vollständigen Basis unabhängig.

Weiters gilt für die diskrete Darstellung des Tensor- beziehungsweise dyadischen Produktes:

$$|u\rangle\langle w| = \begin{pmatrix} u_1^* \\ \vdots \\ u_N^* \end{pmatrix} \cdot (w_1 \quad \dots \quad w_N) = \begin{pmatrix} u_1^*w_1 & u_1^*w_2 & \dots \\ u_2^*w_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \dots & u_N^*w_N \end{pmatrix} \quad (4.114)$$

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, 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 „komplementär“ zu identifizieren. Lässt man den Zustand  $\psi(x)$ , auf welchen die Operatoren wirken, in der Notation weg, erhalten wir eine sogenannte Kommutatorrelation:

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (4.115)$$

Die Tatsache, dass zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  im Allgemeinen nicht vertauschen, also dass  $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$ , führt uns im folgenden Kapitel zu den Kommutatorbeziehungen von Operatoren.

#### 4.6.1 Kommutator

Dass Operatoren im Allgemeinen nicht vertauschen, führt zu der Einführung des *Kommutators*. Dieser sei definiert über zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (4.116)$$

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:

$$[\hat{B}, \hat{A}] = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = -(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad (4.117)$$

Der Kommutator zwischen zwei gleichen Operatoren führt zwangsläufig auf den Nulloperator:

$$[\hat{A}, \hat{A}] = \hat{A}\hat{A} - \hat{A}\hat{A} = 0 \quad (4.118)$$

Mit einem dritten Operator  $\hat{C}$  und den beiden Skalaren  $\beta$  und  $\gamma$  kann zudem gezeigt werden, dass der Kommutator das Distributivgesetz erfüllt:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \beta\hat{B} + \gamma\hat{C}] &= \beta\hat{A}\hat{B} + \gamma\hat{A}\hat{C} - \beta\hat{B}\hat{A} - \gamma\hat{C}\hat{A} = \\ &= \beta(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) + \gamma(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}) = \\ &= \beta[\hat{A}, \hat{B}] + \gamma[\hat{A}, \hat{C}] \end{aligned} \quad (4.119)$$

Eine weitere nützliche Eigenschaft der Distributivität ergibt sich im Kommutator von  $\hat{A}$  und dem Produkt zweier Operatoren  $\hat{B}\hat{C}$ :

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \\ &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} + \hat{B}\hat{A})\hat{C} - \hat{B}(\hat{C}\hat{A} - \hat{A}\hat{C} + \hat{A}\hat{C}) = \\ &= ([\hat{A}, \hat{B}] + \hat{B}\hat{A})\hat{C} - \hat{B}([\hat{C}, \hat{A}] + \hat{A}\hat{C}) = \\ &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} - \hat{B}[\hat{C}, \hat{A}] = \\ &= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} \end{aligned} \quad (4.120)$$

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:

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] = 0 \quad (4.121)$$

### Beispiel: Jacobi-Identität

Es soll gezeigt werden, dass die Jacobi-Identität aus (4.121) erfüllt ist. Dabei werden sämtliche Kommutatoren explizit mit (4.120) ausgewertet, ansonsten werden keine speziellen Annahmen verwendet:

$$\begin{aligned} [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] &= [\hat{B}, \hat{C}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}] = [\hat{B}, \hat{C}\hat{A}] - [\hat{B}, \hat{A}\hat{C}] \stackrel{(4.120)}{=} \\ &= \hat{C}[\hat{B}, \hat{A}] + [\hat{B}, \hat{C}]\hat{A} - \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] - [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} = \\ &= -([\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}]) \\ [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= [\hat{C}, \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}] = [\hat{C}, \hat{A}\hat{B}] - [\hat{C}, \hat{B}\hat{A}] \stackrel{(4.120)}{=} \\ &= \hat{A}[\hat{C}, \hat{B}] + [\hat{C}, \hat{A}]\hat{B} - \hat{B}[\hat{C}, \hat{A}] - [\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} = \\ &= \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}\hat{A} + \hat{B}\hat{C}\hat{A} = \\ &= -\hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}\hat{A} = \\ &= [\hat{B}, \hat{A}]\hat{C} + \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] &= [\hat{A}, \hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] - [\hat{A}, \hat{C}\hat{B}] \stackrel{(4.120)}{=} \\
&= \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} - \hat{C}[\hat{A}, \hat{B}] - [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} = \\
&= \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} + \hat{C}\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} + \hat{C}\hat{A}\hat{B} = \\
&= -\hat{B}\hat{C}\hat{A} + \hat{A}\hat{B}\hat{C} + \hat{C}\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{C}\hat{B} = \\
&= [\hat{C}, \hat{B}]\hat{A} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]
\end{aligned}$$

Aus den Ergebnissen der einzelnen Terme erkennt man schnell, dass die Jacobi-Identität erfüllt ist und 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:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (4.122)$$

Die Notation variiert in der Literatur,  $\{\hat{A}, \hat{B}\}$  und  $[\hat{A}, \hat{B}]_+$  symbolisieren beide den Antikommutator. Im Gegensatz zum Kommutator ist der Antikommutator eine symmetrische Funktion:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{B}, \hat{A}\} \quad (4.123)$$

Gemeinsam mit der Kommutatorrelation kann für ein beliebiges Produkt aus zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  folgende Zerlegung gefunden werden:

$$\begin{aligned}
\hat{A}\hat{B} &= \frac{1}{2} (2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} - \hat{B}\hat{A}) = \frac{1}{2} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}) = \\
&= \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2} \{\hat{A}, \hat{B}\}
\end{aligned} \quad (4.124)$$

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:

$$[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger - (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} = [\hat{B}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{B}] \quad (4.125)$$

Durch das Adjungieren des Kommutators erhalten wir bis auf ein Vorzeichen den selben Kommutator. Wir bezeichnen diese Eigenschaft als *Antihermitezität* – 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:

$$a^* = (i\text{Im}(a))^* = -i\text{Im}(a) = -a$$

Für den Antikommutator lässt sich leicht zeigen, dass er hermitesch ist:

$$\{\hat{A}, \hat{B}\}^\dagger = (\hat{A}\hat{B})^\dagger + (\hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger + \hat{A}^\dagger \hat{B}^\dagger = \hat{B}\hat{A} + \hat{A}\hat{B} = \{\hat{B}, \hat{A}\} = \{\hat{A}, \hat{B}\} \quad (4.126)$$

Dies hat zur Folge, dass wir für den Antikommutator nur reelle Eigenwerte erhalten. Den entsprechenden Beweis haben wir bereits in (4.28–4.30) erbracht.

#### 4.6.2 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 (4.115) wurde die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  im eindimensionalen Ortsraum gezeigt. Dies lässt sich auf drei Dimensionen verallgemeinern:

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \quad (4.127)$$

Enthält der Kommutator Operatoren, die entlang der Richtung der Basisvektoren eines Orthornormalsystems wirken (z.B.  $\hat{r}_1 = \hat{x}$ ,  $\hat{r}_2 = \hat{y}$ ,  $\hat{r}_3 = \hat{z}$  bzw.  $\hat{p}_1 = \hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_2 = \hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_3 = \hat{p}_z$ ), dann kann der Ausdruck in (4.127) weiter verallgemeinert werden zu:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (4.128)$$

Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , welche die Relation

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar \quad (4.129)$$

erfüllen, werden als *komplementäre Operatoren* bezeichnet. Hier lässt sich auch die Aussage in (4.125), 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:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial t} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \\ &= \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \\ &= \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.130)$$

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:

$$\{q_i, p_l\} = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \frac{\partial p_l}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k} \frac{\partial p_l}{\partial q_k} \right) = \sum_{k=1}^N \delta_{ik} \delta_{lk} = \delta_{il} \quad (4.131)$$

Wir erhalten somit eine ähnliche Form zu der kanonischen Vertauschungsrelation aus (4.128). Weiters gilt die Analogie auch für die Poisson-Klammern zwischen gleichen Größen, was im Falle der Kommutatoren leicht mit (4.118) abgeglichen werden kann:

$$\{q_i, q_l\} = \{p_i, p_l\} = 0 \quad (4.132)$$

Betrachten wir die Kommutatorbeziehung aus (4.129) genauer und beschränken und auf zwei hermitesche Operatoren  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  und  $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ , dann kann die in (3.45) 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:

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \quad (4.133)$$

$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$  ist der Erwartungswert von  $\hat{A}$  für eine gegebene, normierte Wellenfunktion  $|\psi\rangle$ . Die Streuung (Varianz) lässt sich als der Erwartungswert des quadratischen Fluktuationsoperators  $(\Delta\hat{A})^2$  berechnen; die Standardabweichung wiederum wird durch die Wurzel der Varianz beschrieben:

$$\sigma_A = \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle} \quad (4.134)$$

Wollen wir nun den Erwartungswert der Varianz  $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle$  erhalten, können wir verwenden, dass der Erwartungswert des Erwartungswerts dem Erwartungswert entspricht:

$$\begin{aligned} \langle(\Delta\hat{A})^2\rangle &= \langle(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\rangle = \langle\hat{A}^2 - \langle\hat{A}\rangle\hat{A} - \hat{A}\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2\rangle = \\ &= \langle\hat{A}^2\rangle - 2\langle\hat{A}\rangle\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2 = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2 \end{aligned} \quad (4.135)$$

$\langle\hat{A}^2\rangle$  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:

$$\begin{aligned} \langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle &= \langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle\langle\hat{B}\psi|\hat{B}\psi\rangle \geq |\langle\hat{A}\psi|\hat{B}\psi\rangle|^2 = |\langle\psi|\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle|^2 \stackrel{(4.124)}{=} \\ &= \left| \frac{1}{2} \langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle + \frac{1}{2} \langle\psi|\{\hat{A}, \hat{B}\}|\psi\rangle \right|^2 = \\ &= \frac{1}{4} \left| \langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle + \langle\psi|\{\hat{A}, \hat{B}\}|\psi\rangle \right|^2 \geq \\ &\geq \frac{1}{4} \left| \langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle \right|^2 = \frac{1}{4} |i\hbar\langle\psi|\psi\rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{4} \end{aligned} \quad (4.136)$$

Zur erstmaligen Abschätzung der Größe des Produktes der Skalarprodukte wurde die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung aus (4.14) verwendet. (4.136) lässt sich auch ein zweites Mal abschätzen, indem man ausnutzt, dass der Antikommutator hermitescher Operatoren selbst eine hermitesche Größe ist und somit nach (4.126) 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 (4.134) und schlussendlich die Heisenberg'sche Unschärferelation für komplementäre Operatoren:

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.137)$$

### 4.6.3 Kompatibilität

Eine weitere spezielle Beziehung, welche zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  im Kommutator erfüllen können ist:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \text{oder} \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad (4.138)$$

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:

$$\hat{A}|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle = a_i|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle = b_j|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle \quad (4.139)$$

Lassen wir beide Operatoren auf  $|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle$  wirken, erhalten wir, da sich der Eigenzustand durch das Anwenden eines Operators nicht ändert:

$$\hat{A}(\hat{B}|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle) = b_j\hat{A}|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle = a_ib_j|\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle$$

$\hat{A}$  und  $\hat{B}$  können nun in der Spektraldarstellung angeschrieben werden:

$$\hat{A} = \sum_{ij} |\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle a_i \langle \phi_{a_i}\phi_{b_j}| \quad \text{und} \quad \hat{B} = \sum_{ij} |\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle b_j \langle \phi_{a_i}\phi_{b_j}| \quad (4.140)$$

Auch das Produkt  $\hat{A}\hat{B}$  soll in dieser gemeinsamen Eigenbasis in der Spektraldarstellung angeschrieben werden, wobei wir ausnutzen können, dass sich die Eigenwerte als Skalare problemlos vertauschen lassen:

$$\hat{A}\hat{B} = \sum_{ij} |\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle a_ib_j \langle \phi_{a_i}\phi_{b_j}| = \sum_{ij} |\phi_{a_i}\phi_{b_j}\rangle b_ja_i \langle \phi_{a_i}\phi_{b_j}| = \hat{B}\hat{A} \quad (4.141)$$

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:

$$\hat{A}|\phi_{a_i}\rangle = a_i|\phi_{a_i}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\phi_{b_j}\rangle = b_j|\phi_{b_j}\rangle \quad (4.142)$$

Lassen wir nun zuerst  $\hat{A}$  und dann  $\hat{B}$ , sowie 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. Da nun sowohl  $|\phi_{a_i}\rangle$ , als auch  $\hat{B}|\phi_{a_i}\rangle$  beides Eigenzustände von  $\hat{A}$  sind, erhalten wir in beiden Fällen den Eigenwert  $a_i$ . 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 von  $\hat{A}$  in Eigenzuständen von  $\hat{B}$  entwickelt werden:

$$|\phi_{a_i}\rangle = \sum_j \beta_j |\phi_{b_j}\rangle \quad (4.143)$$

$\beta_j$  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, unter anderem nutzen wir die Beziehung aus (4.143):

$$\begin{aligned} 0 &= (\hat{A} - a_i)(\hat{B}|\phi_{a_i}\rangle) \stackrel{(4.143)}{=} (\hat{A} - a_i)\left(\hat{B} \sum_j \beta_j |\phi_{b_j}\rangle\right) = \\ &= (\hat{A} - a_i) \sum_j \beta_j \hat{B}|\phi_{b_j}\rangle = (\hat{A} - a_i) \sum_j \beta_j b_j |\phi_{b_j}\rangle = \\ &= \sum_j \beta_j b_j (\hat{A} - a_i) |\phi_{b_j}\rangle = \sum_j \beta_j |\psi'_j\rangle \end{aligned}$$

Im Allgemeinen sind die Eigenwerte  $b_j$  von  $\hat{B}$  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 (4.143)  $|\phi_{a_i}\rangle = 0$  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.

## 4.7 Messungen in der Quantentheorie und Kollaps der Wellenfunktion

**Motivation: Das Mysterium der Messung in der Quantenmechanik, oder: Erst die Messung erzeugt die Realität**

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 Rechen-vorgang 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: Wenn wir einen Operator  $\hat{A}$  annehmen, der einer bestimmten physikalischen Observable entspricht, und dazu ein Quantensystem in einem allgemeinen Zustand  $|\psi\rangle$ , dann kann die Quantenmechanik im Allgemeinen *nicht* das Ergebnis einer einzelnen Messung vorhersagen. Was aber schon möglich ist: 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:

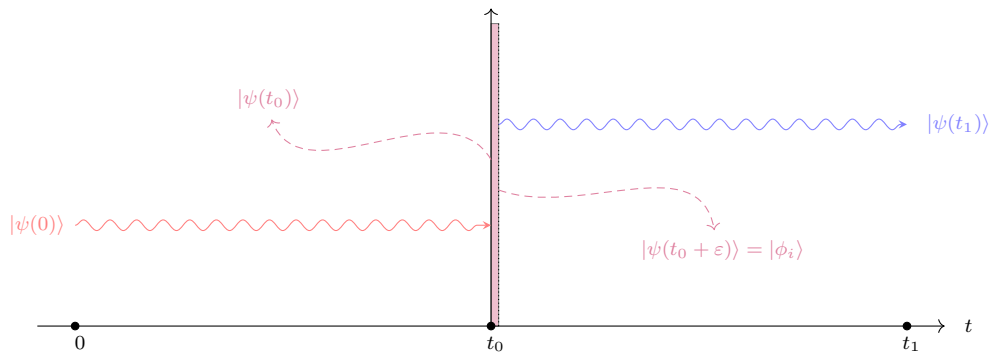
$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (4.144)$$

Um zu beweisen, dass  $\langle \hat{A} \rangle$  eine reelle Größe ist, kann man denselben Beweis wie in (4.28–4.30) 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  $\hat{A}$  muss daher hermitesch sein:  $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$  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. Wir müssen wieder zwischen den beiden Fällen eines entarteten und nicht entarteten System unterscheiden. Der Einfachheit halber werden wir zuerst den nicht-entarteten Fall untersuchen.



**Abb. 14:** 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.

#### 4.7.1 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  $\hat{A}$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \psi(t) \rangle = \sum_i c_i(t) |\phi_i\rangle \quad (4.145)$$

Zum Zeitpunkt der Messung  $t_0$  „kollabiert“ dieser Zustand der Superposition. Die Messung führt zum *Kollaps der Wellenfunktion* auf einen Eigenzustand  $\phi_i$  des Messoperators. Es gilt daher:

$$|\psi(t_0)\rangle = |\phi_i\rangle$$

Man kann im Allgemeinen nicht vorhersagen, in 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 (d.h. 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 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:

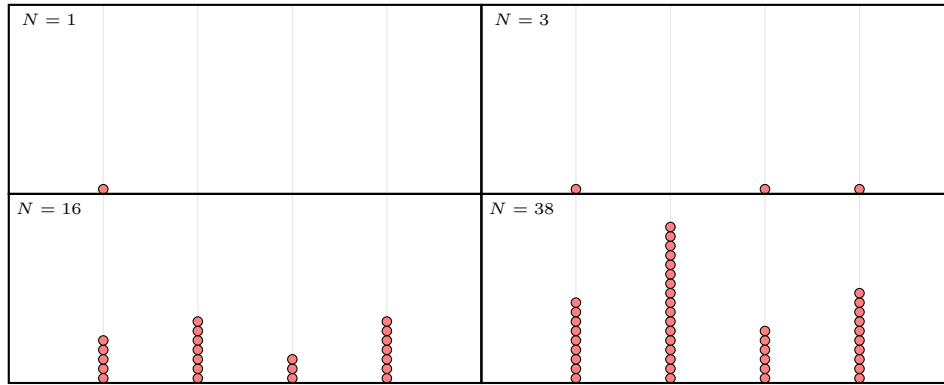
$$|\psi(t_0 + \varepsilon)\rangle = |\phi_i\rangle$$

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 (4.145) 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:

$$p_i = |\langle \phi_i | \psi \rangle|^2 = |c_i(t)|^2 \quad (4.146)$$

Einmaliges Messen ist daher i.A. nicht aussagekräftig. Erst mehrmaliges Messen ermöglicht die Anwendung statistischer Methoden, so dass wir z.B. häufiger auftretenden Messwerten eine höhere Wahrscheinlichkeit zuordnen können, als weniger häufig beobachteten Messwerten.



**Abb. 15:** 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  $\phi_i$  bei einer Messung auftreten wird, können wir den *Erwartungswert* der Observable  $\hat{A}$  berechnen:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \langle \psi | \mathbb{1} \hat{A} \mathbb{1} | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle \psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \psi \rangle = \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j a_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_i c_i^* c_i a_i \delta_{ii} = \\ &= \sum_i |c_i|^2 a_i \stackrel{(4.146)}{=} \sum_i p_i a_i \end{aligned} \quad (4.147)$$

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.

(4.147) 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:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | a_i \hat{P}_i | \psi \rangle = \sum_i p_i a_i \quad (4.148)$$

Der Erwartungswert vieler Messungen entspricht also der Mittelwertbildung der möglichen Eigenwerte  $a_i$  multipliziert mit dem Projektionsoperator  $\hat{P}_i$ .

#### 4.7.2 Messung an einem entarteten System

Betrachten wir nun den komplexeren Fall mit zusätzlicher Entartung, muss ebendieser Entartungsgrad  $g$  mitberücksichtigt werden. Die Eigenwertgleichung für die Zustände zu  $|\phi_i\rangle$  muss daher um die entarteten Wellenfunktionen erweitert werden:

$$\hat{A} |\phi_i^n\rangle = a_i |\phi_i^n\rangle \quad (4.149)$$

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:

$$\hat{P}_i^n = |\phi_i^n\rangle \langle \phi_i^n| \quad \text{wobei} \quad \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n = \hat{P}_i \quad (4.150)$$

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 (4.147):

$$|\psi(t_0)\rangle \equiv |\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n |\psi\rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g c_i^n |\phi_i^n\rangle \quad (4.151)$$

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 (4.148), müssen aber die zusätzliche Summation über alle Entartungsgrade berücksichtigen:

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g \langle \psi | a_i \hat{P}_i^n | \psi \rangle = \sum_i \sum_{n=1}^g a_i |c_i^n|^2 = \sum_i \sum_{n=1}^g a_i p_i^n \quad (4.152)$$

$p_i^n$  soll die Wahrscheinlichkeit ausdrücken, dass sich das System in einem Zustand  $a_i$  mit der Entartung  $n$  befindet.

### 4.7.3 Messung an einem kontinuierlichen System

Verlassen wir kurz die diskreten Zustände und wenden uns einem kontinuierlichen System zu. Es gilt beispielsweise für den eindimensionalen Ortsoperator  $\hat{x}$  die Eigenwertgleichung  $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$  aus (4.76). 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:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x} \rangle &= \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbb{1} \hat{x} \mathbb{1} | \psi \rangle \stackrel{(4.96)}{=} \\
&= \int dx \int dx' \langle \psi | x \rangle \langle x | \hat{x} | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle = \int dx \int dx' x \langle \psi | x \rangle \langle x | x' \rangle \langle x' | \psi \rangle \stackrel{(4.73)}{=} \\
&= \int dx \int dx' x' \delta(x - x') \langle \psi | x \rangle \langle x' | \psi \rangle = \\
&= \int dx x \langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle = \int dx x |\langle x | \psi \rangle|^2 = \\
&= \int dx x |\psi(x)|^2
\end{aligned} \tag{4.153}$$

Am Ende der ersten Zeile wurde (4.96) verwendet. Der Erwartungswert von  $\hat{x}$  entspricht somit dem gewichteten Mittelwert von  $x$  mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x)|^2$ .

### 4.7.4 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:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} |\phi_i\rangle = \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_i^2 | \psi \rangle}} = \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle}} \quad \text{mit } \hat{P}_i = |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

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:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} \frac{\hat{P}_i |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_i | \psi \rangle}} \quad \text{mit } \hat{P}_i = \sum_{n=1}^g \hat{P}_i^n$$

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:

$$\hat{P}_{ij} = |a_i b_j\rangle \langle a_i b_j| \tag{4.154}$$

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:

$$\mathbb{1} = \sum_{ij} \hat{P}_{ij} = \sum_{ij} |a_i b_j\rangle \langle a_i b_j| \tag{4.155}$$

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 (4.148) kann der Erwartungswert der Observable  $\hat{A}$  schnell angeschrieben werden als:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{ij} a_i p_{ij} = \sum_i a_i \left( \sum_j^{g_j} p_{ij} \right) = \sum_i a_i p_i \quad (4.156)$$

$a_i$  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  $\hat{B}$ :

$$\langle \hat{B} \rangle = \sum_{ij} b_j p_{ij} = \sum_j b_j \left( \sum_i^{g_i} p_{ij} \right) = \sum_j b_j p_j \quad (4.157)$$

Hier ändert sich der entsprechende Summenindex, sodass letzten Endes nur die Summation über die reduzierte Wahrscheinlichkeit  $p_j$  bestehen bleibt.

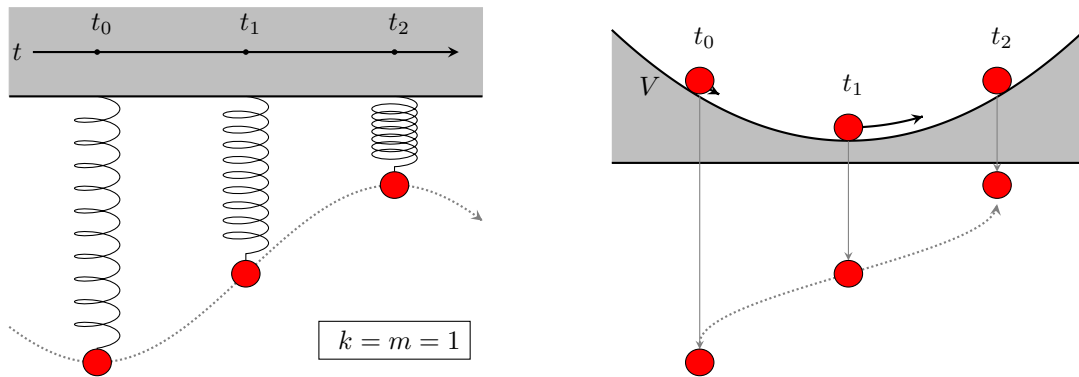
## 5 Harmonischer Oszillator

### Motivation: Der harmonische Oszillator ist fundamental 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 viele Systeme sehr gut angenähert werden, 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).

### 5.1 Analytische Lösung

#### 5.1.1 Der klassische harmonischer Oszillator



**Abb. 16:** (links) Modell für das Federpendel: Mit fortschreitender Zeit beschreibt die Masse  $m$  eine Trajektorie  $x(t)$  aus (5.3). (rechts) Die Bewegung im quadratischen Oszillator-Potential (5.11) 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 eindimensionalen Federpendels, das in  $x$ -Richtung ausgelenkt wird. Seine Bewegung ist durch das zweite Newton'sche Gesetz  $F = ma$  bestimmt:

$$F(t) = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \quad (5.1)$$

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:

$$-kx(t) = m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \quad (5.2)$$

Wir können so die Kreisfrequenz  $\omega$  als  $\omega = \sqrt{k/m}$  anschreiben. Die Differentialgleichung (5.2) lässt sich mit folgendem Ansatz lösen:

$$x(t) = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t) \quad (5.3)$$

Definieren wir die Amplitude  $C = \sqrt{A^2 + B^2}$  und den Phasenwinkel  $\varphi = \arctan(A/B)$  ist (5.3) gleichwertig mit dem Ansatz:

$$x(t) = C \cos(\omega t - \varphi) \quad (5.4)$$

Doch bleiben wir vorerst bei Ansatz (5.3). Basierend darauf gilt für die Geschwindigkeit  $v(t)$ :

$$v(t) = \dot{x}(t) = \omega [A \cos(\omega t) - B \sin(\omega t)] \quad (5.5)$$

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 (5.3) und (5.5) zu:

$$x(t) = -x_u \cos(\omega t) \quad (5.6)$$

$$v(t) = \omega x_u \sin(\omega t) \quad (5.7)$$

Gleichung (5.7) lässt sich wie folgt umschreiben, dass eine Abhängigkeit von der Ortskoordinate besteht:

$$\begin{aligned} v(t) &= \omega x_u \sqrt{\sin^2(\omega t)} = \\ &= \omega x_u \sqrt{1 - \cos^2(\omega t)} = \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - x_u^2 \cos^2(\omega t)} = \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - (-x_u \cos(\omega t))^2} \stackrel{(5.6)}{=} \\ &= \omega \sqrt{x_u^2 - x^2(t)} \end{aligned} \quad (5.8)$$

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, durch Umformung der entsprechenden Wahrscheinlichkeit  $P(t)$  erlangen, den Oszillator zu einer bestimmten Zeit  $t$  innerhalb einer Periode zwischen  $t = 0$  und  $t = T$  anzutreffen. Insbesondere nachdem  $P(t) = 1/T$ , erhalten wir:

$$P(t)dt = \frac{dt}{T} = \frac{dx}{v(x)T} = \frac{dx}{2\pi\sqrt{x_u^2 - x^2}} = P(x)dx \quad (5.9)$$

Wir erhalten somit das Ergebnis, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an einem bestimmten Ort  $x$  anzutreffen, indirekt proportional zur Geschwindigkeit des Teilchens ist und somit 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!

### 5.1.2 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:

$$\boxed{V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2} \quad (5.10)$$

Die Kraft entspricht dem negativen Gradienten des Potentials – wir erkennen also, dass aus  $V(x)$  die Federkraft  $F = -kx$  folgt:

$$F = -\frac{dV}{dx} = -\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) = -m\omega^2 x = -m\frac{k}{m}x = -kx \quad \square \quad (5.11)$$

Setzt man dieses Potential nun in die zeitunabhängige Schrödingergleichung ein, erhält man:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (5.12)$$



Um diese Gleichung zu vereinfachen, führen wir für die Energie  $E$  und die Ortskoordinate  $x$  die folgenden dimensionslosen Größen („reduzierte Einheiten“)  $\varepsilon$  und  $y$  ein:

$$E = \hbar\omega\varepsilon \quad (5.13)$$

$$x = x_0 y \quad (5.14)$$

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  $p_0$ :

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (5.15)$$

$$p_0 = \frac{\hbar}{x_0} = \sqrt{m\hbar\omega} \quad (5.16)$$

Da wir  $x$  mit  $y$  substituieren, müssen wir sowohl die Differentiale  $dx$  als auch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  anpassen. Aus (5.14) folgt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{x_0} \quad (5.17)$$

Auch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  muss so korrigiert werden, dass sie von  $y$  abhängt:  $\psi(x) \rightarrow \bar{\psi}(y(x)) \equiv \bar{\psi}(y)$ . Weil aber  $y$  über (5.14) wiederum von  $x$  abhängt, müssen wir bei der zweiten Ableitung die Kettenregel anwenden und können schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \bar{\psi}(y) &= \frac{d}{dx} \left( \frac{d\bar{\psi}(y)}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{d\bar{\psi}(y)}{dy} \frac{dy}{dx} \right) \stackrel{(5.17)}{=} \\ &= \frac{1}{x_0} \frac{d}{dx} \left( \frac{d\bar{\psi}(y)}{dy} \right) = \frac{1}{x_0} \frac{d\bar{\psi}(y)}{dy^2} \frac{dy}{dx} \stackrel{(5.17)}{=} \\ &= \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2}{dy^2} \bar{\psi}(y) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Wir können nun (5.13), (5.14) und (5.18) in die zeitunabhängige Schrödingergleichung (5.12) einsetzen:

$$\begin{aligned} \hbar\omega\varepsilon\bar{\psi}(y) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{x_0^2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x_0^2 y^2 \right] \bar{\psi}(y) \stackrel{(5.15)}{=} \\ &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} y^2 \right] \bar{\psi}(y) = \\ &= \left[ -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{\hbar\omega}{2} y^2 \right] \bar{\psi}(y) \end{aligned}$$

Auf beiden Seiten kann  $\hbar\omega$  gekürzt werden – wird erhalten somit eine kompakte, dimensionslose Darstellung der Schrödingergleichung:

$$\frac{1}{2} \left[ -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right] \bar{\psi}(y) = \varepsilon \bar{\psi}(y) \quad (5.19)$$

Bevor wir diese Gleichung aktiv lösen, versuchen wir bereits im Vorhinein etwas über die Struktur der Lösung herauszufinden: Das Potential des harmonischen Oszillator (5.10) 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.

$V(x)$  ist zwar insgesamt unendlich hoch, aber dies gilt nur im Grenzwert  $x \rightarrow \pm\infty$ . Wie beim endlichen tiefen Potentialtopf werden die Wellenfunktionen auch in den „klassisch verbotenen Bereich“ des Potentials eindringen können, dort allerdings exponentiell abfallen.

Mit diesen Überlegungen kann die dimensionslose Schrödingergleichung (5.19) mit folgendem Ansatz gelöst werden:

$$\bar{\psi}(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} h(y) \quad (5.20)$$

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:

$$h(y) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n y^n \quad (5.21)$$

Ein Spezialfall ist  $h(y) = 1$ , bei der nur die reine Gaußfunktion auftaucht:

$$\bar{\psi}_0(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad (5.22)$$

Setzen wir diesen Ansatz einer Wellenfunktion in die Schrödingergleichung ein, können wir den zugehörigen Eigenwert  $\varepsilon_0$  bestimmen. Nachdem die Wellenfunktion (5.22) keine Knoten besitzt ( $n = 0$ ), wir können  $\varepsilon_0$  mit der Grundzustandsenergie assoziieren. Es gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 N e^{-\frac{1}{2}y^2} &= \frac{N}{2} \left[ -\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right] e^{-\frac{1}{2}y^2} = \\ &= \frac{N}{2} \left[ -\frac{d}{dy} \left( -y e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) + y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} \right] = \\ &= \frac{N}{2} \left[ e^{-\frac{1}{2}y^2} - y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} + y^2 e^{-\frac{1}{2}y^2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} N e^{-\frac{1}{2}y^2} \end{aligned}$$

Wir erhalten somit für die reduzierte Grundzustandsenergie  $\varepsilon_0 = 1/2$ . Mit (5.13) können wir zum tatsächlichen Energiewert rücksostituieren und finden:

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad (5.23)$$

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: Warum der harmonische Quantenoszillator keinen Grundzustand mit Energie Null haben kann

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 Heisenbergschen Unschärferelation prinzipiell nicht möglich. Deshalb kann es in der Quantenphysik keinen harmonischen Oszillator mit einer Grundzustandsenergie von Null geben!

Um alle Lösungen zu erhalten, müssen wir den allgemeinen Lösungsansatz (5.20) in die dimensionslose Schrödingergleichung (5.19) einsetzen. Dazu bestimmen wir zunächst die zweifache Ableitung des allgemeinen Ansatzes für  $\bar{\psi}(y)$ :

$$\begin{aligned}\frac{1}{N} \frac{d^2}{dy^2} \bar{\psi}(y) &= \frac{d^2}{dy^2} \left[ e^{-\frac{1}{2}y^2} h(y) \right] = \frac{d}{dy} \left[ (h'(y) - yh(y)) e^{-\frac{1}{2}y^2} \right] = \\ &= \left[ h''(y) - yh'(y) - h(y) \right] e^{-\frac{1}{2}y^2} - \left[ h'(y) - yh(y) \right] y e^{-\frac{1}{2}y^2} = \\ &= \left[ h''(y) - 2yh'(y) - (1 - y^2)h(y) \right] e^{-\frac{1}{2}y^2}\end{aligned}\quad (5.24)$$

Setzen wir nun den Ansatz (5.20) und das Ergebnis (5.24) in die Schrödingergleichung (5.19) 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 und der Normierung liefert die sogenannte *Hermite'sche Differentialgleichung*:

$$-h''(y) + 2yh'(y) + (1 - 2\varepsilon)h(y) = 0 \quad (5.25)$$

Es gilt nun die Differentialgleichung (5.25) 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 oben bereits erwähnt, verwenden wir als Ansatz für die Lösung der Hermite'schen Differentialgleichung die folgende Potenzreihe für die Funktion  $h(y)$ :

$$h(y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n \quad (5.26)$$

Da wir diesen Ansatz in Gleichung (5.25) einsetzen wollen, müssen wir zunächst auch die Ableitungen  $h'(y)$  und  $h''(y)$  ausrechnen:

$$\begin{aligned}h'(y) &= \frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = \frac{d}{dy} (a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots) = \\ &= 1a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 \dots = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1}\end{aligned}\quad (5.27)$$

$$\begin{aligned}h''(y) &= \frac{d}{dy} h'(y) \stackrel{(5.27)}{=} \frac{d}{dy} (1a_1 + 2a_2 y + 3a_3 y^2 + \dots) = \\ &= 2 \cdot 1a_2 + 3 \cdot 2a_3 y + \dots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2}\end{aligned}\quad (5.28)$$

Besonderes Augenmerk müssen wir auf den Startwert der Summe legen, da sich dieser abhängig vom Grad der Ableitung ändert und wir keine negativen Exponenten erlauben. Setzen wir nun unseren Ansatz (5.26) sowie die abgeleiteten Potenzreihen (5.27) und (5.28) in die Hermite'sche Differential (5.25) ein:

$$\underbrace{- \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2}}_{\text{(I) in 5.30}} + \underbrace{2y \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1}}_{\text{(II) in 5.31}} + (1 - 2\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = 0 \quad (5.29)$$

Wir wollen nun alle  $y$ -Terme in den Summen, insbesondere in den (I)- und (II)-Termen auf dieselbe Potenz  $y^n$  bringen um alle Summen bei  $n = 0$  beginnen zu lassen. Bei der zweiten Summe 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:

$$\begin{aligned} \text{(II)} : 2y \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1} &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^n = 2 \left( 1 \cdot a_1 y + 2 \cdot a_2 y^2 + \dots \right) = \\ &= 2 \left( 0 \cdot a_0 + 1 \cdot a_1 y + 2 \cdot a_2 y^2 + \dots \right) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} n a_n y^n \end{aligned} \quad (5.30)$$

Auch die erste Summe kann leicht angepasst werden:

$$\text{(I)} : \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n y^{n-2} = 2 \cdot 1 a_2 y^0 + 3 \cdot 2 a_3 y^1 + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} (m+2)(m+1) a_{m+2} y^m \quad (5.31)$$

Zur Verdeutlichung haben wir in (5.31) den nunmehr bei Null beginnenden Zählindex der rechten Summe mit  $m$  benannt; aber das ist natürlich willkürlich. Wir können die rechte Summe in (5.31) auch wieder mit dem Zählindex  $n$  anschreiben, und dann in (5.29) einsetzen:

$$\begin{aligned} 0 &= - \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1) a_{n+2} y^n + 2 \sum_{n=0}^{\infty} n a_n y^n + (1-2\varepsilon) \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [-(n+2)(n+1) a_{n+2} + (2n+1-2\varepsilon) a_n] y^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_n y^n \end{aligned} \quad (5.32)$$

Gleichung 5.32 ist nur dann erfüllt, wenn jeder einzelne Summand  $P_n$  gleich Null ist, da alle  $P_n$  voneinander linear unabhängig sind. Setzt man also in (5.32)  $P_n = 0$  und formt die Gleichung nach  $a_{n+2}$  um, erhält man folgende Rekursionsbeziehung:

$$a_{n+2} = a_n \frac{2n + (1-2\varepsilon)}{(n+2)(n+1)} \quad (5.33)$$

Mit dieser Rekursion lassen sich die Polynome  $h(y)$  bestimmen. Wir kennen bereits  $a_0 = 1$ , wir können daher über (5.32) 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.

Aufgrund 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 (5.22), 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. Betrachten wir daher das asymptotische Verhalten von  $a_n$  bei  $n \rightarrow \infty$ .

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{2n}{(n+2)(n+1)} + \frac{1-2\varepsilon}{(n+2)(n+1)} = \frac{2n}{n^2 + 3n + 2} + \frac{1-2\varepsilon}{(n+2)(n+1)}$$

Während der zweite Term klarerweise bei  $n \rightarrow \infty$  gegen Null gehen wird, ist dies beim ersten Term nicht der Fall. Hier dominiert der quadratische Term im Nenner und es gilt:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{2n}{n^2} = \frac{2}{n} \quad (5.34)$$

Betrachten wir nun eine Gauß-Funktion und stellen diese in ihrer Reihenentwicklung dar:

$$e^{y^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [y^2]^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} y^{2n} = \sum_{m=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{1}{(m/2)!} y^m = \sum_{m=0,2,4,\dots}^{\infty} b_m y^m \quad (5.35)$$

Die Zählvariable  $m$  in der letzten Summe nimmt nur gerade Zahlenwerte an. Das Ergebnis erinnert wieder an unseren Potenzreihenansatz in (5.21), wobei hier der Koeffizient  $b_m = 1/(m/2)!$  von Anfang an bekannt ist. Untersuchen wir wie zuvor das Konvergenzverhalten erkennen wir:

$$\frac{b_{m+2}}{b_m} = \frac{(m/2)!}{(m/2+1)!} = \frac{(m/2)!}{(m/2+1)(m/2)!} = \frac{1}{(m/2+1)} = \frac{2}{m+2} \xrightarrow{m \rightarrow \infty} \frac{2}{m}$$

Man erkennt, dass die Gauß-Funktion für große  $m$  das gleiche Konvergenzverhalten zeigt wie die Rekursion aus (5.34). Falls die Reihenentwicklung nicht abbricht gilt, dass sich  $h(y)$  für große  $n$  sich wie eine Gaußfunktion verhält. Das würde auf folgendes Problem führen:

$$\bar{\psi}(y) = e^{-y^2/2} h(y) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} e^{-y^2/2} e^{y^2} = e^{y^2/2} \quad (5.36)$$

Diese Funktion ist nun aber *nicht* normierbar, was bedeutet, dass wir die unendliche Reihe im Ansatz (5.26) an einer bestimmten Stelle abbrechen müssen! Ab einem bestimmten Wert  $n$  muss daher gelten, dass  $a_{n+2} = 0$ . Setzt man dies in Rekursionsbeziehung (5.33) ein, kann daraus die (dimensionslose) Eigenenergie  $\varepsilon_n$  definiert werden:

$$\frac{2n + (1 - 2\varepsilon)}{(n+2)(n+1)} = 0 \implies 2n + 1 - 2\varepsilon = 0 \implies \varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (5.37)$$

Der Index  $n$  indiziert in diesem Fall den Wert von  $n$ , an welchem die Rekursion abgebrochen wird. Nutzen wir die Substitution  $E = \hbar\omega$  aus 5.13, erhalten wir die gesuchten Eigenenergien  $E_n$ :

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)} \quad (5.38)$$

Der harmonische Quantenoszillator hat also äquidistante Eigenenergien! Über die Energiequantenzahl  $n$  können wir die einzelnen Eigenzustände und -energien hierarchisch anordnen. Wir erinnern uns: eine gleiche Behauptung haben wir auch für die Knoten der einzelnen Wellenfunktionen getroffen. 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).

Den Ausdruck für die möglichen (reduzierten) Eigenenergien (5.37) können wir nun schließlich in die Differentialgleichung (5.25) einsetzen:

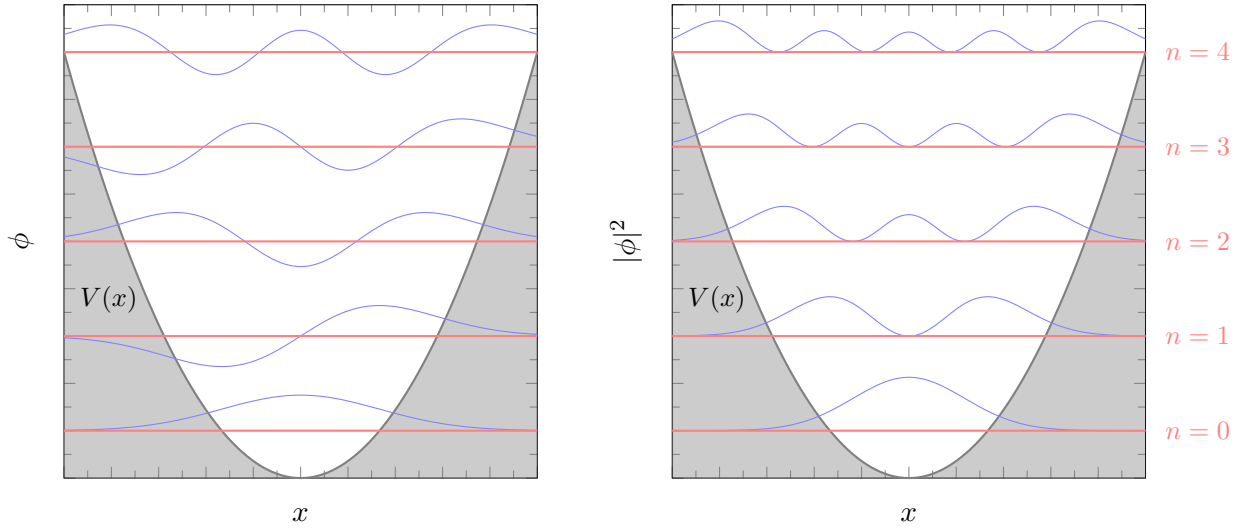
$$\begin{aligned} 0 &= -h''(y) + 2yh'(y) + \left[ 1 - 2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] h(y) = \\ &= -h''(y) + 2yh'(y) + (1 - 2n - 1) h(y) = \\ &= h''(y) - 2yh'(y) + 2nh(y) \end{aligned} \quad (5.39)$$

Diese Differenzialgleichung (5.39) wird 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:

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (5.40)$$

Mit  $h(y) = H_n(y)$  können wir (5.40) in den Ansatz (5.20) einsetzen, und erhalten die (dimensionslose) Lösung:

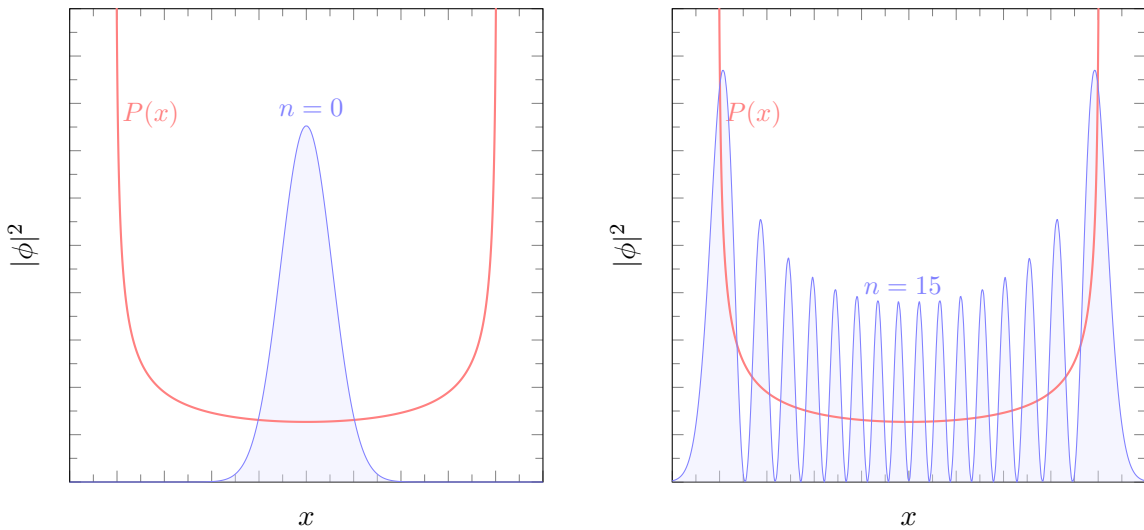
$$\bar{\psi}_n(y) = N e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) \quad (5.41)$$



**Abb. 17:** 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.

Mit der Rücksubstitution aus (5.14) bekommt man schließlich das Endergebnis für die ortsabhängige Wellenfunktion  $\psi_n(x)$ . Die Normierung  $N$  wird durch die Hermite'schen Polynome bestimmt:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}(x/x_0)^2} H_n(x/x_0) \quad (5.42)$$



**Abb. 18:** Grenzfälle des harmonischen Quantenoszillators: Neben der klassischen Wahrscheinlichkeit  $P(x)$  (rot) sind die Wellenfunktionen für  $n = 0$  und  $n = 15$  dargestellt.

### 5.1.3 Grenzfälle des harmonischen Oszillators

In Rahmen der klassischen Berechnung des harmonischen Oszillators sind wir in (5.9) auf einen Zusammenhang der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gestoßen, welche proportional zu  $P(x) \propto (x_u - x)^{-1/2}$  ist. Ein Teilchen in einem klassischen Oszillatorpotential wird sich mit geringster Wahrscheinlichkeit im Potentialminimum aufhalten, sondern 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 der klassischen Intuition. Erhöhen wir nun aber die Energie, 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 18 zu finden.

## 5.2 Algebraische Lösung

In diesem Unterkapitel 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. Daher werden diese Operatoren auch Absteiger und Aufsteiger genannt.

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 z.B. dem elektromagnetischen Feld. Man spricht in diesem Zusammenhang von der „zweiten Quantisierung“.

### 5.2.1 Leiteroperatoren

Lesen wir die eindimensionale, reduzierte Schrödingergleichung eines Teilchens in einem harmonischen Oszillatorpotential in (5.19) als  $\hat{H}\bar{\psi} = \varepsilon\bar{\psi}$ , dann können wir daraus den (reduzierten) Hamiltonoperator  $\hat{H}$  extrahieren:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[ y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right] \quad (5.43)$$

In weiser Voraussicht können wir diesen Hamiltonoperator  $\hat{H}$  nun gezielt umschreiben:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + y \frac{d}{dy} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - y \frac{d}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + 1 + y \frac{d}{dy} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - 1 - y \frac{d}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + \left\{ 1 + y \frac{d}{dy} \right\} \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \left\{ 1 + y \frac{d}{dy} \right\} \right) \right] \quad (5.44) \end{aligned}$$

Als einen Hilssschritt betrachten wir nun, wie ein Operator  $\hat{A} = \frac{d}{dy}y$  auf eine Funktion  $\bar{\psi}(y)$  wirken würde:

$$\hat{A}\bar{\psi}(y) = \frac{d}{dy} \left( y\bar{\psi}(y) \right) = \bar{\psi}(y) + y \frac{d}{dy} \bar{\psi}(y) = \left\{ 1 + y \frac{d}{dy} \right\} \bar{\psi}(y) \quad (5.45)$$

Wir können also in (5.44) die beiden Ausdrücke in den geschweiften Klammern durch unseren neuen Operator  $\hat{A} = \frac{d}{dy}y$  ersetzen:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + \frac{d}{dy} y \right) + \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} + y \frac{d}{dy} - \frac{d}{dy} y \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left( y + \frac{d}{dy} \right)}_{\hat{a}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right)}_{\hat{a}^\dagger} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right)}_{\hat{a}^\dagger} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} \left( y + \frac{d}{dy} \right)}_{\hat{a}} \right]\end{aligned}\quad (5.46)$$

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 des harmonischen Oszillators zu:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \frac{1}{2} \{\hat{a}, \hat{a}^\dagger\} \quad (5.47)$$

Der dimensionsbehaftete Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt sich aus  $\hat{H}$  über die Beziehung  $\hat{H} = \hbar\omega\hat{H}$ . 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:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \quad (5.48)$$

Den Operator  $\hat{a}$  nennt man Vernichtungsoperator, Absteiger oder Absteigeoperator:

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( y + \frac{d}{dy} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right) \quad (5.49)$$

Beide Operatoren werden auch als Leiteroperatoren bezeichnet. Der Sinn dieser Namensgebung wird in Kürze klar werden. Mit den beiden Definitionen (5.48) und (5.49) kann durch Linearkombination auch der eindimensionale Ortsoperator  $\hat{x}$  im Ortsraum ausgedrückt werden:

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (5.50)$$

Auch der eindimensionale Impulsoperator  $\hat{p}$  kann mit Hilfe von Aufsteiger und Absteiger ausgedrückt werden:

$$\hat{p} = -\frac{ip_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (5.51)$$

### Beispiel: Orts- und Impulsoperator als Leiteroperatoren

Zu zeigen sei, dass die Darstellungen von  $\hat{x}$  und  $\hat{p}$  aus (5.50) und (5.51) tatsächlich dem Orts- und Impulsoperator entsprechen. Beginnen wir mit dem Ortsoperator, indem wir einfach die Definition von Erzeuger und Vernichter aus (5.48) und (5.49) einsetzen:

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) = \frac{x_0}{2} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} + \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) = x \quad \square$$

Für den Impulsoperator  $\hat{p}$  gehen wir auf die gleiche Art und Weise vor:

$$\hat{p} = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}x_0} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) = -\frac{i\hbar}{2x_0} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} - \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right) = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \square$$



Der Impulsoperator wird wie üblich im Ortsraum dargestellt – die Ableitung nach  $x$  kann somit umgekehrt durch  $\hat{p}$  dargestellt werden:

$$\frac{d}{dx} = -\frac{1}{i\hbar}\hat{p} = \frac{i}{\hbar}\hat{p} \quad (5.52)$$

Setzt man dies in die Definitionen (5.48) und (5.49) ein, erkennt man, dass  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  keine hermiteschen Operatoren sind:

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \quad (5.53)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\hat{x}}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \quad (5.54)$$

Daher gilt  $\hat{a} \neq \hat{a}^\dagger$ , da sich (5.53) und (5.54) im Vorzeichen vor der komplexen Zahl unterscheiden. Unter Berücksichtigung von (5.14) und (5.16) kann man den Ortsoperator (5.50) und Impulsoperator (5.51) in den dimensionslosen Ortsoperator  $\hat{y}$  und Impulsoperator und  $\hat{p}_y$  umformen:

$$\hat{y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (5.55)$$

$$\hat{p}_y = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (5.56)$$

### 5.2.2 Kommutatoren der Leiteroperatoren und Besetzungszahloperator

Trivialerweise gelten die beiden folgenden Kommutatorbeziehungen zwischen Absteiger  $\hat{a}$  und Aufsteiger  $\hat{a}^\dagger$ :

$$[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0 \quad (5.57)$$

Die beiden Operatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  kommutieren allerdings nicht miteinander. Es folgt die wichtige Kommutatorbeziehung:

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1} \quad (5.58)$$

#### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$

Um die Beziehung aus (5.58) zu beweisen müssen wir die Definitionen (5.48) und (5.49) für  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  einsetzen. 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. Wir schreiben im Rahmen dieses Beweis  $\bar{\psi}(y)$  explizit auf, dies muss jedoch nicht zwangsläufig der Fall sein:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]\bar{\psi}(y) &= (\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a})\bar{\psi} = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y + \frac{d}{dy} \right) \left( y - \frac{d}{dy} \right) \bar{\psi} - \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y + \frac{d}{dy} \right) \bar{\psi} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y + \frac{d}{dy} \right) \left( y\bar{\psi} - \frac{d\bar{\psi}}{dy} \right) - \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y\bar{\psi} + \frac{d\bar{\psi}}{dy} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy}(y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right) - \left( y^2\bar{\psi} + y\frac{d\bar{\psi}}{dy} - \frac{d}{dy}(y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy}(y\bar{\psi}) - \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} - y^2\bar{\psi} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} + \frac{d}{dy}(y\bar{\psi}) + \frac{d^2\bar{\psi}}{dy^2} \right] = \\ &= \frac{d}{dy}(y\bar{\psi}) - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} = \bar{\psi} + y\frac{d\bar{\psi}}{dy} - y\frac{d\bar{\psi}}{dy} = 1 \cdot \bar{\psi} \end{aligned}$$

Eine äquivalente, aber kompaktere Vorgehensweise verzichtet auf die Darstellung im Ortsraum, sondern verwendet die kanonische Vertauschungsrelation  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  aus (4.128). Wir werden beim Anschreiben dieses Beweises zudem auf die nachfolgende Wellenfunktion verzichten, und die Wirkung der Operatoren implizit voraussetzen:

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\hat{x}}{x_0} + i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right), \left( \frac{\hat{x}}{x_0} - i \frac{x_0}{\hbar} \hat{p} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{x_0^2} [\hat{x}, \hat{x}] - \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] + \frac{x_0^2}{\hbar^2} [\hat{p}, \hat{p}] \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \left( \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \right) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \stackrel{(4.128)}{=} \\ &= -\frac{i}{\hbar} i\hbar = 1 \end{aligned}$$

Durch eine einfache Umformung von (5.58) lässt sich damit folgende nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger = 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (5.59)$$

Diese Beziehung erlaubt es uns, den dimensionslosen Hamiltonoperator (5.47) weiter zu vereinfachen:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \stackrel{(5.59)}{=} \frac{1}{2} (1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}$$

Üblicherweise wird anstelle  $\hat{a}^\dagger\hat{a}$  ein neuer Operator definiert, welchen wir als *Besetzungszahloperator*  $\hat{N}$  bezeichnen:

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a} \quad (5.60)$$

Wir finden mit dem Besetzungszahloperator  $N$  die kompakte Schreibweise für den Einheitenbehafteten Hamiltonoperator  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.61)$$

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 (5.38) für die 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 darstellt, folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= (\hat{H} - E_n) |n\rangle \stackrel{(5.38)}{=} \\ &= \hbar\omega \left( \left[ \hat{N} + \frac{1}{2} \right] - \left[ n + \frac{1}{2} \right] \right) |n\rangle = \\ &= \hbar\omega (\hat{N} - n) |n\rangle \end{aligned}$$

Umformen dieser Gleichung führt auf einen 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.

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle \quad (5.62)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass dieser Eigenwert  $n$  des Besetzungszahloperators  $\hat{N}$  nur Werte größer gleich Null annehmen kann:

$$n = \langle n | \hat{N} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = \langle \hat{a} n | \hat{a} n \rangle = |\langle \hat{a} n \rangle|^2 \geq 0$$

Bei  $n = 0$  spricht man vom Grundzustand des Systems und bei  $n > 0$  von einem angeregten Zustand.

Auch zwischen  $\hat{N}$  und den Leiteroperatoren können Kommutatorbeziehungen gefunden werden, wobei wir die bereits bekannte Kommutatorrelation (5.58) verwenden können.

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = (\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger) \hat{a} = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \hat{a} \stackrel{(5.58)}{=} \\ &= -\hat{a} \end{aligned} \quad (5.63)$$

Durch eine einfache Umformung von (5.63) lässt sich folgende nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{N} \hat{a} - \hat{a} \hat{N} = -\hat{a} \implies \hat{N} \hat{a} = \hat{a} \hat{N} - \hat{a} \quad (5.64)$$

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:

$$\begin{aligned} [\hat{N}, \hat{a}^\dagger] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] - [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] \hat{a} = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] \stackrel{(5.58)}{=} \\ &= \hat{a}^\dagger \end{aligned} \quad (5.65)$$

Wiederum kann man durch Umformung von (5.65) eine weitere nützliche Beziehung herleiten:

$$\hat{N} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{N} = \hat{a}^\dagger \implies \hat{N} \hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{N} \quad (5.66)$$

### 5.2.3 Wirkung von Aufsteiger und Absteiger

Lassen wir  $\hat{N}$  auf einen Zustand  $|\hat{a}^\dagger n\rangle$  wirken, erkennen wir:

$$\begin{aligned} \hat{N} |\hat{a}^\dagger n\rangle &= \hat{N} \hat{a}^\dagger |n\rangle \stackrel{(5.66)}{=} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{N}) |n\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + \hat{N}) |n\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + n) |n\rangle = \\ &= (n + 1) \hat{a}^\dagger |n\rangle = (n + 1) |\hat{a}^\dagger n\rangle \end{aligned} \quad (5.67)$$

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! Wie der Aufsteiger auf  $|n\rangle$  konkret wirkt, lässt sich mit Hilfe der Norm von  $\hat{a}^\dagger |n\rangle$  bestimmen:

$$\begin{aligned} ||\hat{a}^\dagger n\rangle||^2 &= \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle \stackrel{(5.59)}{=} \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 | n \rangle = \langle n | \hat{N} + 1 | n \rangle = \langle n | n + 1 | n \rangle = (n + 1) \langle n | n \rangle = \\ &= n + 1 \end{aligned} \quad (5.68)$$

Aus (5.67) und (5.68) können wir die Wirkung des Aufsteigers  $\hat{a}^\dagger$  folgern:

$$\boxed{\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle} \quad (5.69)$$

Auf ähnliche Art und Weise können wir auch die Wirkung des Absteigeoperators bestimmen. Zunächst betrachten wir die Wirkung von  $\hat{N}$  auf einen Zustand  $|\hat{a} n\rangle$ :

$$\begin{aligned} \hat{N} |\hat{a} n\rangle &= \hat{N} \hat{a} |n\rangle \stackrel{(5.64)}{=} (\hat{a} \hat{N} - \hat{a}) |n\rangle = \hat{a} (\hat{N} - 1) |n\rangle = \hat{a} (n - 1) |n\rangle = \\ &= (n - 1) \hat{a} |n\rangle = (n - 1) |\hat{a} n\rangle \end{aligned} \quad (5.70)$$

Der Zustand  $|\hat{a} n\rangle$  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  $\hat{a}$  um Eins verringert; daher wird  $\hat{a}$  auch als Absteiger bezeichnet! Die konkrete Wirkung des Absteigers auf  $|n\rangle$  lässt sich wiederum mit Hilfe der Norm von  $\hat{a}|n\rangle$  bestimmen:

$$\begin{aligned} ||\hat{a}|n\rangle||^2 &= \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle \stackrel{(5.60)}{=} \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|n|n\rangle = n \langle n|n\rangle = \\ &= n \end{aligned} \quad (5.71)$$

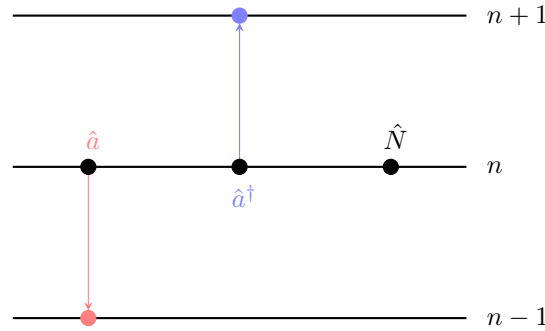
Damit ergibt sich aus (5.70) und (5.71) die vollständige Wirkung des Absteigeoperators:

$$\boxed{\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle} \quad (5.72)$$

Lässt man den Absteiger auf den Grundzustand  $|0\rangle$  wirken, erhält man Null:

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (5.73)$$

Intuitiv ist dies auch logisch: ist ein Zustand bereits im Grundzustand, kann er nicht weiter heruntergesetzt werden – explizit wird dies in der Beispielbox 5.2.3 gezeigt.



**Abb. 19:** 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:

$$(\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle \quad (5.74)$$

Formen wir (5.74) nach  $|n\rangle$  um, erhalten wir eine für die algebraische Form einen zu den Hermite'schen Polynome aus (5.42) äquivalenten Ausdruck:

$$\boxed{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle} \quad (5.75)$$

#### 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 (5.42) 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:

$$\bar{\psi}_0(y) = \langle y|0\rangle = N e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

Aus (5.48) und (5.49) kann der dimensionslose Besetzungszahloperator gewonnen werden:

$$\begin{aligned}\hat{N} &= \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} \left( y - \frac{d}{dy} \right) \left( y + \frac{d}{dy} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - y \frac{d}{dy} + y \frac{d}{dy} - 1 \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( y^2 - \frac{d^2}{dy^2} - 1 \right)\end{aligned}\quad (5.76)$$

Für den Besetzungszahloperator  $\hat{N}$  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  $n = 0$  ( $\langle y | \hat{N} | 0 \rangle = 0 \cdot \langle y | n \rangle = 0$ ). Die Wirkung des Aufsteigers lässt sich auf die gleiche Art und Weise berechnen:

$$\langle y | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \frac{N}{\sqrt{2}} \left( y e^{-\frac{1}{2}y^2} + y e^{-\frac{1}{2}y^2} \right) = \frac{\tilde{N}}{\sqrt{2}} 2y e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

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 (5.73) gilt:  $\hat{a} | 0 \rangle = 0$ . Nehmen wir ohne unser Vorwissen aus den bisherigen Kapiteln nun an, die Ortsdarstellung des Grundzustandes  $\bar{\psi}_0(y) \equiv \bar{\psi}_0$  nicht zu kennen. Projizieren wir die gesamte Gleichung in den reduzierten Ortsraum  $|y\rangle$ , ändert sich der Absteiger entsprechend (5.49) 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 (5.22) für den Grundzustand des harmonischen Quantenoszillators in (dimensionsloser) Ortsdarstellung:

$$\bar{\psi}_0 = N e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

### 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 (5.42), (10.17) und (5.40), erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\langle y|n\rangle &= \psi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y) \stackrel{(5.40)}{=} \\
&= \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2^0 n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \cdot \left\{ (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right\} \stackrel{(10.17)}{=} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \cdot \left\{ e^{\frac{1}{2}y^2} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \right\} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[ y - \frac{d}{dy} \right]^n \left\{ \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \right\} \stackrel{(5.48)}{=} \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle y | (\hat{a}^\dagger)^n | 0 \rangle \tag{5.77}
\end{aligned}$$

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 (5.48) gleicht. Wir müssen allerdings beachten, dass sich die Normierung beim Übergang von der Rodrigues-Formel (5.40) zu (10.17) um einen Faktor  $2^{-1/4}$  ändern muss, da die Gaußfunktion nun halb so schnell abfällt.

### 5.2.4 Heisenberg'sche Unschärferelation

Um die Heisenberg'sche Unschärferelation für 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 (4.135) beschrieben, berechnen. Zur Erinnerung: für einen beliebigen Operator  $\hat{A}$  gilt allgemein:

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2$$

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 (5.50), und die Wirkung der Leiteroperatoren auf einen Eigenzustand (5.69) und (5.72):

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x} \rangle &= \langle n | \hat{x} | n \rangle \stackrel{(5.50)}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle n | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle = \\
&= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \langle n | \hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle \right) \stackrel{(5.69, 5.72)}{=} \\
&= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle \right) = 0 \tag{5.78}
\end{aligned}$$

Die Eigenzustände  $|n+1\rangle$  und  $|n-1\rangle$  stehen beide orthogonal auf  $|n\rangle$ , da die Energieeigenfunktionen ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Wir erwarten also einen mittleren Aufenthalt bei  $x=0$  in der Mitte des Potentials. Wir erkennen hier 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 ( $\hat{a}^\dagger, \hat{a}, \hat{N}$ ) 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 (5.51) verwenden:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p} \rangle &= \langle n | \hat{p} | n \rangle \stackrel{(5.51)}{=} -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \langle n | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | n \rangle = \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \langle n | \hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger | n \rangle \right) \stackrel{(5.69, 5.72)}{=} \\
&= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle - \sqrt{n+1} \langle n | n+1 \rangle \right) = 0 \tag{5.79}
\end{aligned}$$

Der Erwartungswert des Impulses verschwindet somit ebenfalls! Für das zweite Moment von  $\hat{x}$  finden wir allerdings einen von Null verschiedenen Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle \stackrel{(5.50)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | n \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle \stackrel{(5.59)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle + \langle n | n \rangle \right) \stackrel{5.60}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle + \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{N} | n \rangle + 1 \right) \stackrel{(5.69, 5.72)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \sqrt{n}\sqrt{n-1} \langle n | n-2 \rangle + \sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \langle n | n+2 \rangle + 2n \langle n | n \rangle + 1 \right) = \\
&= x_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \stackrel{(5.14)}{=} \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{5.80}
\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}^2 \rangle &= \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle \stackrel{(5.51)}{=} \\
&= -\frac{p_0^2}{2} \langle n | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | n \rangle = \\
&= -\frac{p_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{p_0^2}{2} \langle n | -\hat{a}\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle \stackrel{(5.59)}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \langle n | -\hat{a}\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle + \langle n | n \rangle \right) \stackrel{5.60}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\langle n | \hat{a}\hat{a} | n \rangle - \langle n | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle + 2 \langle n | \hat{N} | n \rangle + 1 \right) \stackrel{(5.69, 5.72)}{=} \\
&= \frac{p_0^2}{2} \left( -\sqrt{n}\sqrt{n-1} \langle n | n-2 \rangle - \sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \langle n | n+2 \rangle + 2n \langle n | n \rangle + 1 \right) \\
&= p_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \stackrel{(5.16)}{=} m\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{5.81}
\end{aligned}$$

Damit können wir die Varianz für Ort und Impuls berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 \stackrel{(5.80, 5.78)}{=} \frac{\hbar}{m\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) \\
\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle &= \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2 \stackrel{(5.81, 5.79)}{=} m\hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned}$$

Wir erhalten schließlich den folgenden Ausdruck für die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\Delta p \cdot \Delta x = \sqrt{\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle} = \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{5.82}$$

Befindet sich der Oszillator im Grundzustand  $|0\rangle$  ( $n = 0$ ), so besitzt er die minimale Unschärfe:

$$\Delta p \cdot \Delta x = \frac{\hbar}{2} \quad (5.83)$$

### 5.3 Zeitentwickelte Oszillatorzustände

#### 5.3.1 Zeitabhängige Oszillator-Wellenfunktionen

Betrachten wir nun die zeitabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung für ein Teilchen im harmonischen Oszillator-Potential  $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ , wobei wir gleich die Lösung  $\psi_n$  für den  $n$ -ten Anregungszustand einsetzen:

$$\hat{H}(x)\psi_n(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi_n(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(x, t) \quad (5.84)$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist nicht explizit von der Zeit abhängig. Daher können wir den folgenden Separationsansatz vornehmen:  $\psi_n(x, t) = \phi_n(x)\varphi_n(t)$ .

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\phi_n(x)\varphi_n(t)) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \phi_n(x)\varphi_n(t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\phi_n(x)\varphi_n(t)) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_n(t) \frac{d^2}{dx^2} \phi_n(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \phi_n(x)\varphi_n(t) &= i\hbar \phi_n(x) n \frac{d}{dt} \varphi_n(t) \quad \Big| \cdot \frac{1}{\phi_n(x)\varphi_n(t)} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi_n(x)} \frac{d^2}{dx^2} \phi_n(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 &= i\hbar \frac{1}{\varphi_n(t)} \frac{d}{dt} \varphi_n(t) \end{aligned} \quad (5.85)$$

Die linke Seite von Gleichung (5.85) 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 diskutiert, da die entsprechende Differentialgleichung der stationären Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators entspricht. Wir wissen daher bereits, dass die beidseitige Konstante der Eigenenergie  $E_n$  entspricht. Wir setzen die rechte Seite von Gleichung (5.85) daher gleich der Eigenenergie  $E_n$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{\varphi_n(t)} \frac{d}{dt} \varphi_n(t) &= E_n \quad \Big| \cdot \varphi_n(t) \\ i\hbar \frac{d}{dt} \varphi_n(t) &= E_n \varphi_n(t) = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \varphi_n(t) \end{aligned} \quad (5.86)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich leicht lösen, und wir erhalten einen zeitabhängigen Eigenzustand des harmonischen Oszillators:

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} = \phi_n(x) e^{-i\omega n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} \quad (5.87)$$

Der zeitabhängige Teil entspricht mit zunehmender Anregung des Systems 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:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \psi_n(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x) e^{-i\omega n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} \quad (5.88)$$



Die Entwicklungskoeffizienten  $a_n$  können wie folgt berechnet werden:

$$a_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \phi_n^*(x') \psi(x', t) \quad (5.89)$$

Wir werden die oben gefundenen Beziehungen verwenden, um Zustände zu konstruieren, welche sich wie klassische Teilchen bewegen können.

### 5.3.2 Kohärente Glauber-Zustände

#### Motivation: Beschreibung der klassischen 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 (5.4) eine Phase  $\varphi = 0$  annehmen):

$$\begin{aligned} x(t) &= A \cos(\omega t) = A \operatorname{Re}(e^{i\omega t}) \\ p(t) &= -B \sin(\omega t) = B \operatorname{Re}(e^{i\omega t + i\pi/2}) = B \operatorname{Re}(ie^{i\omega t}) \end{aligned} \quad (5.90)$$

Man erkennt, dass der Impuls  $p(t)$  gegenüber dem Ort  $x(t)$  um die Phase  $e^{i\pi/2} = i$  verschoben ist. Nun formulieren wir die Bedingung, die die gesuchten Quantenzustände  $|\alpha\rangle$  erfüllen müssen, damit die quantenmechanische Unschärfe gleichermaßen auf die (dimensionslosen) Größen  $y$  und  $p_y$  verteilt wird:

$$(\hat{y} - \langle \hat{y} \rangle) |\alpha\rangle = -i (\hat{p}_y - \langle \hat{p}_y \rangle) |\alpha\rangle \quad (5.91)$$

Der Faktor  $-i$  auf der rechten Seite von Gleichung (5.91) 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 Vorfaktoren notwendig. Durch Umformung von (5.91) kommen wir zu einer Eigenwertgleichung, die der gesuchte Zustand  $|\alpha\rangle$  erfüllen muss:

$$(\hat{y} + i\hat{p}_y) |\alpha\rangle = (\langle \hat{y} \rangle + i \langle \hat{p}_y \rangle) |\alpha\rangle \quad (5.92)$$

Die rechte Seite von (5.92) entspricht einem komplexen Eigenwert. Setzt man die Definitionen (5.55) und (5.56) in (5.92) 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 ausgedrückt werden:

$$\hat{a} |\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \hat{y} \rangle + i \langle \hat{p}_y \rangle) |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad (5.93)$$

Wir betrachten einen beliebigen Zustand  $\phi_\alpha(x, t)$ , dessen örtlicher Erwartungswert gleich der klassischen Bewegungsgleichung in (5.4) sein soll. Wir fordern:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \langle \phi_\alpha | \hat{x} | \phi_\alpha \rangle = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \phi_\alpha | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \phi_\alpha \rangle = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\langle \phi_\alpha | \hat{a} | \phi_\alpha \rangle + \langle \phi_\alpha | \hat{a}^\dagger | \phi_\alpha \rangle) = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\langle \phi_\alpha | \hat{a} | \phi_\alpha \rangle + \langle \hat{a} \phi_\alpha | \phi_\alpha \rangle) \stackrel{!}{=} C \cos(\omega t - \delta) \end{aligned} \quad (5.94)$$

$C$  ist Amplitude,  $\delta$  ist Phase. Wir suchen also nach Zuständen  $|\alpha\rangle$ , die Eigenzustände des Absteigeoperators  $\hat{a}$  sind und somit die folgende Eigenwertgleichung erfüllen:

$$\boxed{\hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle} \quad (5.95)$$

Analog dazu gilt auch die komplex-konjugierte Variante:

$$\langle \alpha | \hat{a}^\dagger = \langle \alpha | \alpha^* \quad (5.96)$$

Die Lösung für obiges Eigenwertproblem (5.92) zu einem fixen Zeitpunkt  $t = 0$  lautet:

$$|\alpha\rangle_{t=0} = N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \stackrel{(5.75)}{=} N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle \quad (5.97)$$

Für den zweiten Ausdruck verwenden wir, dass  $|n\rangle$  über den Aufsteigeoperator immer durch den Grundzustand ausgedrückt werden kann. Der Normierungsfaktor  $N$  kann leicht berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2} &\stackrel{!}{=} \langle \alpha | \alpha \rangle_{t=0} \stackrel{(5.97)}{=} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (\alpha^*)^m}{\sqrt{m!n!}} \langle m | n \rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha^n (\alpha^*)^m}{\sqrt{m!n!}} \delta_{nm} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^n}{n!} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = \\ &= e^{|\alpha|^2} \Rightarrow \\ N &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \end{aligned}$$

Damit kann der normierte Glauberzustand  $|\alpha\rangle_{t=0}$  wie folgt dargestellt werden:

$$\boxed{|\alpha\rangle_{t=0} = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha \hat{a}^\dagger)^n}{n!} |0\rangle} \quad (5.98)$$

Lassen wir  $\hat{a}$  auf  $|\alpha\rangle_{t=0}$  wirken, erkennen wir, dass es sich tatsächlich um einen Eigenzustand des Absteigeoperators handelt:

$$\begin{aligned} \hat{a} |\alpha\rangle_{t=0} &= \hat{a} \left( e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \right) = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \hat{a} |n\rangle \stackrel{(5.72)}{=} \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} |n-1\rangle = \\ &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha \alpha^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle = \\ &= \alpha e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha^{m-1}}{\sqrt{(m-1)!}} |m-1\rangle \stackrel{m=n+1}{=} \\ &= \alpha e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\ &= \alpha |\alpha\rangle_{t=0} \end{aligned} \quad (5.99)$$

Alle Eigenzustände des Absteigeoperators sind konstruktionsbedingt normiert, so dass stets gilt:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad (5.100)$$

Zwei beliebige, unterschiedliche Eigenzustände  $|\alpha\rangle$  und  $|\beta\rangle$  des Absteigeoperators sind jedoch *nicht* orthogonal zueinander:

$$\langle \alpha | \beta \rangle \neq \delta_{\alpha\beta} \quad (5.101)$$

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:

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \langle \alpha | \hat{x} | \alpha \rangle \stackrel{(5.50)}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \alpha | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle \right) = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \left( \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle + \alpha^* \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha + \alpha^*) = \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha) = \sqrt{2} x_0 \operatorname{Re}(\alpha) \end{aligned} \quad (5.102)$$

Für den Erwartungswert  $\langle \hat{p} \rangle$  kann man eine völlig äquivalente Rechnung durchführen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \langle \alpha | \hat{p} | \alpha \rangle \stackrel{(5.51)}{=} -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \langle \alpha | \hat{a} - \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle = \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \hat{a}^\dagger | \alpha \rangle \right) = \\ &= -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} \left( \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle - \alpha^* \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = -\frac{i}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} (\alpha - \alpha^*) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\hbar}{x_0} 2 \operatorname{Im}(\alpha) = \sqrt{2} p_0 \operatorname{Im}(\alpha) \end{aligned} \quad (5.103)$$

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:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{x}^2 \rangle &= \langle \alpha | \hat{x}^2 | \alpha \rangle \stackrel{(5.50)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | \alpha \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle \stackrel{5.59}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + 1 + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \alpha \rangle + 2 \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( \alpha^2 + (\alpha^*)^2 + 2\alpha\alpha^* + 1 \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( (\alpha + \alpha^*)^2 + 1 \right)
\end{aligned} \tag{5.104}$$

Für das zweite Moment des Impulses gilt nach gleicher Rechnung:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{p}^2 \rangle &= \langle \alpha | \hat{p}^2 | \alpha \rangle \stackrel{(5.51)}{=} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | \alpha \rangle = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle \stackrel{5.59}{=} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger - 1 - \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( \langle \alpha | \hat{a}\hat{a} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | \alpha \rangle - 2 \langle \alpha | \hat{a}^\dagger\hat{a} | \alpha \rangle - \langle \alpha | \alpha \rangle \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( \alpha^2 + (\alpha^*)^2 - 2\alpha\alpha^* - 1 \right) = \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( (\alpha - \alpha^*)^2 - 1 \right)
\end{aligned} \tag{5.105}$$

Damit können wir insgesamt die Varianz für Ort und Impuls berechnen:

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle \stackrel{(5.104, 5.102)}{=} \\
&= \frac{x_0^2}{2} \left( (\alpha + \alpha^*)^2 + 1 - (\alpha + \alpha^*)^2 \right) = \\
&= \frac{x_0^2}{2} \stackrel{(5.15)}{=} \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega}
\end{aligned} \tag{5.106}$$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle &= \langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle \stackrel{(5.105, 5.103)}{=} \\
&= \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( 1 - (\alpha - \alpha^*)^2 + (\alpha - \alpha^*)^2 \right) = \\
&= \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{x_0^2} \stackrel{(5.15)}{=} \frac{1}{2} \hbar m\omega
\end{aligned} \tag{5.107}$$

Wir erhalten schließlich den folgenden Ausdruck für die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\Delta p \cdot \Delta x = \sqrt{\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} = \frac{\hbar}{2} \tag{5.108}$$

Wir erkennen, dass es sich hierbei um die gleichen Unschärfe wie im Grundzustand des harmonischen Oszillators (5.83) handelt. Sie entspricht, wie gefordert, der *minimalen* Unschärfe.

Bis jetzt haben wir nur kohärente Zustände zu einem fixen Zeitpunkt betrachtet. Lassen wir diese Annahme fallen, müssen wir die in (5.88) hergeleitete Zeitentwicklung der Eigenzustände  $|n\rangle$  mitberücksichtigen. Wir schreiben hierzu den Ausdruck für den nicht zeitabhängigen Zustand aus (5.98) nochmal an, wobei wir die Zeitentwicklung aus (5.88) hinzufügen, und den Eigenwert  $\alpha$  in  $\alpha_0$  umbenennen, um auszudrücken, dass dies der Eigenwert für den Zeitpunkt  $t = 0$  ist:

$$\begin{aligned}
|\alpha(t)\rangle &= e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_0^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega n t} e^{-\frac{1}{2}i\omega t} |n\rangle = \\
&= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_0^n}{\sqrt{n!}} \left(e^{-i\omega t}\right)^n |n\rangle = \\
&= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha_0|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\alpha_0 e^{-i\omega t}\right)^n |n\rangle = \quad | \alpha(t) = \alpha_0 e^{-i\omega t} \\
&= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t)|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(t)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\
&= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} e^{-\frac{1}{2}|\alpha(t)|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(t)^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \\
&= e^{-\frac{1}{2}i\omega t} |\alpha'\rangle_{\alpha'=\alpha(t)}
\end{aligned} \tag{5.109}$$

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 (5.108) für alle Zeiten  $t$  erhalten. Das Wellenpaket „zerfließt“ nicht.

Wir können nun ausrechnen, wie sich der Orts-Erwartungswert  $\langle \hat{x}(t) \rangle$  mit der Zeit verändert. Dazu verwenden wir Ausdruck (5.102), wobei wir  $\alpha$  durch  $\alpha(t)$  ersetzen:

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha(t)) \stackrel{(5.109)}{=} \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re}(\alpha_0 e^{-i\omega t}) \tag{5.110}$$

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 (5.110) ein, erhält man:

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} 2 \operatorname{Re} \left( |\alpha_0| e^{i\varphi} e^{-i\omega t} \right) = \sqrt{2} x_0 |\alpha_0| \cos(\omega t - \varphi) \tag{5.111}$$

Das kohärente Wellenpaket schwingt also im harmonischen Oszillatorpotential wie ein klassisches Teilchen; genauso, wie wir es in (5.4) für den klassischen harmonischen Oszillator hergeleitet haben.

## 6 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 z.B. 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, wie z.B. den Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$ , den wir später noch genauer betrachten werden.

### 6.1 Drehimpulsoperator

Der klassische Drehimpuls ist definiert als  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ . Aus dem Korrespondenzprinzip folgt 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  $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar \nabla$ . Wir schreiben im Ortsraum  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ :

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Führt man das Kreuzprodukt explizit aus, können wir eine Ortsdarstellung für jede Drehimpulskomponente finden:

$$\hat{\mathbf{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|\mathbf{r}\rangle\}} -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

Im Verlauf dieses Kapitels wird nicht mehr streng zwischen der abstrakten Operatorschreibweise und dem Ausdruck in der Ortsbasis unterschieden; statt „ $\rightarrow$ “ wird direkt „ $=$ “ geschrieben.

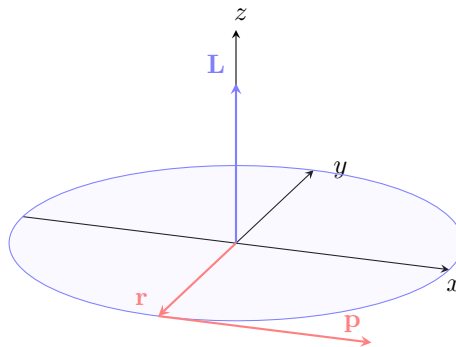


Abb. 20: Darstellung des klassischen Drehimpulses.

$\hat{\mathbf{L}}$  wird auch als Vektoroperator bezeichnet. In Indeschreibweise lässt sich das Kreuzprodukt mit dem Levi-Civita-Tensor  $\varepsilon_{ijk}$  anschreiben:

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k = -i\hbar \varepsilon_{ijk} r_j \partial_k \quad (6.3)$$

Neben den einzelnen Komponenten lässt sich auch ein Betragsoperator des Drehimpulses definieren:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (6.4)$$

### Vertiefung: Indeschreibweise

**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 des Vektors  $\mathbf{r}$  steht, 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.

$$(\mathbf{r})_i \doteq r_i$$

**(Einstein'sche) Summenkonvention:** Wenn in einem Produktterm derselbe Index genau zweimal vorkommt („abgesättigt ist“), wird darüber summiert, z.B:

$$a_i r_i = \sum_{i=1}^3 a_i r_i = a_1 r_1 + a_2 r_2 + a_3 r_3$$

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 ein Vektorprodukt, 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, z.B.:  $a_j = b_i c_i d_j + b_i c_i a_j$ .

**Kronecker-Delta:**

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (6.5)$$

**Levi-Civita-Symbol:**

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } ijk \text{ eine gerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ 0, & \text{wenn } ijk \text{ eine ungerade Permutation von } 123 \text{ ist} \\ 0, & \text{sonst (d.h. wenn mindestens zwei Indizes gleich sind)} \end{cases} \quad (6.6)$$

**Ableitung:**

$$\partial_i = (\nabla)_i = \frac{\partial}{\partial r_i} \iff \partial_1 = \frac{\partial}{\partial x}, \partial_2 = \frac{\partial}{\partial y}, \partial_3 = \frac{\partial}{\partial z} \quad (6.7)$$

**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 das Kronecker-Delta  $\delta_{ij}$ , den Levi-Civita-Tensor  $\varepsilon_{ijk}$  und die partielle Ableitung  $\partial_i$ :

$$\begin{aligned}
\delta_{ij} &= \delta_{ji} \\
\delta_{ii} &= n \\
\delta_{ij}\delta_{jk} &= \delta_{ik} \\
\delta_{ij}x_j &= x_i \\
\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{klm} &= \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl} \\
\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijl} &= 2\delta_{kl} \\
\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} &= 3! = 6 \\
\varepsilon_{ijk}\delta_{ij} &= \varepsilon_{ijk}\delta_{ik} = \varepsilon_{ijk}\delta_{jk} = 0 \\
\varepsilon_{ijk} &= \varepsilon_{jki} = \varepsilon_{kij} \\
\varepsilon_{ijk} &= -\varepsilon_{ikj} = -\varepsilon_{jik} \\
\varepsilon_{iik} &= \varepsilon_{iki} = \varepsilon_{ikk} = \varepsilon_{iii} = 0 \\
\partial_i x_j &= \delta_{ij} \\
\partial_i x_i &= \delta_{ii} = n
\end{aligned}
\tag{6.8}$$

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{jki} = \varepsilon_{kij}
\tag{6.9}$$

**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 (6.3), und berücksichtigen im letzten Schritt, dass  $\hat{p}_k$  und  $\hat{r}_j$  hermitesch sind.

$$\hat{L}_i^\dagger = (\varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k)^\dagger = \varepsilon_{ijk} (\hat{r}_j \hat{p}_k)^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k^\dagger \hat{r}_j^\dagger = \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{r}_j
\tag{6.10}$$

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  $[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$  (4.128). 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 (6.10) ein, bekommt man:

$$\hat{L}_i^\dagger = \varepsilon_{ijk} (\hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar\delta_{jk}) = \varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k - i\hbar\varepsilon_{ijk}\delta_{jk} \stackrel{(6.3)}{=} \hat{L}_i - i\hbar\varepsilon_{ijk}\delta_{jk} = L_i \quad \square$$

Unter Berücksichtigung der Rechenregel (6.8) verschwindet der letzte Term, und wir haben erfolgreich bewiesen, dass alle Komponenten des Drehimpulsoperators, und somit der Operator als ganzes, hermitesch ist:

$$\hat{\mathbf{L}}^\dagger = \hat{\mathbf{L}} \quad \text{und} \quad \hat{L}_i^\dagger = \hat{L}_i
\tag{6.11}$$



Es gilt für einen hermiteschen Operator  $\hat{A}$ , dass auch beliebige Potenzen davon hermitesch sind:  $(\hat{A}^2)^\dagger = \hat{A}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{A} \hat{A} = \hat{A}^2$ , somit auch

$$(\hat{\mathbf{L}}^2)^\dagger = \hat{\mathbf{L}}^2 \quad \text{und} \quad (\hat{L}_i^2)^\dagger = \hat{L}_i^2 \quad (6.12)$$

### 6.1.1 Kommutatorrelationen

Der Drehimpulsoperator erfüllt eine spezielle Kommutatorrelation sowohl mit dem Orts-, als auch mit dem Impulsoperator. Betrachten wir zunächst den Ortsoperator  $\hat{\mathbf{r}}$ :

$$[\hat{L}_i, \hat{r}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{r}_k \quad (6.13)$$

#### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{L}_x$ und $\hat{\mathbf{r}}$

Wir verwenden zunächst die Beziehung (6.13). 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  $\hat{L}_z$ ):

$$[\hat{L}_x, \hat{x}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_1] = i\hbar \varepsilon_{11k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{111} \hat{r}_1 + i\hbar \varepsilon_{112} \hat{r}_2 + i\hbar \varepsilon_{113} \hat{r}_3 = 0 \quad (6.14)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_2] = i\hbar \varepsilon_{12k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{121} \hat{r}_1 + i\hbar \varepsilon_{122} \hat{r}_2 + i\hbar \underbrace{\varepsilon_{123}}_{=1} \hat{r}_3 = i\hbar \hat{r}_3 \equiv i\hbar \hat{z} \quad (6.15)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{z}] \equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_3] = i\hbar \varepsilon_{13k} \hat{r}_k = i\hbar \varepsilon_{131} \hat{r}_1 + i\hbar \underbrace{\varepsilon_{132}}_{=-1} \hat{r}_2 + i\hbar \varepsilon_{133} \hat{r}_3 = -i\hbar \hat{r}_2 \equiv -i\hbar \hat{y} \quad (6.16)$$

Um zu zeigen, dass diese Beziehungen stimmen, können wir auch die explizite Darstellung (6.3) für  $\hat{L}_i$  verwenden. Dabei müssen wir beachten, dass die Operatoren nur durch ihre Wirkung auf einen dahinter liegenden Zustand  $\psi$  definiert sind und dieser somit in der Rechnung implizit mitberücksichtigt werden muss. Wir führen die Rechnung explizit für  $[\hat{L}_x, \hat{x}]$  und  $[\hat{L}_x, \hat{y}]$  durch:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}] \psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_1] \psi = \hat{L}_1 \hat{r}_1 \psi - \hat{r}_1 \hat{L}_1 \psi = -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \partial_k (r_1 \psi) - r_1 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \psi \partial_k r_1 + \varepsilon_{1jk} r_j r_1 \partial_k \psi - r_1 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \quad | \varepsilon_{1jk} = \varepsilon_{123} + \varepsilon_{132} \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{123} r_2 \psi \partial_3 r_1 + \varepsilon_{132} r_3 \psi \partial_2 r_1] = -i\hbar [r_2 \psi \delta_{31} - r_3 \psi \delta_{21}] = 0 \end{aligned}$$

Wie erwartet erhalten wir das selbe Ergebnis auch in der Ortsdarstellung! Für  $[\hat{L}_x, \hat{y}]$  gehen wir völlig analog vor:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{y}] \psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{r}_2] \psi = \hat{L}_1 \hat{r}_2 \psi - \hat{r}_2 \hat{L}_1 \psi = -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \partial_k (r_2 \psi) - r_2 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{1jk} r_j \psi \partial_k r_2 + \varepsilon_{1jk} r_j r_2 \partial_k \psi - r_2 \varepsilon_{1jk} r_j \partial_k \psi] = \quad | \varepsilon_{1jk} = \varepsilon_{123} + \varepsilon_{132} \\ &= -i\hbar [\varepsilon_{123} r_2 \psi \partial_3 r_2 + \varepsilon_{132} r_3 \psi \partial_2 r_2] = -i\hbar [r_2 \psi \delta_{32} - r_3 \psi \delta_{22}] = \\ &= i\hbar r_3 \psi = i\hbar \hat{r}_3 \psi \equiv i\hbar \hat{z} \psi \end{aligned}$$

Der Kommutator zwischen Drehimpulsoperator und Impulsoperator sieht ganz identisch aus:

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \quad (6.17)$$

#### Beispiel: Kommutator zwischen $\hat{L}_z$ und $\hat{\mathbf{p}}$

Wir verwenden zunächst die Beziehung (6.17). 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. Am Schluss substituieren wir die jeweiligen Impulsoperatorkomponente

$\hat{p}_i$  durch ihre explizite Ortsraumdarstellung  $\hat{p}_i = -i\hbar\partial_i$ .

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_x] &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_1] = i\hbar\varepsilon_{31k}\hat{p}_k = i\hbar\varepsilon_{312}\hat{p}_2 = i\hbar\hat{p}_2 = i\hbar(-i\hbar\partial_2) = \hbar^2\partial_2 \\ [\hat{L}_z, \hat{p}_y] &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_2] = i\hbar\varepsilon_{32k}\hat{p}_k = i\hbar\varepsilon_{321}\hat{p}_1 = -i\hbar\hat{p}_1 = -i\hbar(-i\hbar\partial_1) = -\hbar^2\partial_1 \\ [\hat{L}_z, \hat{p}_z] &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_3] = i\hbar\varepsilon_{33k}\hat{p}_k = 0 \end{aligned}$$

Um zu zeigen, dass diese Beziehungen stimmen, können wir wiederum die explizite Darstellung in der Ortsbasis (6.3) 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  $[\hat{L}_z, \hat{p}_y]$ .

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_x]\psi &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_1]\psi = \hat{L}_3\hat{p}_1\psi - \hat{p}_1\hat{L}_3\psi = \\ &= (-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\partial_1)\psi - (-i\hbar\partial_1)(-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}\partial_1(r_j\partial_k\psi) = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}(\partial_1r_j)(\partial_k\psi) + \hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_1\psi = \quad | \quad \varepsilon_{3jk} = \varepsilon_{312} + \varepsilon_{321} \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}(\partial_1r_1)(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}(\partial_1r_2)(\partial_1\psi) = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}\delta_{11}(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}\delta_{12}(\partial_1\psi) = \hbar^2\partial_2\psi \equiv \hbar^2\frac{\partial\psi}{\partial y} \end{aligned}$$

Sämtliche Rechenschritte können analog auf den Kommutator  $[\hat{L}_z, \hat{p}_x]$  übertragen werden:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{p}_y]\psi &\equiv [\hat{L}_3, \hat{p}_2]\psi = \hat{L}_3\hat{p}_2\psi - \hat{p}_2\hat{L}_3\psi = \\ &= (-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\partial_2)\psi - (-i\hbar\partial_2)(-i\hbar\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}\partial_2(r_j\partial_k\psi) = \\ &= -\hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi + \hbar^2\varepsilon_{3jk}(\partial_2r_j)(\partial_k\psi) + \hbar^2\varepsilon_{3jk}r_j\partial_k\partial_2\psi = \quad | \quad \varepsilon_{3jk} = \varepsilon_{312} + \varepsilon_{321} \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}(\partial_2r_1)(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}(\partial_2r_2)(\partial_1\psi) = \\ &= \hbar^2\varepsilon_{312}\delta_{21}(\partial_2\psi) + \hbar^2\varepsilon_{321}\delta_{22}(\partial_1\psi) = -\hbar^2\partial_1\psi \equiv -\hbar^2\frac{\partial\psi}{\partial x} \end{aligned}$$

Ganz allgemein gilt (ohne Beweis): Erfüllen die Komponenten eines Operators  $\hat{\mathbf{V}}$  die folgende Kommutatorbeziehung, dann ist  $\hat{\mathbf{V}}$  ein *Vektoroperator*:

$$[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{V}_k \quad (6.18)$$

Diese Relation drückt aus, dass der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  der Generator der Drehung ist. Ein Vektoroperator zeichnet sich 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 (6.26) verschwindet (da skalare Größen drehinvariant sind). Dieses Thema wird genauer in der Vorlesung **Quantentheorie II** behandelt werden.

Da der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  selber auch ein Vektoroperator ist, muss nach (6.18) das folgende Transformationsverhalten folgen:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (6.19)$$

Die Beziehung (6.19) 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 (6.19), um den Kommutator  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$  zu berechnen:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \equiv [\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar\epsilon_{12k}\hat{L}_k = i\hbar\epsilon_{123}\hat{L}_3 = i\hbar\hat{L}_3 \equiv i\hbar\hat{L}_z$$

Um zu zeigen, dass diese Relation stimmt, führen wir nun die Berechnung explizit mit der Darstellung (6.3) durch:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi &\equiv [\hat{L}_1, \hat{L}_2]\psi = \hat{L}_1\hat{L}_2\psi - \hat{L}_2\hat{L}_1\psi = \\ &= (-i\hbar\epsilon_{1jk}r_j\partial_k)(-i\hbar\epsilon_{2lm}r_l\partial_m)\psi - (-i\hbar\epsilon_{2lm}r_l\partial_m)(-i\hbar\epsilon_{1jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= \hbar^2\epsilon_{1jk}\epsilon_{2lm}[-r_j\partial_k(r_l\partial_m\psi) + r_l\partial_m(r_j\partial_k\psi)] = \\ &= \hbar^2\epsilon_{1jk}\epsilon_{2lm}[-r_j(\partial_k r_l)(\partial_m\psi) - r_j r_l \partial_m \partial_k \psi + r_l(\partial_m r_j)(\partial_k\psi) + r_l r_j \partial_m \partial_k \psi] = \\ &= -\hbar^2\epsilon_{1jk}\epsilon_{2lm}\delta_{kl}r_j\partial_m\psi + \hbar^2\epsilon_{1jk}\epsilon_{2lm}\delta_{mj}r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2\epsilon_{1jk}\epsilon_{km2}r_j\partial_m\psi + \hbar^2\epsilon_{k1j}\epsilon_{j2l}r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2(\delta_{1m}\delta_{j2} - \delta_{12}\delta_{jm})r_j\partial_m\psi + \hbar^2(\delta_{k2}\delta_{1l} - \delta_{kl}\delta_{12})r_l\partial_k\psi = \\ &= -\hbar^2\delta_{j2}r_j\delta_{1m}\partial_m\psi - \hbar^2\delta_{1l}r_l\delta_{k2}\partial_k\psi = \hbar^2(-r_2\partial_1 + r_1\partial_2)\psi = \\ &= \hbar^2(\epsilon_{321}r_2\partial_1 + \epsilon_{312}r_1\partial_2)\psi = \hbar^2(\epsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = \\ &= i\hbar(-i\hbar\epsilon_{3jk}r_j\partial_k)\psi = i\hbar\hat{L}_z\psi \end{aligned}$$

### 6.1.2 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 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:

$$\hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \quad (6.20)$$

Es gibt spezielle 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:

$$\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = p_\pi|\varphi_\pi\rangle \quad \text{mit} \quad p_\pi = \pm 1 \quad (6.21)$$

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:

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1} \quad (6.22)$$

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:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}^{-1} &= -\hat{\mathbf{r}} \\ \hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1} &= -\hat{\mathbf{p}}\end{aligned}\quad (6.23)$$

Was für die Operatoren gilt stimmt auch für die zugehörigen polaren Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle &= -|\mathbf{r}\rangle \\ \hat{\Pi}|\mathbf{p}\rangle &= -|\mathbf{p}\rangle\end{aligned}\quad (6.24)$$

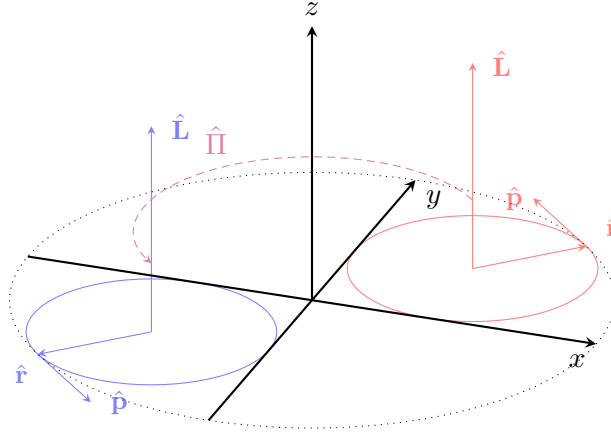
Ein *axialer* Vektor hingegen (beziehungsweise ein axialer Vektoroperator) *zeigt den Drehsinn im Raum an* und ändert sich auch bei einer Raumspiegelung nicht! Beispielsweise gilt für den Drehimpulsoperator:

$$\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}^{-1} = +\hat{\mathbf{L}} \quad (6.25)$$

Das kann leicht überprüft werden, indem wir  $\mathbb{1} = \hat{\Pi}^{-1}\hat{\Pi}$  einsetzen:

$$\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{\Pi}^{-1} = \hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}^{-1} \times \hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1} = (-\hat{\mathbf{r}}) \times (-\hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{L}} \quad \square$$

Achtung: Der Paritätsoperator führt zu einer *Punktspiegelung* und ist somit nicht zu verwechseln mit einer *Ebenenspiegelung*, welche zu einem gänzlich anderem Symmetrieverhalten führen würde.



**Abb. 21:** Verhalten von polaren und axialen Vektoren unter einer Punktspiegelung.

### 6.1.3 Kommutatorrelationen mit Skalaroperatoren

Ähnlich wie die Kommutatorbeziehung zwischen Drehimpuls- und Vektoroperator  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{V}}$  aus (6.18) kann auch eine Relation zwischen Drehimpulsoperator und einem *Skalaroperator*  $\hat{S}$  definiert werden:

$$[\hat{L}_i, \hat{S}] = 0 \quad (6.26)$$

Solche skalare Operatoren sind zum Beispiel die quadratisierten Formen von Vektoroperatoren, wie z.B. der in (6.4) 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 (6.26).

### 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:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{x}^2] &= \hat{x}[\hat{L}_x, \hat{x}] + [\hat{L}_x, \hat{x}]\hat{x} \stackrel{(6.14)}{=} 0 + 0 = 0 \\ [\hat{L}_x, \hat{y}^2] &= \hat{y}[\hat{L}_x, \hat{y}] + [\hat{L}_x, \hat{y}]\hat{y} \stackrel{(6.15)}{=} \hat{y}(i\hbar\hat{z}) + (i\hbar\hat{z})\hat{y} = 2i\hbar\hat{y}\hat{z} \\ [\hat{L}_x, \hat{z}^2] &= \hat{z}[\hat{L}_x, \hat{z}] + [\hat{L}_x, \hat{z}]\hat{z} \stackrel{(6.16)}{=} \hat{z}(-i\hbar\hat{y}) + (-i\hbar\hat{y})\hat{z} = -2i\hbar\hat{y}\hat{z} \end{aligned}$$

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:

$$[\hat{L}_x, \hat{\mathbf{r}}^2] = [\hat{L}_x, \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2] = [\hat{L}_x, \hat{x}^2] + [\hat{L}_x, \hat{y}^2] + [\hat{L}_x, \hat{z}^2] = 2i\hbar\hat{y}\hat{z} - 2i\hbar\hat{y}\hat{z} = 0$$

Eine wichtiger Spezialfall eines Kommutators zwischen Vektor- und Skalaroperator ist der Kommutator zwischen einer Komponente des Drehimpulsoperators und dem Betragsoperator  $\hat{\mathbf{L}}^2$ :

$$[\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad (6.27)$$

Dass dies stimmt, kann durch eine einfache Rechnung mit Indexvertauschung und -umbenennung überprüft werden:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{\mathbf{L}}^2] &= [\hat{L}_i, \hat{L}_j \hat{L}_j] = \hat{L}_j [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{L}_j] \hat{L}_j \stackrel{(6.19)}{=} \\ &= \hat{L}_j (i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k) + (i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k) \hat{L}_j = i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k + \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \hat{L}_j) = \quad | \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{ikj} \\ &= i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k - \underbrace{\varepsilon_{ikj} \hat{L}_j \hat{L}_k}_{k \leftrightarrow j}) = i\hbar (\varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k - \varepsilon_{ijk} \hat{L}_j \hat{L}_k) = 0 \quad \square \end{aligned}$$

$\hat{L}_i$  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.

### 6.1.4 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:

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (6.28)$$

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:

$$\hat{L}_\pm^\dagger = (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)^\dagger = \hat{L}_x^\dagger \mp i\hat{L}_y^\dagger = \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y = \hat{L}_\mp \quad (6.29)$$

Eine nützliche Beziehung erhalten wir, indem wir das Produkt zwischen Aufsteiger und Absteiger (und umgekehrt) bilden. Im letzten Schritt wird dabei jeweils die Beziehung (6.19) in der Ausformung  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$  verwendet.

$$\begin{aligned}\hat{L}_+\hat{L}_- &= (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(\hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y) = \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(6.19)}{=} \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hbar\hat{L}_z\end{aligned}\quad (6.30)$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\hat{L}_+ &= (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i(\hat{L}_y\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_y) = \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(6.19)}{=} \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar\hat{L}_z\end{aligned}\quad (6.31)$$

Aus (6.4) ergibt sich  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2$ . Setzen wir das in (6.30) und (6.31) ein, erhalten wir:

$$\hat{L}_\pm\hat{L}_\mp = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \pm \hbar\hat{L}_z = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar\hat{L}_z \quad (6.32)$$

Die Summe beider Ausdrücke aus (6.30) und (6.31) (also der Antikommutator zwischen Aufsteiger und Absteiger) führt uns auf:

$$\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+ = 2(\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) \quad (6.33)$$

Wir können diesen Ausdruck umschreiben, indem wir nochmals die sich aus (6.4) ergebende Beziehung  $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2$  verwenden und in (6.33) einsetzen:

$$\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+ = 2(\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2) \quad \Rightarrow \quad (6.34)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+) + \hat{L}_z^2 \quad (6.35)$$

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 (6.35), 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 (6.19) in der Ausführung  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$  verwendet):

$$\begin{aligned}[\hat{L}_\pm, \hat{L}_\mp] &= [\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y] = \\ &= [\hat{L}_x, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_y] \pm i([\hat{L}_y, \hat{L}_x] - [\hat{L}_x, \hat{L}_y]) = \\ &= \mp 2i[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \stackrel{(6.19)}{=} \pm 2\hbar\hat{L}_z\end{aligned}\quad (6.36)$$

Eine weitere wichtige Beziehungen ist der Kommutator zwischen  $\hat{L}_z$  und  $\hat{L}_\pm$  (wir benutzen dabei (6.19); präziser die Varianten  $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$  und  $[\hat{L}_z, \hat{L}_y] = -i\hbar\hat{L}_x$ ):

$$\begin{aligned}[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] = [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \stackrel{(6.19)}{=} \\ &= i\hbar\hat{L}_y \pm \hbar\hat{L}_x = \hbar(\pm\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \pm\hbar(\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) \stackrel{(6.28)}{=} \\ &= \pm\hbar\hat{L}_\pm\end{aligned}\quad (6.37)$$

Schreibt man den Kommutator in (6.37) aus, erhält man  $\hat{L}_z\hat{L}_\pm - \hat{L}_\pm\hat{L}_z = \pm\hbar\hat{L}_\pm$ , was sich umschreiben lässt zu

$$\hat{L}_z\hat{L}_\pm = \hat{L}_\pm\hat{L}_z \pm \hbar\hat{L}_\pm \quad (6.38)$$

Für den Kommutator zwischen  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_\pm$  gilt aufgrund (6.27) der triviale Zusammenhang:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] \stackrel{(6.28)}{=} [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y] \stackrel{(6.27)}{=} [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] \pm i[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y] = 0 \quad (6.39)$$

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.

## 6.2 Eigensystem des Drehimpulses

Wegen (6.19) 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 (6.27) 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. Wir definieren, 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:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |a, b\rangle = a |a, b\rangle \quad (6.40)$$

$$\hat{L}_z |a, b\rangle = b |a, b\rangle \quad (6.41)$$

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:

$$0 \leq |b|^2 \leq a \quad \text{mit} \quad a \geq 0 \quad (6.42)$$

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  $z^2 = |b|^2$ ). Ebenso kann hier bereits besonderes Augenmerk auf die Ungleichung  $|b|^2 \leq a$  gelegt werden; später soll dies im Zusammenhang mit der Unschärferelation genauer diskutiert werden.

### 6.2.1 Konstruktion eines Drehimpulsmultipletts

Wir wollen unseren Drehimpulseigenzustand  $|a, b\rangle$  als ein lineares Multiplett konstruieren: Das bedeutet, dass wir ausgehend von einer fixen Quantenzahl  $a$  über Leiteroperatoren jeden Zustand aus  $\{|a, b\rangle\}$  erreichen können.  $\hat{L}_\pm$  soll daher nur zu einer Veränderung der Quantenzahl  $b$  führen und  $a$  unverändert lassen. Wie wirken nun die Leiteroperatoren auf einen Eigenzustand des Drehimpulses? Um dies herauszufinden lassen wir  $\hat{L}_z$  auf  $(\hat{L}_\pm |a, b\rangle)$  wirken:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) &= \hat{L}_z \hat{L}_\pm |a, b\rangle \stackrel{(6.38)}{=} (\hat{L}_\pm \hat{L}_z \pm \hbar \hat{L}_\pm) |a, b\rangle = \hat{L}_\pm (\hat{L}_z \pm \hbar) |a, b\rangle \stackrel{(6.41)}{=} \\ &= \hat{L}_\pm (b \pm \hbar) |a, b\rangle = (b \pm \hbar) \hat{L}_\pm |a, b\rangle = (b \pm \hbar) (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) \end{aligned} \quad (6.43)$$

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 (6.39) die Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_\pm$  kommutieren:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) &= \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_\pm |a, b\rangle \stackrel{(6.39)}{=} \hat{L}_\pm \hat{\mathbf{L}}^2 |a, b\rangle \stackrel{(6.40)}{=} \hat{L}_\pm a |a, b\rangle = a \hat{L}_\pm |a, b\rangle = \\ &= a (\hat{L}_\pm |a, b\rangle) \end{aligned} \quad (6.44)$$

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 Multipllett-Zustand konstruiert! Assoziieren wir den in Eigenwert  $b \pm \hbar$  in (6.44) 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 (6.32) die Leiteroperatoren in  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  um, da wir deren Wirkung aus (6.40) und (6.41) bereits kennen:

$$\begin{aligned} \langle a, b \pm \hbar | a, b \pm \hbar \rangle &= \langle \hat{L}_\pm(a, b) | \hat{L}_\pm(a, b) \rangle = \langle a, b | \hat{L}_\pm^\dagger \hat{L}_\pm | a, b \rangle \stackrel{(6.29)}{=} \\ &= \langle a, b | \hat{L}_\mp \hat{L}_\pm | a, b \rangle \stackrel{(6.32)}{=} \langle a, b | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z | a, b \rangle = \\ &= \langle a, b | \hat{\mathbf{L}}^2 | a, b \rangle - \langle a, b | \hat{L}_z^2 | a, b \rangle \mp \hbar \langle a, b | \hat{L}_z | a, b \rangle \stackrel{(6.40, 6.41)}{=} \\ &= \langle a, b | a | a, b \rangle - \langle a, b | b^2 | a, b \rangle \mp \hbar \langle a, b | b | a, b \rangle = \\ &= (a - b^2 \mp \hbar b) \langle a, b | a, b \rangle = a - b(b \pm \hbar) \end{aligned} \quad (6.45)$$

Wir erhalten somit für die Wirkung des Leiteroperators auf einen Multipllettzustand  $|a, b\rangle$  die folgende Relation:

$$\hat{L}_\pm |a, b\rangle = \sqrt{a - b(b \pm \hbar)} |a, b \pm \hbar\rangle \quad (6.46)$$

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  $a$  annehmen, und gemäß (6.42)  $b$  beschränkt ist. Lassen wir beispielsweise den Aufsteiger auf den Zustand mit maximalen Drehimpuls in  $z$ -Richtung wirken, dann gilt:

$$\hat{L}_+ |a, b_{\max}\rangle = 0 \quad (6.47)$$

Das muss so sein, da der maximale Wert von  $\hat{L}_z$  bereits maximal ist und somit nicht weiter erhöht werden kann. Gleiches gilt für die Wirkung des Absteigers auf den minimalen Wert von  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_- |a, b_{\min}\rangle = 0 \quad (6.48)$$

Wir wissen außerdem, dass der Leiteroperator  $\hat{L}_+$  (abgesehen vom Zustand  $|a, b_{\max}\rangle$ ) den Eigenwert  $b$  um  $\hbar$  erhöht, bzw. 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 Eigenwert  $b$  aus. Da es einen Maximalwert  $b_{\max}$  gib, 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:

$$\begin{aligned} b_{\max} &= b + n_{\max} \hbar \\ b_{\min} &= b - n_{\min} \hbar \end{aligned} \quad (6.49)$$

Zwischen den Randeigenwerten liegt also folgende Differenz:

$$b_{\max} - b_{\min} = \hbar(n_{\max} + n_{\min}) = \hbar n \quad (6.50)$$

Dabei ist  $n$  die Maximalanzahl hintereinander ausführbarer gleicher Leiteroperationen. Gehen wir also von einem Randeigenwert des Multipllettzustandes 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 (6.47) Null ergeben muss:

$$\begin{aligned}
0 &= \hat{L}_- \hat{L}_+ |a, b_{\max}\rangle \stackrel{(6.32)}{=} \\
&= \left( \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \right) |a, b_{\max}\rangle \stackrel{(6.43, 6.44)}{=} \\
&= \left( a - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max} \right) |a, b_{\max}\rangle = \\
&= b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} - a
\end{aligned} \tag{6.51}$$

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 die gleiche Rechnung für die Wirkung des Absteiger auf den minimalen Zustand durch:

$$\begin{aligned}
0 &= \hat{L}_+ \hat{L}_- |a, b_{\min}\rangle \stackrel{(6.32)}{=} \\
&= \left( \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z \right) |a, b_{\min}\rangle \stackrel{(6.43), (6.44)}{=} \\
&= \left( a - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min} \right) |a, b_{\min}\rangle = \\
&= b_{\min}^2 - \hbar b_{\min} - a
\end{aligned} \tag{6.52}$$

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 (6.50) wie folgt umschreiben:

$$b_{\max} - b_{\min} = 2b_{\max} = n\hbar = 2j\hbar \implies b_{\max} = j\hbar \tag{6.53}$$

Während  $n$  immer ganzzahlig sein muss, kann  $j$  aufgrund unserer Definition durchaus auch eine halbzahlige Größe sein. 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  $j$  (bzw.  $l$ ) ausdrücken. Dazu formen wir zunächst Beziehung (6.51) nach  $a$  um, und setzen dann (6.53) ein. Am Ende benennen wir  $j$ , wie eben ausgeführt, in  $l$  um:

$$\begin{aligned}
a &= b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} \stackrel{(6.53)}{=} \hbar^2(j^2 + j) = \hbar^2 j(j+1) = \quad |j \rightarrow l \\
&= \hbar^2 l(l+1)
\end{aligned} \tag{6.54}$$

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 durch:

$$b = m\hbar. \tag{6.55}$$

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 (6.40) und (6.54), folgende Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad (6.56)$$

Für die  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  gilt, unter Berücksichtigung von (6.41) und (6.55), ein ebenso einfacher Ausdruck:

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad (6.57)$$

Auch die Wirkung des Auf- und Absteigers kann nun mit den Quantenzahlen  $l$  und  $m$  angeschrieben werden. Dazu setzen wir die Substitutionen (6.54) und (6.55) in (6.46) ein. Das ergibt die folgende Relation:

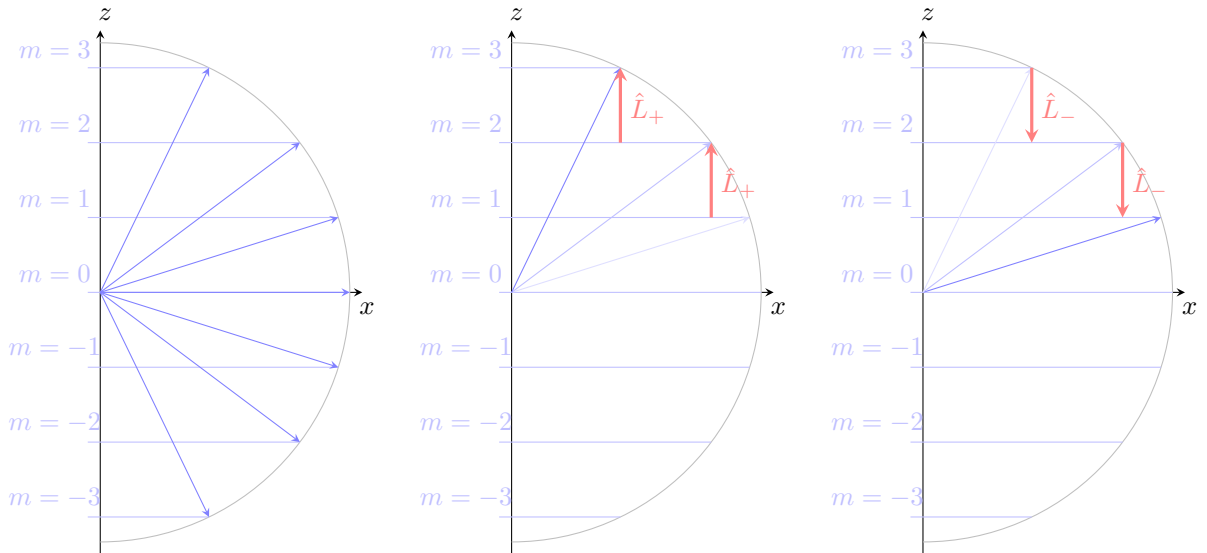
$$\hat{L}_{\pm} |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (6.58)$$

Dabei wurde  $|a, b \pm \hbar\rangle$  in  $|l, m \pm 1\rangle$  übergeführt, weil aufgrund (6.55) gilt:  $m = b/\hbar$ . Den Wertebereich für die magnetische Quantenzahl  $m$  kann mit Hilfe der Ungleichung (6.42) bestimmt werden. Setzen wir die Substitutionen (6.54) und (6.55) ein, erhalten wir:

$$m^2 \leq l(l+1) \quad (6.59)$$

Nimmt man an, dass die Extremwerte von  $m = \pm l$  betragen, dann ist Ungleichung (6.59) offenbar erfüllt, weil  $l^2 < l(l+1)$ . Versuchen wir hingegen als Extremwert  $m = \pm(l+1)$ , dann stimmt Ungleichung (6.59) nicht mehr, weil  $(l+1)^2 > l(l+1)$ . Daher können wir folgende Beziehung zwischen der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und der magnetischen Quantenzahl  $m$  anschreiben:

$$|m| \leq l \quad (6.60)$$



**Abb. 22:** (links) Schematische, zweidimensionale Darstellung eines Drehimpulssystems mit  $l = 3$ . (Mitte/rechts) Wirkung des Aufsteigers  $\hat{L}_+$  und des Absteigers  $\hat{L}_-$ .

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 (6.53) 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:

$$\boxed{p(l) = 2l + 1} \quad (6.61)$$

In Abbildung 22 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  $2 \cdot 3 + 1 = 7$  Einstellung für  $m$  erlaubt. Zusätzlich sind die Wirkung von Aufsteiger und Absteiger schematisch dargestellt.

## 6.2.2 Drehimpulsunschärfe

Die Kommutatorbeziehung (6.19) 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. Wir 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 23) niemals von  $\hat{\mathbf{L}}$  erreicht werden können. Das muss 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 (6.19) ausgeschlossen! Nach der Konvention soll nur  $\hat{L}_z$  eine scharf messbare Größe sein, sodass gilt:

$$\langle (\Delta \hat{L}_z)^2 \rangle = \langle \hat{L}_z^2 \rangle - \langle \hat{L}_z \rangle^2 = 0 \quad (6.62)$$

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 Beziehung (6.28), die wir anschreiben können zu:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad (6.63)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y \quad (6.64)$$

Durch addieren von (6.63) und (6.64) erhält man den Zusammenhang  $\hat{L}_+ + \hat{L}_- = 2\hat{L}_x$ , was sich umformen lässt zu:

$$\boxed{\hat{L}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)} \quad (6.65)$$

Subtrahiert man hingegen Gleichung (6.64) von Gleichung (6.63), erhält man die Gleichung  $\hat{L}_+ - \hat{L}_- = 2i\hat{L}_y$ , was sich wiederum umformen lässt zu:

$$\boxed{\hat{L}_y = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-)} \quad (6.66)$$

Betrachten wir zuerst die Unschärfe der  $x$ -Komponente des Drehimpulses. Für das erste Moment  $\langle \hat{L}_x \rangle$  erhalten wir somit:

$$\begin{aligned}\langle \hat{L}_x \rangle &= \langle l, m | \hat{L}_x | l, m \rangle \stackrel{(6.65)}{=} \frac{1}{2} \langle l, m | \hat{L}_+ + \hat{L}_- | l, m \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left( \langle l, m | \hat{L}_+ | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_- | l, m \rangle \right) \stackrel{(6.58)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (N_+ \langle l, m | l, m+1 \rangle + N_- \langle l, m | l, m-1 \rangle) = 0\end{aligned}\quad (6.67)$$

Im Mittel schwankt  $\hat{L}_x$  also um den Nullpunkt, daher ist 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:

$$\begin{aligned}\langle \hat{L}_x^2 \rangle &= \langle l, m | \hat{L}_x^2 | l, m \rangle \stackrel{(6.65)}{=} \frac{1}{4} \langle l, m | (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)^2 | l, m \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \left( \langle l, m | \hat{L}_+^2 | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_-^2 | l, m \rangle + \langle l, m | \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ | l, m \rangle \right) \stackrel{(6.34)}{=} \\ &= \frac{1}{4} \left( N_+^2 \langle l, m | l, m+2 \rangle + N_-^2 \langle l, m | l, m-2 \rangle + 2 \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 | l, m \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left( \langle l, m | \hat{\mathbf{L}}^2 | l, m \rangle - \langle l, m | \hat{L}_z^2 | l, m \rangle \right) \stackrel{(6.56)(6.57)}{=} \\ &= \frac{1}{2} \left[ \hbar^2 l(l+1) \langle l, m | l, m \rangle - m^2 \hbar^2 \langle l, m | l, m \rangle \right] = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [l(l+1) - m^2]\end{aligned}\quad (6.68)$$

Die Varianz  $\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle$  als Maß für die Unschärfe der  $x$ -Drehimpulskomponente lässt sich damit nun konkret abschätzen:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle = \langle \hat{L}_x^2 \rangle - \langle \hat{L}_x \rangle^2 \stackrel{(6.68)(6.67)}{=} \frac{\hbar^2}{2} (l(l+1) - m^2) \quad (6.69)$$

Wenn wir die *minimale* Unschärfe wissen wollen, müssen wir in (6.69) den *maximalen* Wert für  $m$  einsetzen. Gemäß (6.60) ist das  $m = l$ , somit erhalten wir für die minimale Unschärfe:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2} (l(l+1) - l^2) = (l^2 + 1 - l^2) = \frac{\hbar^2 l}{2} \quad (6.70)$$

Um endgültig den Wert für die minimalst-mögliche Unschärfe zu erhalten, müssen wir in (6.70) 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 (6.70) ein, erhalten wir:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2} \quad \text{für } l = l_{\min} = 1 \quad (6.71)$$

$l = 0$  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  $j = j_{\min} = \frac{1}{2}$ . Dann ergibt sich:

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{für } j = j_{\min} = \frac{1}{2} \quad (6.72)$$

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 (4.14) können wir das Produkt  $\sigma_A \sigma_B$  abschätzen (wir schreiben für  $||\alpha|| = \sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$ ):

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2 \quad (6.73)$$

Das Skalarprodukt aus  $\alpha$  und  $\beta$  kann über entsprechenden Kommutator und Antikommutator ausgedrückt werden:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | \beta + \alpha \beta \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | \beta - \beta \alpha + \alpha \beta + \beta \alpha \rangle = \frac{1}{2} \langle [\alpha, \beta] + \{\alpha, \beta\} \rangle \quad (6.74)$$

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:

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 \stackrel{(6.74)}{=} \frac{1}{4} |\langle [\alpha, \beta] \rangle + \langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle [\alpha, \beta] \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2 \quad (6.75)$$

Wir setzen (6.75) in (6.73) ein und ziehen vom gesamten Ausdruck die Wurzel; das Ergebnis bezeichnen wir als die *Robertson-Schrödinger Unschärferelation*:

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} \sqrt{|\langle [\alpha, \beta] \rangle|^2 + |\langle \{\alpha, \beta\} \rangle|^2} \geq \frac{1}{2} |\langle [\alpha, \beta] \rangle| \quad (6.76)$$

Erst die letzte Abschätzung führt uns auf den gewünschten Ausdruck der Robertson-Unschärfe, dass diese erfüllt ist, ist trivial. An der bereits wohlbekannten Heisenberg'schen Unschärferelation  $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$  können wir die Beziehung aus (6.76) überprüfen:

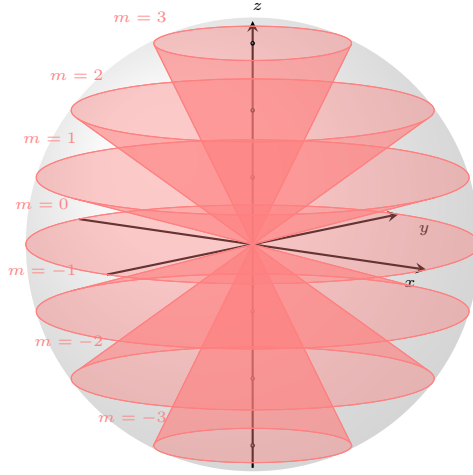
$$\sigma_x \sigma_p \stackrel{(6.76)}{\geq} \frac{1}{2} |\langle [\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle| \stackrel{(4.127)}{=} \frac{1}{2} |\langle i\hbar \rangle| = \frac{\hbar}{2}$$

Die Beziehung aus (6.72) lässt sich auch einfach mit der Robertson Unschärferelation aus (6.76) bestätigen; es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\sigma_{L_x} \sigma_{L_y} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \rangle| = \frac{\hbar}{2} |\langle \hat{L}_z \rangle| \stackrel{(6.57)}{=} \frac{\hbar^2}{2} m \quad (6.77)$$

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 Drehimpulskomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung zu finden sein (ist  $l \neq 0$  gilt dies auch bei  $m = 0$ ,

was aus (6.71) 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. 23:** Schematische, dreidimensionale Darstellung eines Drehimpulssystems mit  $l = 3$ : während die  $z$ -Komponente scharf definiert ist, sind  $x$ - und  $y$ -Komponente verschmiert.

Erinnern wir uns zurück an den Anfang des Kapitels, genauer an (6.42). 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 (6.72) das Produkt  $\sigma_{L_x} \sigma_{L_y}$  verschwinden und somit sämtliche Drehimpulskomponenten *exakt* bestimmt werden können – wir haben bereits erkannt, dass dies unphysikalisch ist und nicht der Wirklichkeit entsprechen kann. Nur ohne Drehimpuls  $l = 0$  darf die Gleichheitsrelation erfüllt sein!

### 6.3 Drehimpuls im Ortsraum

Wir haben bis jetzt die Eigenzustände des Drehimpulses in der Form von Drehimpulsmultiplikets 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:

$$Y_l^m(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | l, m \rangle \implies Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \langle \vartheta, \varphi | l, m \rangle \quad (6.78)$$

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 (6.56) und (6.57) ergeben sich somit zu:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\mathbf{r}) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\mathbf{r}) \quad (6.79)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\mathbf{r}) = m \hbar Y_l^m(\mathbf{r}) \quad (6.80)$$

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!

#### 6.3.1 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 (6.2) den

folgenden Ausdruck gefunden:

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ y\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

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:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ r \cos(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (6.81)$$

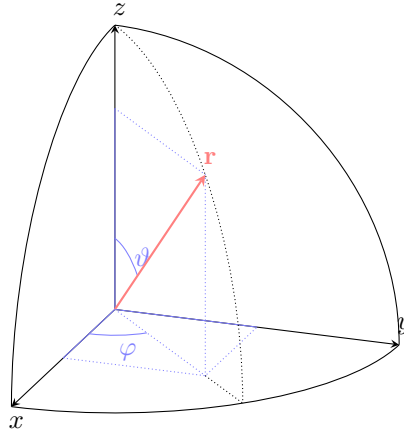
Für das vorliegende Problem ist aber die Umkehrung von (6.81) relevant, da wir vom kartesischen Koordinatensystem in Kugelkoordinaten transformieren wollen. Es gilt:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (6.82)$$

$$\vartheta = \arccos \left( \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \quad (6.83)$$

$$\varphi = \arctan \left( \frac{y}{x} \right) \quad (6.84)$$

Aus Abbildung 24 werden die Beziehungen in (6.82) 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. 24:** Koordinaten eines sphärisch-symmetrischen Systems; hier ist nur der erste Oktant dargestellt.

Wenden wir uns den partiellen Ableitungen zu. Aus (6.81) geht hervor, dass im kartesischen Koordinatensystem die einzelnen  $r_i$  allesamt abhängig vom Radius  $r$ , sowie dem Polarwinkel  $\vartheta$  und dem Azimutwinkel  $\varphi$  sind. Über die Kettenregel können wir  $\partial_x$ ,  $\partial_y$  und  $\partial_z$  erweitern zu:

$$\begin{aligned} \partial_x &\equiv \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \partial_y &\equiv \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \partial_z &\equiv \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (6.85)$$

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:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (6.86)$$

Die tatsächlichen Formen von  $dr$ ,  $d\vartheta$  und  $d\varphi$  sind in (6.90), (6.94) und (6.98) zu finden.

#### Beispiel: Ableitung von $dr$ , $d\vartheta$ und $d\varphi$

**Radius  $r$ :** Dieser Teil der Herleitung ist recht einfach: Wir leiten (6.82) nach  $x$ ,  $y$  und  $z$  ab, substituieren dann  $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  im Nenner durch  $r$  und wandeln den Zähler mittels (6.81) in sphärische Koordinaten um.

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \frac{x}{r} \stackrel{(6.81)}{=} \frac{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \quad (6.87)$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2} \frac{2y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \frac{y}{r} \stackrel{(6.81)}{=} \frac{r \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} = \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \quad (6.88)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{2z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \frac{z}{r} \stackrel{(6.81)}{=} \frac{r \cos(\vartheta)}{r} = \cos(\vartheta) \quad (6.89)$$

Für das totale Differential  $dr$  setzen wir schließlich (6.87–6.89) in (6.86) ein:

$$dr = \frac{\partial r}{\partial x} dx + \frac{\partial r}{\partial y} dy + \frac{\partial r}{\partial z} dz = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) dx + \sin(\vartheta) \sin(\varphi) dy + \cos(\vartheta) dz \quad (6.90)$$

**Polarwinkel  $d\vartheta$ :** Diese Ableitung funktioniert ähnlich, ist allerdings mit ein wenig mehr Rechenaufwand verbunden. Wir starten damit, dass wir den Ausdruck (6.83) jeweils nach  $x$ ,  $y$  und  $z$  ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}}} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} 2x \stackrel{(6.82)}{=} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \frac{xz}{r^3} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{xz}{r^3} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \stackrel{(6.81)}{=} \\ &= \frac{r^2 \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r^2 \sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\ &= \frac{\sin(\vartheta) \cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = \frac{\cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \end{aligned} \quad (6.91)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}}} \left( -\frac{1}{2} \right) \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} 2y \stackrel{(6.82)}{=} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \frac{yz}{r^3} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \frac{yz}{r^3} = \frac{yz}{r^2 \sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \frac{yz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \stackrel{(6.81)}{=} \\ &= \frac{r^2 \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r^2 \sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\ &= \frac{\sin(\vartheta) \sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = \frac{\sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \end{aligned} \quad (6.92)$$



$$\begin{aligned}
\frac{\partial \vartheta}{\partial z} &= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2+y^2+z^2}}} \left( \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - \frac{1}{2} \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \stackrel{(6.82)}{=} \\
&= -\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{z^2}{r^2}}} \left( \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) = -\frac{1}{\frac{1}{r} \sqrt{r^2 - z^2}} \left( \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \right) = -\frac{1 - \frac{z^2}{r^2}}{\sqrt{r^2 - z^2}} \stackrel{(6.82)}{=} \\
&= -\frac{1 - \frac{z^2}{r^2}}{\sqrt{x^2+y^2}} \stackrel{(6.81)}{=} -\frac{1 - \cos^2(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)}} = \\
&= -\frac{\sin^2(\vartheta)}{\sqrt{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]}} = -\frac{\sin(\vartheta)}{r} \tag{6.93}
\end{aligned}$$

Setzen wir (6.91–6.93) in die totale Ableitung (6.86) ein, erhalten wir den Ausdruck:

$$d\vartheta = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} dy + \frac{\partial \vartheta}{\partial r} dz = \frac{\cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} dx + \frac{\sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} dy - \frac{\sin(\vartheta)}{r} dz \tag{6.94}$$

**Azimutwinkel  $d\varphi$ :** Dies ist schließlich die analoge Berechnung der totalen Ableitung  $d\varphi$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varphi}{\partial x} &= \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \left( -\frac{y}{x^2} \right) = -\frac{x^2}{x^2 + y^2} \frac{y}{x^2} \stackrel{(6.81)}{=} \\
&= -\frac{r \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)} = \\
&= -\frac{r \sin(\vartheta) \sin(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]} = -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \tag{6.95}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \frac{1}{x} = \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \frac{x}{x^2} = \frac{x}{x^2 + y^2} \stackrel{(6.81)}{=} \\
&= \frac{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) + r^2 \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi)} = \\
&= \frac{r \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}{r^2 \sin^2(\vartheta) [\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi)]} = \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \tag{6.96}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \tag{6.97}$$

Setzen wir die Ergebnisse (6.95–6.97) wieder in (6.86) ein, erhalten wir schließlich auch noch das Ergebnis für die totale Ableitung  $d\varphi$ :

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial r} dz = -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} dx + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} dy \tag{6.98}$$

**Transformationsmatrix:** Wir können sämtliche partielle Ableitung in einer Transformationsmatrix  $T$  zusammenfassen:

$$T = \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} & \frac{\partial \vartheta}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} & \frac{\partial \vartheta}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial z} & \frac{\partial \vartheta}{\partial z} & \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) & \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} & -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \\ \sin(\vartheta) \sin(\varphi) & \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} & \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \\ \cos(\vartheta) & -\frac{\sin(\vartheta)}{r} & 0 \end{pmatrix} \tag{6.99}$$

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 (6.85). 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:

$$\begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \partial_r \\ \partial_\vartheta \\ \partial_\varphi \end{pmatrix} \quad (6.100)$$

Um die kartesischen, partiellen Ableitungen über die sphärischen Koordinaten  $\{r, \vartheta, \varphi\}$  explizit anzuschreiben, setzen wir die jeweiligen Komponenten aus der Transformationsmatrix (6.99) in (6.100) ein. Es folgen drei Ausdrücke für die kartesischen, partiellen Ableitungen, ausgedrückt in unseren gewünschten Koordinaten:

$$\partial_x \equiv \frac{\partial}{\partial x} = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.101)$$

$$\partial_y \equiv \frac{\partial}{\partial y} = \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.102)$$

$$\partial_z \equiv \frac{\partial}{\partial z} = \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (6.103)$$

### 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 (6.101), (6.102) und (6.103). Setzen wir die unter Berücksichtigung der jeweiligen Transformationen in (6.2) ein, erhalten wir die folgenden Relationen:

**x-Komponente:** Nach (6.2) 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:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \stackrel{(6.81)}{=} \\ &= -i\hbar \left( r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial z} - r \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial y} \right) \stackrel{(6.102)(6.103)}{=} \\ &= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \cos(\vartheta) \left( \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\ &= -i\hbar \left[ -\sin(\varphi) \left( \cos^2(\vartheta) + \sin^2(\vartheta) \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\ &= -i\hbar \left[ -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \end{aligned}$$

**y-Komponente:** Nach (6.2) 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 erhalten wir:

$$\begin{aligned} \hat{L}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \stackrel{(6.81)}{=} \\ &= -i\hbar \left( r \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial x} - r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial z} \right) \stackrel{(6.101)(6.103)}{=} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar \left[ r \cos(\vartheta) \left( \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\
&\quad \left. - r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin(\vartheta)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right] = \\
&= -i\hbar \left[ \cos(\varphi) \left( \cos^2(\vartheta) + \sin^2(\vartheta) \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\
&= -i\hbar \left[ \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
\end{aligned}$$

**z-Komponente:** Nach (6.2) gilt für  $\hat{L}_z = -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x)$ . Setzen wir die transformierten Beziehungen für  $x$ ,  $y$ ,  $\partial_x$  und  $\partial_y$  ein erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \stackrel{(6.81)}{=} \\
&= -i\hbar \left( r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial y} - r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial x} \right) \stackrel{(6.101)(6.102)}{=} \\
&= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \sin(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) - \right. \\
&\quad \left. - r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos(\vartheta) \cos(\varphi)}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\
&= -i\hbar \left[ r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \left( \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \left( \frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\
&= -i\hbar \left( \cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}$$

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:

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.104)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( -\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (6.105)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (6.106)$$

### Beispiel: Ableitung von $\hat{\mathbf{L}}^2$

In der Ableitung von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  benutzen wir die bereits gefundenen Beziehungen aus (6.104), (6.105) und (6.106). Im Vergleich zu den vorhergegangenen Rechnungen ist die Herleitung des Betragsooperators 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:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \stackrel{(6.104)(6.105)(6.106)}{=}$$

$$\begin{aligned}
&= -\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]
\end{aligned}$$

Auch der Betrag des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{L}}^2$  lässt sich als Funktion von  $\vartheta$  und  $\varphi$  ausdrücken. Mit einer letzten Umformung der oberen Ableitung erhalten wir das folgende Ergebnis:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (6.107)$$

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  $r$ .

#### 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:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_{\pm} &= i\hbar \left[ \left( \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \pm i \left( -\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\
&= i\hbar \left[ (\sin(\varphi) \mp i \cos(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\
&= i\hbar \left[ \mp i (\cos(\varphi) \pm \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) (\cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \\
&= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]
\end{aligned}$$

Für die Leiteroperatoren  $\hat{L}_+$  und  $\hat{L}_-$  finden wir gesammelt also den folgenden Ausdruck:

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (6.108)$$

Wir haben in den vorhergegangenen Kapiteln definiert, dass das Drehimpuls-Eigensystem  $\{|l, m\rangle\}$  den Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  zugeordnet werden kann. Die Eigenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  müssen daher auch im Ortsraum die Eigenwertbeziehungen (6.56) und (6.57) erfüllen.

Für den Orts- und Impulsoperator  $\hat{\mathbf{x}}$  und  $\hat{\mathbf{p}}$  haben wir in kartesischen Koordinaten in (4.128) 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:

$$[\hat{\varphi}, \hat{L}_z] = i\hbar \quad (6.109)$$

Die Beziehung (6.109) 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):

$$\begin{aligned} [\hat{\varphi}, \hat{L}_z]\psi &= -i\hbar \left[ \varphi, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \psi = -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \varphi} \varphi \right) \psi = -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi - \frac{\partial}{\partial \varphi} (\varphi \psi) \right) \psi \\ &= -i\hbar \left( \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi} - \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi = i\hbar \psi \quad \square \end{aligned} \quad (6.110)$$

Der Azimutwinkel  $\varphi$  ist also die komplementäre Observable zur  $z$ -Komponente des Drehimpulses  $\hat{L}_z$ .

### 6.3.2 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 (6.56) und (6.57) im geforderten Darstellungsraum:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) &\stackrel{(6.107)}{=} -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial^2 \varphi} \right] Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(6.56)}{=} \\ &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (6.111)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(6.106)}{=} -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(6.57)}{=} \hbar m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (6.112)$$

Wir erkennen, dass die Eigenwertgleichung (6.112) der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators nur von  $\varphi$  abhängig ist und auch eine klare Trennung zwischen den  $\vartheta$ - und  $\varphi$ -abhängigen Termen in (6.111) 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 (6.112) ein.  $F(\vartheta)$  kürzt sich, und wir erhalten eine einfache Differentialgleichung für  $\Phi(\varphi)$ :

$$\begin{aligned} -i\hbar F(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) &= \hbar m F(\vartheta) \Phi(\varphi) \quad | \cdot \frac{i}{\hbar} \\ \frac{d\Phi(\varphi)}{d\varphi} &= im \Phi(\varphi) \end{aligned} \quad (6.113)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich mit dem folgenden Ansatz recht einfach lösen:

$$\Phi(\varphi) = C e^{+im\varphi} \quad (6.114)$$

Die Quantenzahl  $m$  bestimmt in dieser einfache Form also die Phase der Lösungsfunktionen. Betrachten wir nun die Eigenwertgleichung für  $\hat{\mathbf{L}}^2$  in (6.111) genauer. In dieser Gleichung taucht

der Ableitungsterm  $\frac{\partial^2}{\partial^2\varphi}$  auf. Wir wissen aber von (6.106), 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  $\hat{\mathbf{L}}^2$  (6.111) einzuführen:

$$\hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \implies \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} = -\frac{\hat{L}_z^2}{\hbar^2} \quad (6.115)$$

Wir können den so gewonnen Ausdruck in (6.111) einsetzen, sowie die  $\vartheta$ -abhängige Differentialgleichung entsprechend umformen:

$$\begin{aligned} 0 &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial^2\varphi} \right] - \hbar^2 l(l+1) \right\} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \stackrel{(6.115)}{=} \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}_z^2 \right] + l(l+1) \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) \stackrel{(6.112)}{=} \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \frac{\hbar^2 m^2}{\hbar^2} \right] + l(l+1) \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) = \\ &= \left\{ \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2(\vartheta)} \right] \right\} F(\vartheta) \Phi(\varphi) \end{aligned}$$

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 (6.111) merklich. Sie wird zu einer *Legendre'sche Differentialgleichung*:

$$\begin{aligned} 0 &= \left\{ \frac{1}{1-u^2} \left[ (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \left( (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \right) \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) = \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial u} \left[ (1-u^2) \frac{\partial}{\partial u} \right] + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) = \\ &= \left\{ (1-u^2) \frac{\partial^2}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial}{\partial u} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-u^2} \right] \right\} f(u) \end{aligned} \quad (6.116)$$

Wie (6.116) 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:

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \quad (6.117)$$

Abgesehen von dem mehr oder minder komplizierten Vorfaktor haben wir einen  $\varphi$ -abhängigen Teil, welchen wir Phasenfaktor nennen und bereits aus (6.114) kennen. Der  $\vartheta$ -abhängige Term entspricht den *assoziierten 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 (6.117) 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 (6.117) 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. Lassen wir also  $\hat{L}_-$  auf eine Kugelflächenfunktion mit  $m = -l$  wirken erhalten wir den trivialen Ausdruck  $\hat{L}_- Y_l^{-l} = 0$ :

$$\begin{aligned} 0 &= \hat{L}_- Y_l^{-l} = \hbar e^{-i\varphi} \left[ -\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] F(\vartheta) e^{-il\varphi} = \\ &= \hbar e^{-i(l+1)\varphi} \left[ -\frac{\partial F(\vartheta)}{\partial \vartheta} + l \cot(\vartheta) F(\vartheta) \right] \end{aligned}$$

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! Es entspricht:

$$F(\vartheta) = N \sin^l(\vartheta) \tag{6.118}$$

Um aus (6.118) 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:

$$\begin{aligned} \hat{L}_\pm Y_l^n &= \hbar e^{\pm i\varphi} \left[ \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] F(\vartheta) e^{\pm in\varphi} = \\ &= \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \left[ \pm \frac{d}{d\vartheta} - n \cot(\vartheta) \right] F(\vartheta) = \\ &= \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \frac{1}{\sin(\vartheta)} \left[ \pm \sin(\vartheta) \frac{d}{d\vartheta} - n \cos(\vartheta) \right] F(\vartheta) = \\ &= \pm \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \frac{\sin^{1\pm n}(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \frac{d}{d\vartheta} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] = \\ &= \mp \hbar e^{i(n\pm 1)\varphi} \sin^{1\pm n}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] \end{aligned}$$

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 das so gefundene Ergebnis auch auf eine  $p$ -fachen Wirkung von  $\hat{L}_{\pm}^p$  verallgemeinern:

$$\hat{L}_{\pm}^p Y_l^n = (\mp \hbar)^p e^{i(n\pm p)\varphi} \sin^{p\pm n}(\vartheta) \frac{d^p}{d \cos(\vartheta)^p} [\sin^{\mp n}(\vartheta) F(\vartheta)] \quad (6.119)$$

Seien nun  $n = -l$  und  $p = l + m$ , dass erhalten wir erneut ohne Normierung die Kugelflächenfunktion  $Y_l^m$ :

$$\begin{aligned}Y_l^m &\propto \left( \frac{\hat{L}_{+}}{\hbar} \right)^{l+m} Y_l^{-l} = (-1)^{l+m} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos(\vartheta)^{l+m}} [\sin^l(\vartheta) F(\vartheta)] \stackrel{(6.118)}{=} \\ &= (-1)^{l+m} e^{im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{l+m}}{d \cos(\vartheta)^{l+m}} \sin^{2l}(\vartheta)\end{aligned}$$

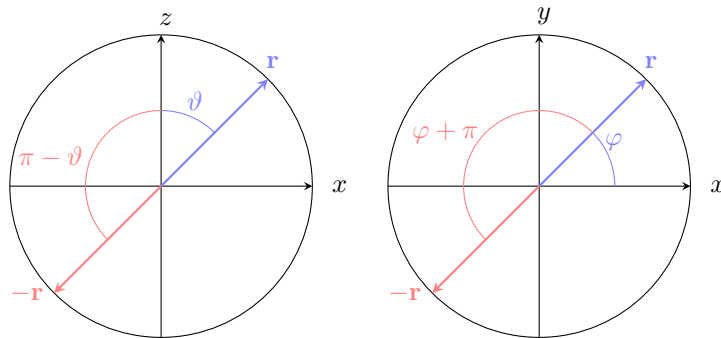
### 6.3.3 Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen

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:

$$\hat{\Pi} |\mathbf{r}\rangle = -|\mathbf{r}\rangle$$

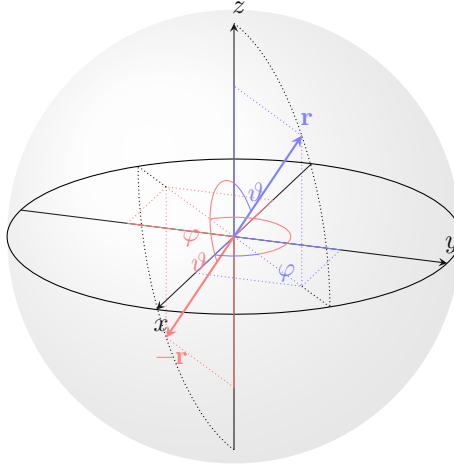
In Kugelkoordinaten müssen wir berücksichtigen, dass der Radius unter einer Spiegelung gleich bleibt ( $r \rightarrow r$ ), da dieser ja nicht negativ werden kann. Die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  werden sich jedoch ändern. Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \text{und} \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi \quad (6.120)$$



**Abb. 25:** Paritätstransformation in Kugelkoordinaten: es wird nur die zweidimensionale Projektion der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  betrachtet.





**Abb. 26:** Eine dreidimensionale Darstellung der Paritätstransformation eines Ortsvektors: Während  $r$  gleich bleibt, ändern sich nur die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$ .

Warum (6.120) gültig ist, lässt sich leicht in den Abbildungen 25 und 26 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 (6.117) – und setzen die Beziehungen aus (6.120) ein. 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:

$$\varphi \rightarrow \pi + \varphi : e^{+im\varphi} \rightarrow e^{+im\varphi} e^{+im\pi} = (-1)^m e^{+im\varphi}$$

Verwenden wir diese drei Relationen in (6.117) erhalten wir (wobei wir nur die relevanten Terme explizit anschreiben werden):

$$\begin{aligned} Y_l^m(\vartheta, \varphi) &= N e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \rightarrow \\ &\rightarrow N (-1)^m e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) (-1)^{m+l} \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) = \\ &= (-1)^l N e^{+im\varphi} \sin^m(\vartheta) \frac{d^{m+l}}{d \cos(\vartheta)^{m+l}} \sin^{2l}(\vartheta) \end{aligned}$$

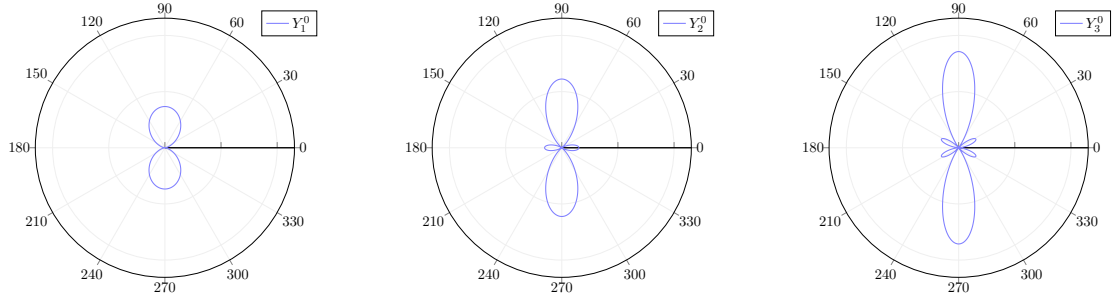
In verkürzter Form können wir demnach die Wirkung des Paritätsoperators auf die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  schreiben als:

$$\hat{\Pi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (6.121)$$

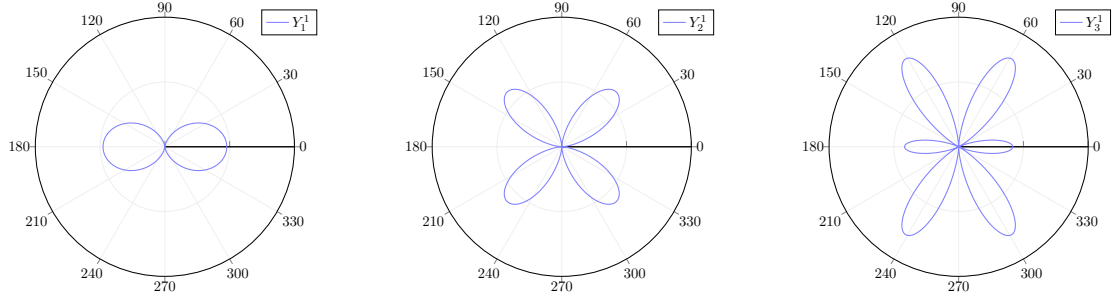
Eine Paritätstransformation, also eine Spiegelung um den Ursprung unseres sphärisch-symmetrischen Koordinatensystems, ist also nur abhängig vom Eigenwert  $l$  und wird nicht beeinflusst von der magnetischen Quantenzahl  $m$ .

### 6.3.4 Darstellungen der Kugelflächenfunktionen

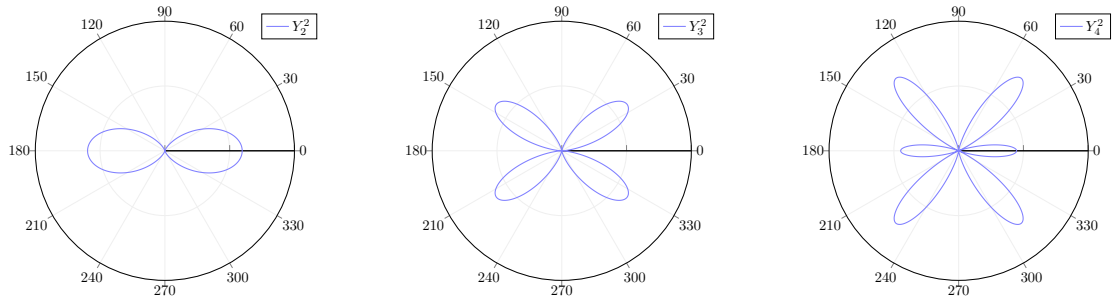
Im Folgenden seien einige Kugelflächenfunktionen in der zweidimensionalen Polardarstellung beziehungsweise in drei Dimensionen abgebildet. In beiden Fällen wurde  $Y_0^0(\vartheta, \varphi)$  weggelassen, da diese einfach durch einen Kreis, beziehungsweise eine Kugel dargestellt werden kann.



**Abb. 27:** Polardarstellungen von  $Y_l^0(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .

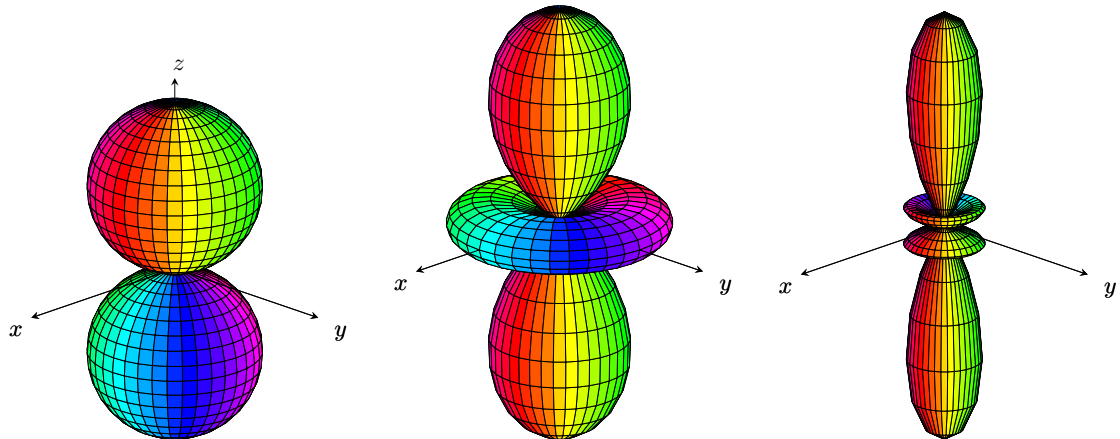


**Abb. 28:** Polardarstellungen von  $Y_l^1(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .

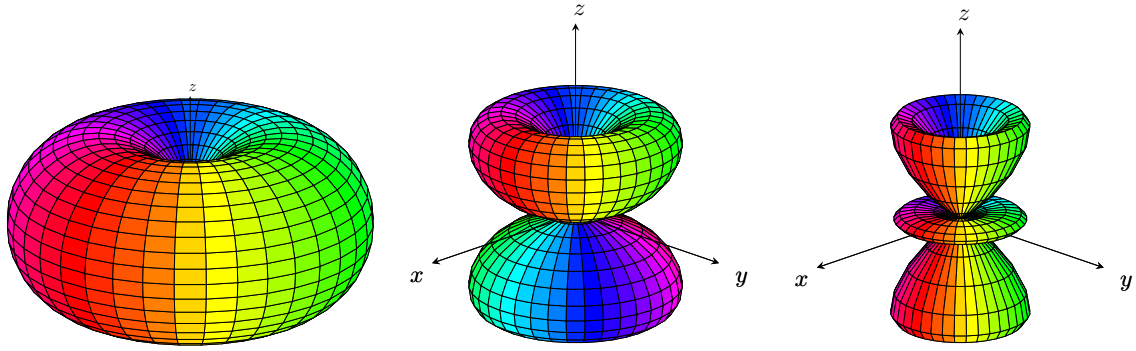


**Abb. 29:** Polardarstellungen von  $Y_l^2(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 2, 3, 4$ .

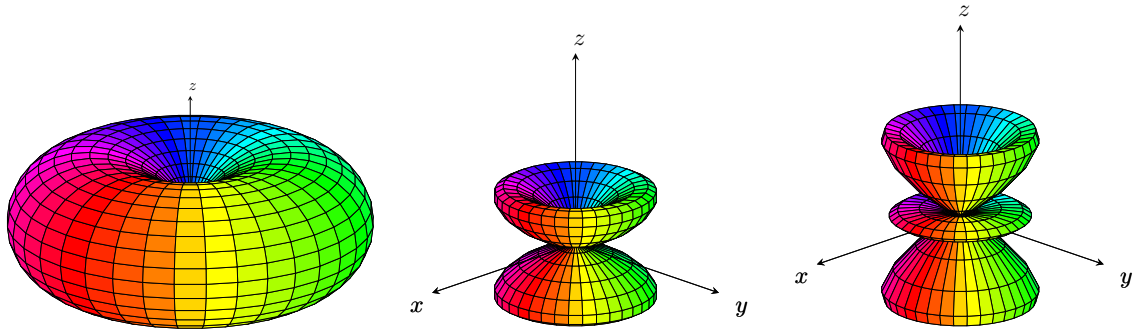
Beispielsweise können wir anhand dieser Darstellung erkennen, dass mit größerer Differenz  $\Delta_{lm} = l - m$  die Zahl der Nulldurchgänge zunimmt. In drei Dimensionen werden die gleichen Kugelflächenfunktionen dargestellt.



**Abb. 30:** Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^0(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .



**Abb. 31:** Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^1(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 1, 2, 3$ .



**Abb. 32:** Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^2(\vartheta, \varphi)$  bei  $l = 2, 3, 4$ .

## 7 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.

### 7.1 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 (3.11) zu tun:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_N^2}{2m_N} + V(|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|) \quad (7.1)$$

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.

#### 7.1.1 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 Relativ- und Schwerpunktskoordinaten  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$  sowie  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{P}$  überzugehen. Dies wird den Vorteil haben, dass wir den relativen Abstand  $\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N$  in unseren neuen Koordinaten sehr einfach ausdrücken können.

Mit den Massen der einzelnen Komponenten  $m_e = 9.109383 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  und  $m_N = 1.672621 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  können wir die Gesamtmasse trivial ausdrücken als:

$$M = m_N + m_e \approx m_N \quad (7.2)$$

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 die reduzierte Masse  $\mu$  relevant, welche ein Produkt des Kräftegleichgewichts zwischen Elektron und Proton ist:

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_N + m_e} = \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \right)^{-1} \approx m_e \quad (7.3)$$

Für die Schwerpunktkoordinate  $\mathbf{R}$  gilt der folgende Ausdruck, wobei durch die deutlich größere Masse  $m_N$   $\mathbf{R}$  sehr nah am Nukleus liegt:

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e}{m_N + m_e} + \frac{m_N \mathbf{r}_N}{m_N + m_e} \approx \frac{m_N}{M} \mathbf{r}_N \quad (7.4)$$

Den Ausdruck für die relative Koordinate  $\mathbf{r}$  kennen wir bereits, er entspricht der Differenz beider Komponenten:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N \quad (7.5)$$

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:

$$\mathbf{P} = M \frac{d\mathbf{R}}{dt} = M \left( \frac{m_e \mathbf{v}_e}{m_N + m_e} + \frac{m_N \mathbf{v}_N}{m_N + m_e} \right) = m_e \mathbf{v}_e + m_N \mathbf{v}_N = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_N \quad (7.6)$$

Die Relativbewegung wird bestimmt durch die relative Masse  $\mu$  und ergibt daher:

$$\mathbf{p} = \mu \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mu (\mathbf{v}_e - \mathbf{v}_N) = \frac{m_N \mathbf{p}_e}{m_N + m_e} - \frac{m_e \mathbf{p}_N}{m_N + m_e} \quad (7.7)$$

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 (7.4) und (7.5) sowie (7.6) und (7.7) 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 (6.85) ähnlichen Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_{e,i}} &= \frac{\partial r_i}{\partial r_{e,i}} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial R_i}{\partial r_{e,i}} \frac{\partial}{\partial R_i} \stackrel{(7.5,7.4)}{=} \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{\partial}{\partial r_i} \\ \frac{\partial}{\partial r_{N,i}} &= \frac{\partial r_i}{\partial r_{N,i}} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial R_i}{\partial r_{N,i}} \frac{\partial}{\partial R_i} \stackrel{(7.5,7.4)}{=} \frac{m_N}{M} \frac{\partial}{\partial R_i} - \frac{\partial}{\partial r_i} \end{aligned}$$

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 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 von  $\Delta_r$  und  $\Delta_R$  abhängige Ausdrücke:

$$\begin{aligned}\Delta_e &= \Delta_r + \frac{m_e^2}{M^2} \Delta_R + \frac{2m_e}{M} \nabla_r \nabla_R \\ \Delta_N &= \Delta_r + \frac{m_N^2}{M^2} \Delta_R - \frac{2m_N}{M} \nabla_r \nabla_R\end{aligned}\quad (7.8)$$

Setzen wir diese in unseren Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ein, der jetzt unabhängig vom Relativpotential ist, erhalten wir den folgenden, einfachen Ausdruck in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned}\hat{H}(V=0) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \stackrel{(7.8)}{=} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} \Delta_r + \frac{m_e}{M^2} \Delta_R + \frac{2}{M} \nabla_r \nabla_R + \frac{1}{m_N} \Delta_r + \frac{m_N}{M^2} \Delta_R - \frac{2}{M} \nabla_r \nabla_R \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \right) \Delta_r + \frac{m_e + m_N}{M^2} \Delta_R \right] \stackrel{(7.2, 7.3)}{=} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R\end{aligned}\quad (7.9)$$

Dies entspricht in Operatorschreibweise der folgenden Relation:

$$\hat{H}(V=0) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \quad (7.10)$$

Mit (7.7) und (7.6) können wir (7.10) 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 (7.1). Der Schwerpunktimpulsoperator  $\hat{\mathbf{P}}$  und der Relativimpulsoperator  $\hat{\mathbf{p}}$  kommutieren zudem, da sie in völlig unterschiedlichen Räumen ( $\{|\mathbf{R}\rangle\}$  und  $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ ) wirken.

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}}_e^2 &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{m_e^2}{M^2} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{2m_e}{M} \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\mathbf{p}}_N^2 &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{m_N^2}{M^2} \hat{\mathbf{P}}^2 - \frac{2m_N}{M} \hat{\mathbf{P}} \hat{\mathbf{p}}\end{aligned}\quad (7.11)$$

(7.11) entspricht (7.8), der Weg zu  $\hat{H}$  ist der gleiche und wird hier nicht noch einmal wiederholt.

Wir erhalten einen neuen Hamiltonoperator, dessen einzelne Terme jeweils von einer einzelnen Koordinate abhängig sind:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \quad (7.12)$$

Ohne genauer auf die Form des Potentials  $V(|\mathbf{r}|)$  einzugehen, können wir die stationäre Schrödingergleichung angeben als:

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (7.13)$$

$E$  repräsentiert die Eigenenergien des Gesamtsystems. (7.13) 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!

Der Potentialterm  $V(|\mathbf{r}|)$  und ein kinetischer Term hängen jetzt nur von den Relativkoordinaten ab, während der zweite kinetische Term von den Schwerpunktsanteilen 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 (7.13) 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:

$$\begin{aligned} \frac{\phi(\mathbf{r})}{2M}\hat{\mathbf{P}}^2\Psi(\mathbf{R}) + \frac{\Psi(\mathbf{R})}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= E\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) \implies \\ \frac{\Psi(\mathbf{R})}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) &= E\phi(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}) - \frac{\phi(\mathbf{r})}{2M}\hat{\mathbf{P}}^2\Psi(\mathbf{R}) \quad \Big| \cdot \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r})} \\ \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu}\phi(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}|)\phi(\mathbf{r}) \right) &= \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E\Psi(\mathbf{R}) - \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}\Psi(\mathbf{R}) \right) \implies \\ \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E - \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} \right) \Psi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (7.14)$$

Beide Seiten der Differentialgleichung (7.14) 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 (7.14), und ersetzen (wegen  $\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}}$ ) den Operator  $\hat{\mathbf{P}}^2$  durch  $-\hbar^2\Delta_{\mathbf{R}}$  (Lösung im Ortsraum):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Psi(\mathbf{R})} \left( E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} \right) \Psi(\mathbf{R}) &= \varepsilon \quad \Big| \cdot \Psi(\mathbf{R}) \\ \left( E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} \right) \Psi(\mathbf{R}) &= \varepsilon\Psi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (7.15)$$

Die Relation (7.15) beschreibt die Bewegung des Masseschwerpunktes des Atoms. Da die Gleichung nicht vom Potential abhängt, kann sie einfach durch eine ebene Welle gelöst werden:

$$\Psi(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (7.16)$$

Wir setzen wir diese Lösung in (7.15) ein, und berücksichtigen, dass  $\Delta_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{R}) = \Delta_{\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \mathbf{k}^2e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \mathbf{k}^2\Psi(\mathbf{R})$ . 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  $\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2M}$  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.

### 7.1.2 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 (7.14), der ja wegen des Separationsansatzes ebenso der konstanten Energie  $\varepsilon$  entsprechen muss:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\phi(\mathbf{r})} \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) &= \varepsilon \quad | \cdot \phi(\mathbf{r}) \\ \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) &= \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7.17)$$

Wir lösen Schrödingergleichung (7.17) nun im Ortsraum der Relativkoordinaten, und ersetzen daher (wegen  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_r$ ) den Operator  $\hat{\mathbf{p}}^2$  durch  $-\hbar^2\Delta_r$ :

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(|\mathbf{r}|) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (7.18)$$

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:

$$\begin{aligned} \Delta_r &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial^2 \varphi} \right] \stackrel{(6.107)}{=} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \end{aligned} \quad (7.19)$$

Der erste Term des Operators wirkt nur auf die Radialkomponente  $r$ , während der zweite Term, wie in (6.107) 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:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = (rp \sin(\alpha))^2 = r^2 p^2 (1 - \cos^2(\alpha)) = \\ &= r^2 p^2 - (rp \cos(\alpha))^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2 \end{aligned}$$

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:

$$p^2 = \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2}{r^2} + \frac{1}{r^2} \mathbf{L}^2 \quad (7.20)$$

Damit haben wir einen zum kinetischen Term  $\hat{\mathbf{p}}^2/2\mu$  in (7.18) 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 (7.19) in (7.18) anschreiben als:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}) \quad (7.21)$$

Wieder können wir einen Separationsansatz durchführen, um die Radialwellenfunktionen vom winkelabhängigen Teil abzutrennen:

$$\phi(\mathbf{r}) = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (7.22)$$



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 (6.111) bekannt und wir können somit vereinfachend schreiben:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \varepsilon R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (7.23)$$

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:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (7.24)$$

$Z$  ist die Ladungszahl des Nukleus in Einheiten der Elementarladung  $e = 1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . 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.

### 7.1.3 Effektives Potential und Form der Wellenfunktion

Setzen wir das Coulombpotential (7.24) in (7.23) ein, erhalten wir die folgende Gleichung für den Radialanteil  $R(r)$  der Wellenfunktion:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}}_{V_{\text{eff}}(r)} \right] R(r) = \varepsilon R(r) \quad (7.25)$$

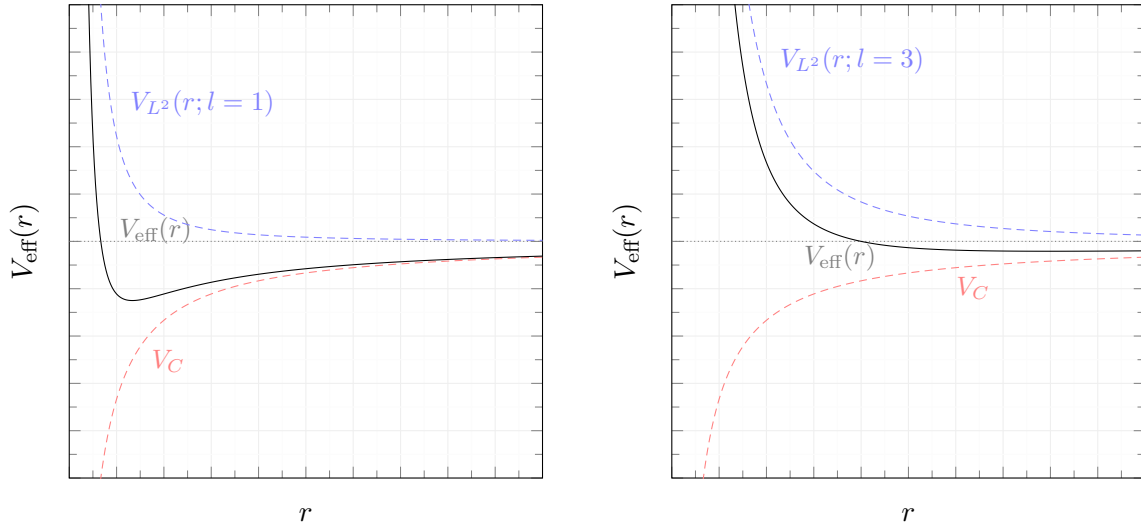
In (7.25) nennen wir die Summe des Drehimpulsanteils und des Coulombterms *effektives Potential*; es entspricht der folgenden Form:

$$V_{\text{eff}}(r) = \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\text{Coulombpotential}} \quad (7.26)$$

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 33 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.



**Abb. 33:** 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.

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 (6.120) gezeigt: Das Anwenden von  $\hat{\Pi}$  führt zu einem zusätzlichem  $(-1)^l$ -Term.

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.

## 7.2 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 (7.25) 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:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} + |\varepsilon| \right] R(r) = 0 \quad (7.27)$$

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 (7.27) können wir die Radialwellengleichung mit Umformungen und den Substitutionen aus (7.29) und (7.30) damit weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned}
0 &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} + |\varepsilon| \right] R(r) = \quad \left| \cdot \frac{-2\mu}{\hbar^2} \right. \\
&= \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} \frac{\mu e^2}{\hbar^2} - \frac{2\mu|\varepsilon|}{\hbar^2} \right) R(r) \stackrel{(7.29, 7.30)}{=} \\
&= \left( \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) R(r) \tag{7.28}
\end{aligned}$$

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:

$$a_0 = \frac{m_e e^2}{\hbar^2} \approx 0.529 \text{ \AA} \tag{7.29}$$

Die Energie  $\varepsilon$  und die Wellenzahl  $k$  hängen wie folgt zusammen:

$$|\varepsilon| = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad \Longleftrightarrow \quad k^2 = \frac{2\mu|\varepsilon|}{\hbar^2} \tag{7.30}$$

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 für den Radialanteil:

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 = \int_0^\infty dr |rR(r)|^2 = \int_0^\infty dr |u(r)|^2 \quad \text{mit} \quad u(r) \stackrel{\text{def}}{=} rR(r) \tag{7.31}$$

Durch das Miteinbeziehen der Funktionaldeterminante und der Definition einer neuen Funktion  $u(r) = rR(r)$  können wir die Radialwellenfunktion  $R(r)$  als Kugelwelle mit  $r^{-1}$ -Abfall interpretieren:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \tag{7.32}$$

Als Nebenrechnung müssen wir nun allerdings die erste und zweite Ableitung von  $R(r) \equiv \frac{u}{r}$  explizit auswerten:

$$\frac{\partial}{\partial r} R(r) = \frac{\partial}{\partial r} \frac{u}{r} = \frac{u'r - u}{r^2} = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \tag{7.33}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial r^2} R(r) &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{u}{r} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u'r - u}{r^2} \right) = \frac{(u'r - u)' r^2 - (u'r - u) 2r}{r^4} \\
&= \frac{(u''r + u' - u') r^2 - 2r^2 u' - 2ru}{r^4} = \frac{u''}{r} - 2 \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3} \tag{7.34}
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen von (7.32), (7.33) und (7.34) in die Radialwellengleichung (7.28) erhält man:

$$\begin{aligned}
0 &= \left[ \frac{2}{r} \left( \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \right) + \frac{u''}{r} - 2 \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3} \right] + \left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) \frac{u}{r} = \\
&= \frac{1}{r} u'' + \frac{1}{r} \left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u = \quad \left| \cdot r \right. \\
&= \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u(r) \tag{7.35}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung hat die Form einer Einteilchen-Schrödingergleichung mit dem effektive Potential als Potentialterm. Zudem 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:

$$u(r \rightarrow \infty) \longrightarrow 0 \quad \text{und} \quad u(r \rightarrow 0) \longrightarrow 0 \quad (7.36)$$

Die erste Randbedingung ist notwendig, damit die Radialwellenfunktion normierbar ist. Die zweite Randbedingung muss erfüllt sein, da ansonsten bei  $r = 0$  die Radialwellenfunktion  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$  divergieren würde.

Wir haben unsere initiale Differentialgleichung nunmehr so transformiert, dass sie die folgende Form aufweist:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - k^2 \right) u(r) = 0$$

Für  $u(r)$  kann erneut ein Ansatz gefunden werden, welcher die Differentialgleichung modifiziert und uns einer Lösung näher bringt:

$$u(r) = e^{-kr} y(r) \quad (7.37)$$

Welche Form  $y(r) \equiv y$  hat, soll erst in den folgenden Kapiteln diskutiert werden. Setzen wir vorerst den Ansatz (7.37) 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 nun als exponentieller Dämpfungsterm auf. Dies führt zur folgenden Differentialgleichung:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2k \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] y(r) = 0 \quad (7.38)$$

Um  $y(r)$  zu bestimmen, kann man zwei verschiedene Methoden wählen. Wir werden die oben stehende Differentialgleichung zunächst mit der Frobenius-Methode lösen, indem wir einen Potenzreihen-Ansatz einsetzen. Später werden wir auch noch die *Laguerre-Differentialgleichung* kennenlernen, für welche fertige Lösungsformeln existieren.

## 7.2.1 Lösung mittels Frobenius-Methode

Als Lösungsansatz wählen wir ausgehend von der Frobenius-Methode eine Potenzreihe. Diese lässt sich darstellen als:

$$y(r) = r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i = \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+1+i} \quad (7.39)$$

In (7.38) benötigen wir die erste und zweite Ableitung unseres Ansatzes:

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+1+i} \right) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \frac{\partial}{\partial r} r^{\alpha+1+i} = \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} \quad (7.40)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial y}{\partial r} \right) \stackrel{(7.40)}{=} \frac{\partial}{\partial r} \left( \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} \right) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i (\alpha + i + 1) (\alpha + i) r^{\alpha-1+i} \quad (7.41)$$

Setzen wir den Ansatz (7.39) und die gefundenen Ableitungsausdrücke (7.41) und (7.40) in (7.38) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned} 0 &= \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - 2k \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i \stackrel{(7.40)(7.41)}{=} \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha + i + 1)(\alpha + i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) r^{\alpha+1+i} \right] = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha + i + 1)(\alpha + i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} - \left( l(l+1) r^{-1} - \frac{2Z}{a_0} \right) r^{\alpha+i} \right] = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ (\alpha + i + 1)(\alpha + i) r^{\alpha-1+i} - 2k(\alpha + i + 1) r^{\alpha+i} - l(l+1) r^{\alpha-1+i} + \frac{2Z}{a_0} r^{\alpha+i} \right] = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ (\alpha + i + 1)(\alpha + i) - l(l+1) \right] r^{\alpha-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(\alpha + i + 1) \right] r^{\alpha+i} \right\} \quad (7.42) \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} 0 &= a_0 [(\alpha + 1)\alpha - l(l+1)] r^{\alpha-1} = \quad | \cdot 1/a_0 r^{\alpha-1} \\ &= \alpha(\alpha + 1) - l(l+1) = \alpha^2 + \alpha - l(l+1) \end{aligned}$$

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:

$$\alpha \Rightarrow \begin{cases} \alpha_1 = l \\ \alpha_2 = -(l+1) \end{cases} \quad (\text{unphysikalisch}) \quad (7.43)$$

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 (7.39) in Verbindung bringen:

$$R(r) \stackrel{(7.32)}{=} \frac{u(r)}{r} \stackrel{(7.37)}{=} \frac{1}{r} e^{-kr} y(r) \stackrel{(7.39)}{=} \frac{1}{r} e^{-kr} r^{\alpha+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{\alpha+i} \quad (7.44)$$

Setzen wir nun versuchsweise die zwei möglichen Lösungen für  $\alpha$  aus (7.43) in (7.44) ein und überprüfen, ob wir über den gesamten Existenzbereich des Radius  $r$  Lösungen finden können. Wir unterscheiden:

- $\alpha = 1$ : Ersetzen wir  $\alpha$  mit der Bahndrehimpulsquantenzahl  $\alpha_1 = l$  erhalten wir:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} \implies u(r) = r e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i+1}$$

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  $l = 0$ .

- $\alpha = -(1 + 1)$ : Setzen wir nun für  $\alpha$  unser gefundenes Ergebnis  $\alpha_2 = -(l + 1)$  ein, erhalten wir:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l-1} \implies u(r) = r e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l-1} = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{i-l}$$

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 und  $u(r)$ , 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 (7.23) eingesetzt, wobei wir nun einen Term  $\Delta r^{-1}$  erhalten, welcher 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 (7.45) verwendet, wollen nun aber genauer ableiten, wie jener Ausdruck entsteht. Zu Beginn, es gilt:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r) \quad (7.45)$$

$r$  repräsentiert den Radius in einem Kugelkoordinatensystem; wir müssen daher auch unseren Laplace-Operator  $\Delta$  an die gewählten Koordinaten anpassen:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2(\vartheta)} \left[ \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Setzen wir  $\Delta$  in sphärischen Koordinaten in (7.45) 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:

$$\begin{aligned}\int_V dV \Delta \frac{1}{r} &= \int_V dV \nabla \nabla \frac{1}{r} = \int_{\partial V} dS \mathbf{r} \nabla \frac{1}{r} = \int_{\partial V} r_0^2 d\Omega \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \Big|_{r=r_0} = \\ &= - \int_{\partial V} d\Omega = -4\pi\end{aligned}$$

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:

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r) \quad \square$$

Wir konnten somit die gewünschte Beziehung zeigen!

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 (7.42) und vereinfachen diese weiter um eine rekursive Beziehung zwischen den Entwicklungskoeffizienten  $a_i$  zu erhalten:

$$\begin{aligned}0 &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ (l+i+1)(l+i) - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ l^2 + li + l + li + i^2 + i + i - i - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left\{ \left[ l^2 + l + 2li + 2i + i^2 - i - l(l+1) \right] r^{l-1+i} + \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ a_i \left[ \underbrace{l(l+1) + 2i(l+1) + i(i-1) - l(l+1)}_{\text{verschwindet bei } i=0} \right] r^{l-1+i} + a_i \left[ \frac{2Z}{a_0} - 2k(l+i+1) \right] r^{l+i} \right\} = \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} a_i \left[ 2i(l+1) + i(i-1) \right] r^{l-1+i} - 2 \sum_{i=0}^{\infty} a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] r^{l+i} = \quad |i = n+1| \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+1} \left[ 2(n+1)(l+1) + (n+1)n \right] r^{l+n} - \sum_{i=0}^{\infty} 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] r^{l+i} = \quad |n \rightarrow i| \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \left\{ a_{i+1} \left[ 2(l+1)(i+1) + i(i+1) \right] - 2a_i \left[ k(l+i+1) - \frac{Z}{a_0} \right] \right\} r^{l+i} \quad (7.46)\end{aligned}$$

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:

$$a_{i+1} = a_i \frac{2[k(l+i+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(i+1) + i(i+1)} \quad (7.47)$$

Dies entspricht einer Zwei-Term-Rekursionsformel für die Laguerre-Funktionen. Kennen wir den Startwert  $a_0$ , dann können wir mit (7.47) und einer nachfolgenden Normierung sämtliche Radialwellenfunktionen aufschreiben.

Wir müssen nun wieder überprüfen, ob an irgendeiner Stelle divergieren wird. Dafür berechnen wir das Verhältnis zwischen zwei aufeinanderfolgenden Entwicklungskoeffizienten, indem wir die Rekursionsgleichung (7.47) 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:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i} \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{2ki}{i^2} = \frac{2k}{i} \quad (7.48)$$

Ähnlich wie beim harmonischen Oszillator versuchen wir nun festzustellen, welcher Funktion dieses asymptotische Verhalten (7.48) entspricht. Wir finden:

$$e^{2kr} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2kr)^i}{i!} \equiv \sum_{i=0}^{\infty} b_i r^i \quad (7.49)$$

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 (7.44). Der  $i$ -te Term der Reihe (7.44) 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:

$$R(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{l+i} \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{2k}{i} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-kr} a_i r^{l+i} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-kr} e^{2kr} r^{l+i} \sum_{i=0}^{\infty} e^{kr} r^{l+i}$$

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 Grenzfall zu vermeiden, muss die Rekursionsbeziehung an irgendeiner Stelle abgebrochen werden. Wir definieren für die Rekursionsrelation aus (7.47) 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:

$$0 \stackrel{!}{=} a_{n_r+1} \stackrel{(7.47)}{=} a_{n_r} \frac{2[k(l+i+1) - Z/a_0]}{2(l+1)(i+1) + i(i+1)} \implies k \underbrace{(l + n_r + 1)}_n - \frac{Z}{a_0} = 0 \quad (7.50)$$

Da  $n_r$  den maximalen Polynomgrad der Potenzreihe (7.44) angibt, bestimmt die radiale Quantenzahl natürlicherweise auch die Anzahl der Nullstellen beziehungsweise die Anzahl der Knoten



der Radialwellenfunktion. Wir können nun, wie in (7.50) gezeigt, die *Energie-* oder *Hauptquantenzahl*  $n$  definieren:

$$n = l + n_r + 1 \quad \text{mit} \quad n \geq 1 \quad (7.51)$$

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 (7.51) angeschrieben werden als:

$$l = n - n_r - 1 \quad \text{mit} \quad 0 \leq l \leq n - 1 \quad (7.52)$$

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 (7.50) können wir auch die Wellenzahl  $k \equiv k_n$  als diskrete Funktion der Hauptquantenzahl  $n$  ausdrücken:

$$k_n = \frac{Z}{a_0 n} \quad (7.53)$$

Setzen wir dies in (7.30) ein, können wir jeder Hauptquantenzahl  $n$  eine Energie  $\varepsilon_n$  zuordnen:

$$\varepsilon_n = -\frac{\hbar^2 k_n^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{Z^2}{a_0^2 n^2} \quad (7.54)$$

Die Hauptquantenzahl  $n$  repräsentiert also verschiedene (diskrete) Energieniveaus des Wasserstoffatoms! Wir können die Konstanten in (7.54) in der sogenannten *Rydberg-Konstante*  $Ry$  zusammenfassen und erhalten für die Eigenenergien den folgenden, kompakten Ausdruck, welcher quadratisch mit der Hauptquantenzahl  $n$  zunimmt:

$$\boxed{\varepsilon_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{mit} \quad Ry = \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}} \quad (7.55)$$

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  $H^+$ .

Führt man weniger Energie zu, kommt es zu einem spektralen Übergang, welchen wir formal bereits in (2.30) 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:

$$\hbar\omega_{nm} = \varepsilon_n - \varepsilon_m = Ry \left( \frac{Z^2}{m^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right)$$

Die radialen Eigenfunktionen können wir ausdrücken, indem wir Ausdruck (7.44) heranziehen, uns erinnern, dass  $\alpha = l$  ist, und die Reihe statt bis unendlich nur bis  $i = n_r$  laufen lassen. Dann erhalten wir:

$$\boxed{R_{n_r}^l(r) = e^{-kr} \sum_{i=0}^{n_r} a_i r^{l+i}} \quad (7.56)$$

Die Entwicklungskoeffizienten müssen sukzessive berechnet werden. Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit einer Lösungsstrategie beschäftigen, welche für  $n_r$  und  $l$  direkt zu einer Wellenfunktion führt.

### 7.2.2 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:

$$y(r) = r^{\alpha+1}q(r) \quad (7.57)$$

Bevor wir diesen Ansatz in die Ausgangsgleichung (7.38) einsetzen, berechnen wir als Nebenrechnung die erste und zweite Ableitung von (7.57):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (r^{\alpha+1}q) &= (\alpha+1)r^{\alpha}q + r^{\alpha+1}\frac{dq}{dr} = r^{\alpha+1} \left[ \frac{(\alpha+1)}{r}q + \frac{dq}{dr} \right] \\ \frac{d^2}{dr^2} (r^{\alpha+1}q) &= \frac{d}{dr} \left[ (\alpha+1)r^{\alpha}q + r^{\alpha+1}\frac{dq}{dr} \right] = \\ &= \alpha(\alpha+1)r^{\alpha-1}q + (\alpha+1)r^{\alpha}\frac{dq}{dr} + (\alpha+1)r^{\alpha}\frac{dq}{dr} + r^{\alpha+1}\frac{d^2q}{dr^2} = \\ &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2}q + \frac{2(\alpha+1)}{r}\frac{dq}{dr} + \frac{d^2q}{dr^2} \right] \end{aligned} \quad (7.58)$$

Setzen wir nun (7.57) und die zwei Ausdrücke aus (7.58) in unsere Ausgangsgleichung (7.38) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned} 0 &= \left[ \frac{d^2}{dr^2} - 2k\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \left( \frac{l(l+1)}{r} - \frac{2Z}{a_0} \right) \right] r^{\alpha+1}q(r) = \\ &= \frac{d^2}{dr^2} (r^{\alpha+1}q) - 2k\frac{d}{dr} (r^{\alpha+1}q) - r^{\alpha+1}\frac{l(l+1)}{r^2}q + r^{\alpha+1}\frac{2Z}{a_0r}q \stackrel{(7.58)}{=} \\ &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{r^2}q + \frac{2(\alpha+1)}{r}\frac{dq}{dr} + \frac{d^2q}{dr^2} - 2k\frac{(\alpha+1)}{r}q - 2k\frac{dq}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}q + \frac{2Z}{a_0r}q \right] = \\ &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{r^2}q + \frac{2(\alpha+1)\frac{dq}{dr} - 2k(\alpha+1)q}{r} + \frac{d^2q}{dr^2} - 2k\frac{dq}{dr} + \frac{2Z}{a_0r}q \right] = \\ &= r^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{r^2}q + 2(\alpha+1)\frac{\frac{dq}{dr} - kq}{r} + \frac{d^2q}{dr^2} - 2k\frac{dq}{dr} + \frac{2Z}{a_0r}q \right] \end{aligned} \quad (7.59)$$

An dieser Stelle führen wir die folgende Substitution durch:

$$r = \frac{y}{k} \implies \frac{dr}{dy} = \frac{1}{k} \implies \frac{dy}{dr} = k \quad (7.60)$$

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:

$$\frac{dq}{dr} = \frac{dq}{dy} \frac{dy}{dr} \stackrel{(7.60)}{=} \frac{dq}{dy} k \quad (7.61)$$

Wir setzen nun (7.60) und (7.61) in (7.59) ein:

$$\begin{aligned} 0 &= \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{(y/k)^2}q + 2(\alpha+1)\frac{k\frac{dq}{dy} - kq}{y/k} + k^2\frac{d^2q}{dy^2} - 2k^2\frac{dq}{dy} + \frac{2Z}{a_0r}q \right] = \\ &= \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y^2}k^2q + 2(\alpha+1)\frac{k^2}{y} \left( \frac{dq}{dy} - q \right) + k^2\frac{d^2q}{dy^2} - 2k^2\frac{dq}{dy} + \frac{2Zk}{a_0y}q \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{k^2}{y} \left( \frac{y}{k} \right)^{\alpha+1} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y} q + 2(\alpha+1) \left( \frac{dq}{dy} - q \right) + y \frac{d^2 q}{dy^2} - 2y \frac{dq}{dy} + \frac{2Z}{a_0 k} q \right] = \\
&= \frac{y^\alpha}{k^{\alpha-1}} \left\{ y \frac{d^2 q}{dy^2} + [2(\alpha+1) - 2y] \frac{dq}{dy} + \left[ \frac{\alpha(\alpha+1) - l(l+1)}{y} - 2(\alpha+1) + 2 \frac{Z}{a_0 k} \right] q \right\} \quad (7.62)
\end{aligned}$$

Zunächst können wir durch eine einfache Umformung – welche dem letzten Term in (7.62) entspricht – von (7.53) anschreiben:

$$n = \frac{Z}{a_0 k} \quad (7.63)$$

Wir müssen erneut substituieren um eine Vereinfachung zu erzielen. Wir definieren:

$$y = \frac{x}{2} \implies \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} \implies \frac{dx}{dy} = 2 \quad (7.64)$$

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:

$$\frac{dq}{dy} = \frac{dq}{dx} \frac{dx}{dy} \stackrel{(7.64)}{=} 2 \frac{dq}{dx} \quad (7.65)$$

Wir setzen nun (7.63), (7.64) und (7.65) in (7.62) 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 (7.43), dass  $\alpha = l$  ist. Damit kürzt sich ein weiterer Term weg:

$$\begin{aligned}
0 &= \left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + [2(l+1) - x] \frac{d}{dx} + \left[ \frac{l(l+1) - l(l+1)}{x} - (l+1) + n \right] \right\} q(x) = \\
&= \left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + \underbrace{[2l+1+1 - x]}_{\beta} \frac{d}{dx} + \underbrace{(n-l-1)}_w \right\} q(x) \quad (7.66)
\end{aligned}$$

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 erhalten somit als Lösungsfunktionen die Laguerre-Polynome  $L_w^\beta(x)$ , für welche wir eine Rodrigues-Formel finden können:

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = x^{-2l-1} e^x \frac{d^{n-l-1}}{dx^{n-l-1}} (x^{n+l} e^{-x}) \quad (7.67)$$

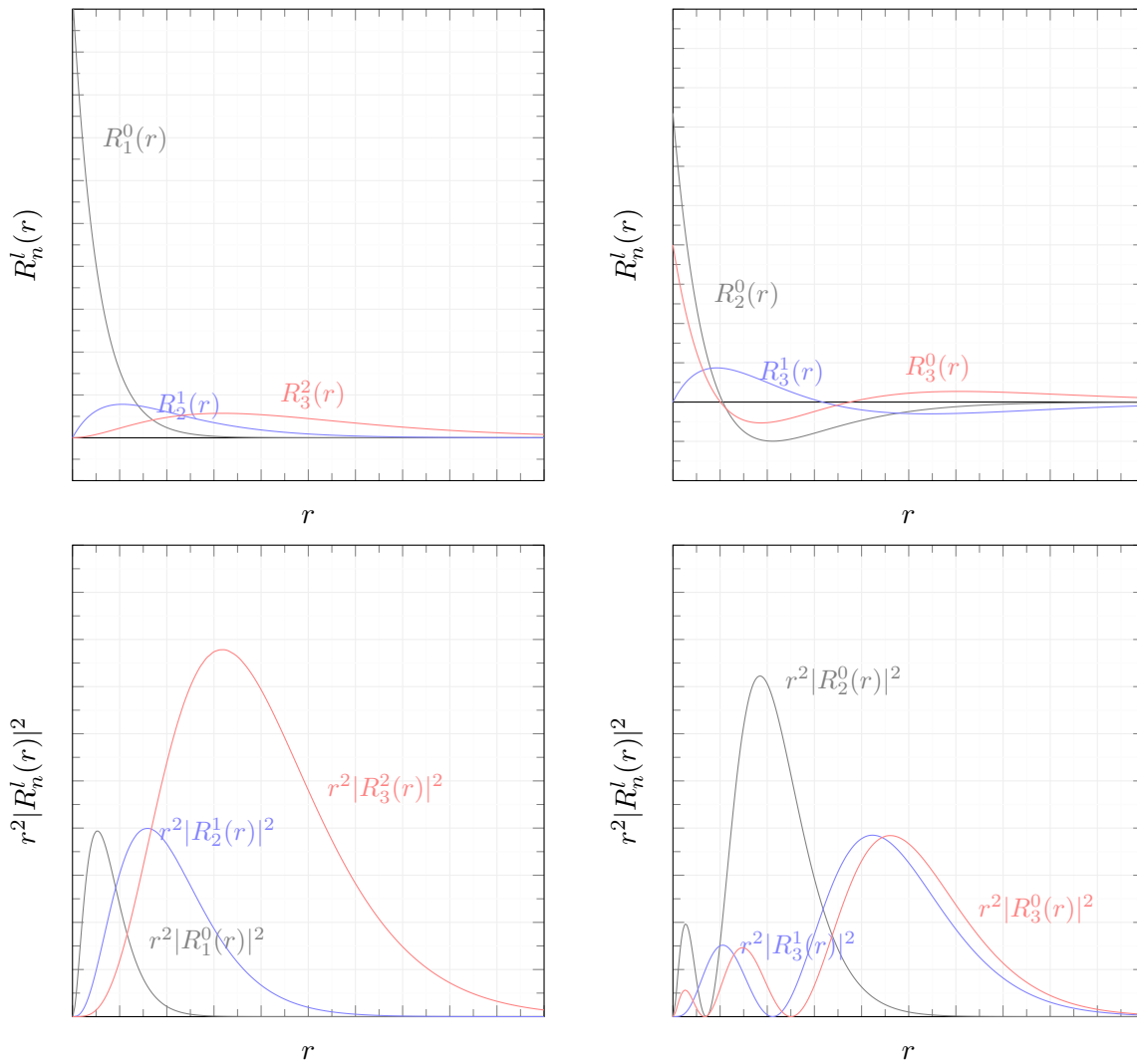
Machen wir die Substitution (7.64) rückgängig, erhalten wir  $x = 2y$ . Durch Umkehren der Substitution (7.60) erhalten wir  $y = kr$ . Daher entspricht  $x = 2kr$ . Außerdem haben wir  $n = Z/a_0 k$  ersetzt. Die Radialwellenfunktionen sind Funktionen des Radius  $r$ , die Laguerre-Polynome

sind abhängig von  $x = (2Z/a_0n)r$ . Setzen wir in sämtliche Substitutionen rückwärts ein, erhalten wir für  $R(r) \equiv R_n^l$ :

$$\begin{aligned} R_n^l &= \frac{1}{r} e^{-kr} r^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1} = \\ &= e^{-\frac{Zr}{a_0n}} r^l \left( \frac{2Zr}{a_0n} \right)^{-2l-1} e^{\frac{2Zr}{a_0n}} \left( \frac{a_0n}{2Z} \right)^{n-l-1} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left[ \left( \frac{2Zr}{a_0n} \right)^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0n}} \right] = \\ &= r^{-l-1} e^{\frac{Zr}{a_0n}} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left( r^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0n}} \right) \end{aligned}$$

Berücksichtigen wir die Normierung der Radialwellenfunktionen mit, erhalten wir den vollständigen Ausdruck für  $R_n^l(r)$ :

$$R_n^l(r) = \sqrt{\left( \frac{2Z}{a_0n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} r^{-l-1} e^{\frac{Zr}{a_0n}} \frac{d^{n-l-1}}{dr^{n-l-1}} \left( r^{n+l} e^{-\frac{2Zr}{a_0n}} \right) \quad (7.68)$$



**Abb. 34:** 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.

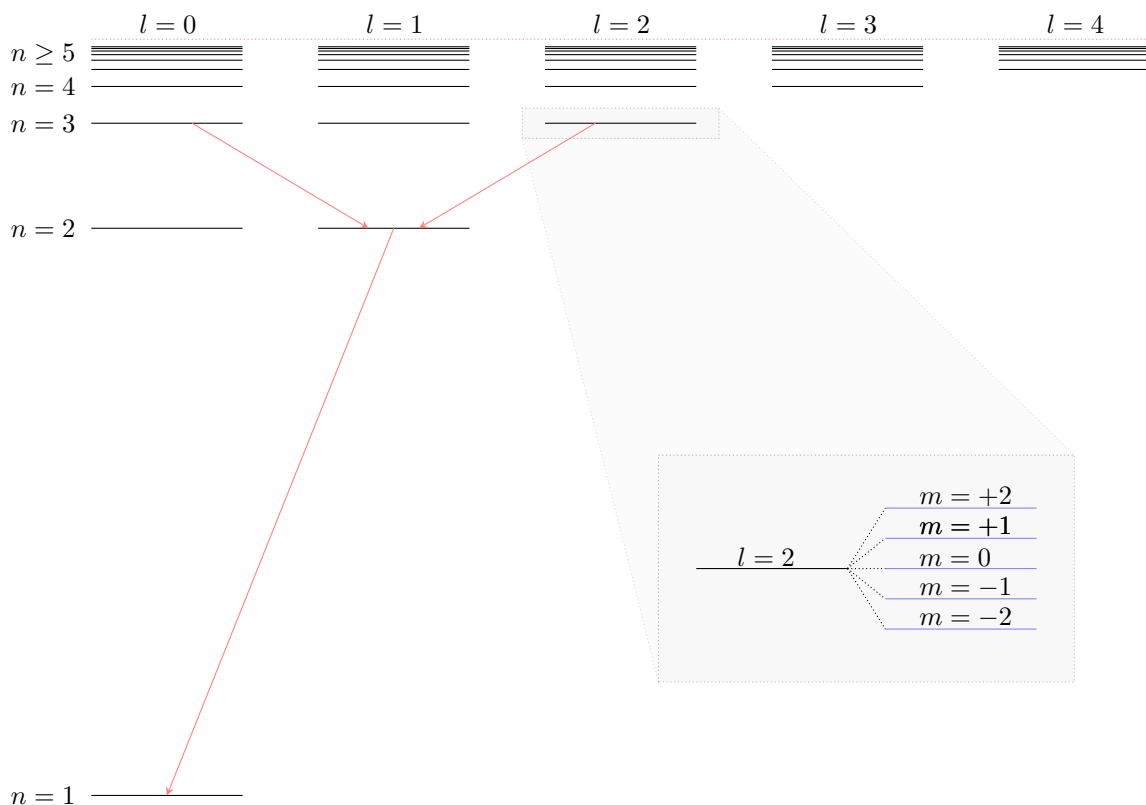
### 7.3 Energieniveaus und Notation

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. 35:** Schematische Darstellung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms: hervorgehoben ist zudem der Zustand  $|n, l\rangle = |3, 2\rangle$  um auch die magnetische Aufspaltung mit der magnetischen Quantenzahl  $m$  zu zeigen.

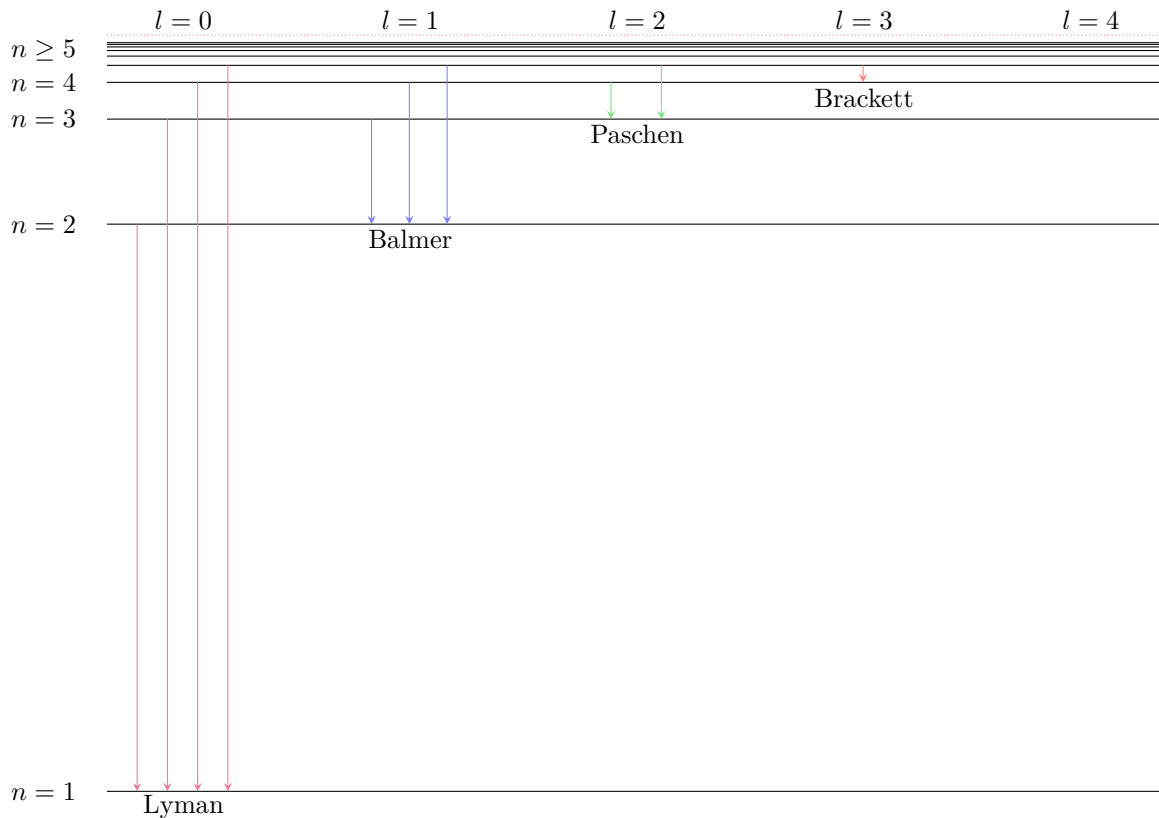
Die Entartung der magnetischen Quantenzahl  $m$  bleibt ohne weitere Annahmen allerdings weiterhin bestehen – erst wenn wir unser Wasserstoffatom in ein externes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  einbringen, kommt es auch zu einer energetischen Aufspaltung nach  $m$ .

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  $n = 2$ ).



**Abb. 36:** Emissionsfolgen spektraler Übergänge: Nach (2.30) hängt die Energie des emittierten Photons vom Abstand der Spektrallinien ab.

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 (6.120).  $m$  spielt energetisch tatsächlich nur eine Rolle, falls ein externes Magnetfeld vorhanden ist – ansonsten beeinflusst die magnetische Quantenzahl mit  $l$  die eigentliche Form unseres Zustandes.

Für die einzelnen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  können wir eine neue Notation einführen:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \Rightarrow l = s, p, d, f, g, \dots \quad (7.69)$$

Betrachten wir ein Beispiel eines Zustandes: Unser Elektron ist charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n = 3$  und  $l = 1$ . Wir bezeichnen diesen Zustand in unserer Kurzschreibweise als  $3p$ -Zustand.

## 8 Spin

### Motivation: Spin

Der Spin verhält sich wie ein Drehimpuls, er entspricht aber einer inneren Teilcheneigenschaft ohne klassisches Analogon. Bei fundamentalen Teilchen ist der Spin entweder ein halbzahliges Vielfaches von  $\hbar$  (*Fermionen*) oder ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  (*Bosonen*).

Dass Elektronen einen Spin von  $\frac{1}{2}\hbar$  haben wurde durch Untersuchung optischer Spektren von Atomen 1925 festgestellt. Dabei wurde eine, klassisch nicht erklärbare, zweifache Aufspaltung (Dublettstruktur) der Spektrallinien festgestellt.

Der Stern-Gerlach-Versuch von 1922 ist ebenfalls ein zentrales Experiment, in welchem erstmals die Richtungsquantelung von Drehimpulsen nachgewiesen und dabei der Spin des Elektrons gemessen wurde. 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 Null sein. Es zeigt sich aber, dass der einlaufende Atomstrahl im inhomogenen Magnetfeld in zwei auslaufende Strahlen aufgespalten wird. Wäre das Elektron in einem  $5s$ -Zustand ( $l = 1$ ), müsste es aufgrund der Entartung  $(2l + 1)$ , drei auslaufende Strahlen geben. Die Beobachtung von zwei Strahlen lässt sich nur mit einem halbzahligem Drehimpuls des Elektrons erklären. Dieser innere Drehimpuls bzw. Spin des Elektrons wurde erst 1928 von PAUL DIRAC mit der relativistischen Quantenmechanik begründet.

### 8.1 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 Moment  $\boldsymbol{\mu}$ .

Beginnen wir zuerst mit einer klassischen Beschreibung des magnetischen (Dipol-)Moments; später können wir über das Korrespondenzprinzip zu den entsprechenden Observablen den jeweiligen Operator erzeugen. Der klassische Drehimpuls  $\mathbf{L}$  kann zunächst folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m \cdot \mathbf{r} \times \mathbf{v} = m \cdot \mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}) \quad (8.1)$$

Sind wir am Betrag des Drehimpulses interessiert, wird  $|\mathbf{L}|$  mit  $|\mathbf{r}| \equiv r$  und  $|\boldsymbol{\omega}| \equiv \omega$  sowie der Rotationsperiode  $T = 2\pi/\omega$  zu:

$$|\mathbf{L}| = mr^2\omega = 2m\frac{r^2\pi}{T} \quad (8.2)$$

Das klassische magnetische Moment ist nun gegeben durch das Produkt des Stroms  $I$  und der Fläche  $\mathbf{A}$ , wobei  $\boldsymbol{\mu}$  in Richtung der Flächennormale  $\mathbf{e}_n$  zeigen soll. Diese Richtung korrespondiert mit der Orientierung des Drehimpulses, wir können somit unsere Ergebnisse aus (8.1) und (8.2) verwenden:

$$\boldsymbol{\mu} = I \cdot \mathbf{A} = \frac{qr^2\pi}{T} \mathbf{e}_n \stackrel{(8.2)}{=} -\frac{e}{2m}\mathbf{L} \quad (8.3)$$

Da wir uns vorrangig mit dem Elektron befassen werden, setzen wir sofort die Ladung  $q$  der Elementarladung  $-e$  gleich. Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}$  zeigt durch die negative Ladung in die dem

Drehimpuls  $\mathbf{L}$  entgegengesetzte Richtung. Die relative Länge von  $\boldsymbol{\mu}$  wird das *gyromagnetische Verhältnis*  $\gamma_L$  genannt und lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\gamma_L = \frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{L}|} = \frac{e}{2m} = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad (8.4)$$

Im letzten Schritt haben wir das *Bohr'sche Magneton*  $\mu_B$  eingesetzt, welches formal angeschrieben werden kann als:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (8.5)$$

Das Bohr'schen Magneton ist nach dem Bohr'schen Atommodell für das Elektron definiert, so dass  $m$  zwingend der Elektronenmasse entsprechen muss.

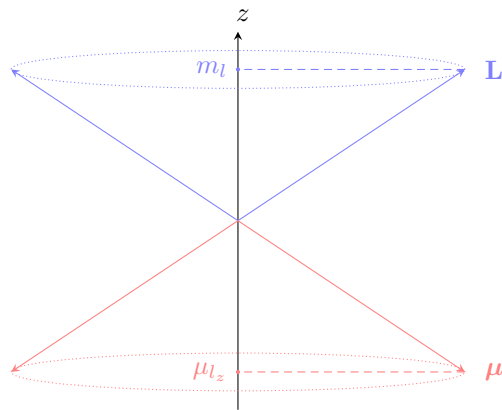
Der Übergang von der klassischen in die Quantenmechanik erfolgt über das Korrespondenzprinzip; der Drehimpulsoperator  $\hat{\mathbf{L}}$  wurde bereits in (6.1) definiert und ist gegeben durch:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

Ebenso durch das Korrespondenzprinzip können wir 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  $g_L = 1$ . Wir finden für den Operator des magnetischen Moments  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{2m}g_L\hat{\mathbf{L}} = -\frac{\mu_B}{\hbar}g_L\hat{\mathbf{L}} \quad (8.6)$$

Lassen wir nun  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  auf einen Eigenzustand des Drehimpulsoperators wirken, können wir mit den bereits bekannten Relationen (6.56), (6.57) und (6.58) einfache Ergebnisse ableiten. Ist  $\hat{\mathbf{L}}$  in Einheiten von  $\hbar$  quantisiert, ist demnach  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  in Einheiten von  $\mu_B$  quantisiert.



**Abb. 37:** Schematische Darstellung von Drehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  und magnetischem Moment  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_l$ , wobei der Einfachheit halber das korrekte, gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_l$  vernachlässigt wurde.

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 (6.57) und (6.112) ausnutzen können.



### 8.1.1 Energie im Magnetfeld

Die Existenz eines magnetischen Moments ist insofern interessant, da es beim Vorhandensein eines magnetischen Feldes  $\mathbf{B}$  zu einer Veränderung der Energie kommt – entsprechend werden sich so die Eigenenergien und die Eigenfunktionen verändern. Betrachten wir vorerst wieder den klassischen Fall eines magnetischen Dipols in einem externen Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , dessen potentielle, magnetische Energie gegeben ist durch:

$$E_\mu = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L}\mathbf{B} \quad (8.7)$$

Liegt ein inhomogenes Magnetfeld vor, kommt es zusätzlich zu einer Kraftwirkung  $\mathbf{F}_\mu$  auf das Dipolmoment:

$$\mathbf{F}_\mu = -\nabla E_\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar}\nabla(\mathbf{L}\mathbf{B}) \quad (8.8)$$

Wir wählen der Einfachheit halber unser Koordinatensystem so, dass unser Magnetfeld nur in eine Richtung zeigt, nämlich  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ . Die potentielle Energie  $E_\mu$  aus (8.7) vereinfacht sich so, dass wir die  $x$ - und  $y$ -Richtung des Drehimpulses und in der quantenmechanischen Beschreibung des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  vernachlässigen können:

$$E_{\mu,z} = \frac{\mu_B B}{\hbar} L_z \quad (8.9)$$

Zurück zur Quantenmechanik. Über das Korrespondenzprinzip können wir mit (8.9) einen Energieoperator  $\hat{H}_{B,z}$  für ein Elektron im gerichteten Magnetfeld definieren (wir dürfen außerdem nicht den Landé-Faktor vergessen). Im gleichen Zug werden wir  $\hat{H}_{B,z}$  in Kugelkoordinaten anschreiben – wir kennen  $\hat{L}_z$  in diesen Koordinaten bereits aus (6.106):

$$\hat{H}_{B,z} = \frac{\mu_B B}{\hbar} g_L \hat{L}_z = -i\mu_B B g_L \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.10)$$

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 (6.57) die Eigenwerte einfach berechnet werden zu:

$$\hat{H}_{B,z} |l, m\rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} g_L \hat{L}_z |l, m\rangle = \mu_B B g_L m |l, m\rangle \quad (8.11)$$

Liegt ein externes Magnetfeld an, können die entarteten Zustände, welche durch die magnetische Quantenzahl  $m$  charakterisiert sind aufspalten! Man spricht in diesem Fall vom *normalen Zeeman-Effekt*.

### 8.1.2 Postulat des Spins

Im Kapitel zum Drehimpuls haben wir für den Bahndrehimpuls  $l$  explizit entschieden eine positive, ganzzahlige Größe zu verwenden. Eine weitere Lösungen für einen allgemeinen Drehimpuls  $j$  wäre es jedoch, auch positive, halbzahlige  $j$  zu wählen. Halbzahlige Drehimpulse werden wir fortan als „Spin“ bezeichnen, wobei wir uns an dieser Stelle mit dem Spin eines einzelnen Elektrons beschäftigen wollen. Anstatt eines ganzzahligen Drehimpulses  $j$  wird für jenen Spin  $j = s = \frac{1}{2}$  gewählt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für den Spin dieselben Eigenwertbeziehungen gelten wie für die Bahndrehimpulsoperatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  – wir werden in den folgenden Kapiteln näher auf die Operatoren  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  eingehen.

Analog zum Bahndrehimpuls finden wir zum Spin auch ein magnetisches (Spin-)Moment  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s$ , welches auch die Erklärung der beiden Linien im Stern-Gerlach-Experiment ermöglicht. Abhängig vom tatsächlichen Wert des Spins (hier ist  $s = \frac{1}{2}$ ) erhalten wir für die magnetische Komponente  $m_s$  folgende Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten:

$$2s + 1 = 2$$

Für die magnetische Komponente  $m_s$  des Spins  $s = \frac{1}{2}$  gilt, dass dieser im Wertebereich  $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$  liegen muss. Im Falle eines einzelnen Spin kann  $m_s$  nur zwei Werte annehmen, welche wir anschreiben können als:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (8.12)$$

Eine klare Interpretation des Spins ist schwierig; ein klassisches Analogon zu finden gar unmöglich. Versuche, den Elektronenspin als eine Art „Eigendrehimpuls“ zu verstehen, schlagen klar fehl, da die Geschwindigkeit  $v$ , mit welcher man am „Äquator“ eines Elektrons mit klassischem Elektronenradius rotieren würde die Lichtgeschwindigkeit übersteigen würde ( $v \gg c$ ).

Tatsächlich weist der Spin eine weitere Eigenheit auf: Erst bei einer Rotation um  $\varphi = 4\pi$  geht eine Wellenfunktion wieder in sich selbst über. Für den Bahndrehimpuls erhalten wir hingegen  $\varphi = 2\pi$ . Erklärbar ist dies durch die magnetische Quantenzahl  $m_s$  des Spins, die hier halbzahlig 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 sein, 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 die Antiteilchen auf natürliche Art und Weise.

## 8.2 Eigensystem Spin

Im folgenden Kapitel werden wir uns mit einem reinen Spinsystem mit  $s = \frac{1}{2}$  befassen und die relevanten Eigenwertgleichungen, Operatoren und Darstellungsweisen kennenlernen. Beginnen wir aber mit einer Betrachtung des magnetischen Moments des Spins  $\hat{\mu}_s$ :

$$\hat{\mu}_s = \frac{\mu_B}{\hbar} g_s \hat{\mathbf{S}} \quad (8.13)$$

Hier nimmt der Landé-Faktor  $g_s$  nicht mehr den trivialen Wert 1 an; es gilt konkret für den Elektronenspin:

$$g_s = 2.002319... \approx 2 \quad (8.14)$$

Der (gerundete) Faktor stammt aus der Lösung der Diracgleichung für Fermionen, eine Betrachtung im Rahmen der Quantenfeldtheorie ermöglicht zudem ein noch klareres Bild und die Bestimmung der Nachkommastellen.

### 8.2.1 Spin-Operatoren und -Kommutatoren

Als ein Drehimpulsoperator erfüllt der Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$  die gleichen Kommutatorbeziehungen wie der Bahndrehimpuls  $\hat{\mathbf{L}}$  und ist zudem ein Generator von Drehungen. Berechnen wir den Kommutator zwischen Spinoperator und einem weiteren vektoriellen Operator, ist folgende Beziehung immer erfüllt (anstelle von  $\hat{S}_j$  kann hier jeder Vektoroperator  $\hat{V}_j$  verwendet werden):

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{S}_k \quad (8.15)$$

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 werden.  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  sind kompatibel und lassen sich somit gleichzeitig messen:

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (8.16)$$

Beziehung (8.16) 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. (8.15) verbietet zudem, dass gleichzeitig verschiedene Komponenten des Spins gemessen werden können, sodass unsere Festlegung auf die  $z$ -Komponente dazu führt, dass die  $x$ - und  $y$ -Komponenten nicht scharf gemessen.

Wir wissen nun, welche Observablen wir gleichzeitig bestimmen können, kennen aber die Wirkung der zugehörigen Operatoren nicht. Der Betragsoperator des Spins  $\hat{\mathbf{S}}^2$  wirkt auf einen Eigenzustand des Spins  $|s, m_s\rangle$  auf folgende Weise:

$$\boxed{\hat{\mathbf{S}}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle} \quad (8.17)$$

Die  $z$ -Komponente des Spins führt uns auf einen Eigenwert, welcher von der magnetischen Spin-Quantenzahl abhängig ist. Es gilt:

$$\boxed{\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle} \quad (8.18)$$

Ebenso finden wir zum Drehimpuls äquivalente Varianten für Auf- und Absteigeoperator  $\hat{S}_\pm$ :

$$\boxed{\hat{S}_\pm |s, m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s, m_s \pm 1\rangle} \quad (8.19)$$

Für den Spin eines einzelnen Elektrons kennen wir  $s = \frac{1}{2}$  beziehungsweise  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  bereits. Wir können den Eigenzustand somit neu anschreiben, wobei wir sämtliche Notationsvarianten wahlweise verwenden werden:

$$|s, m_s\rangle = \begin{cases} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |+\rangle = |1\rangle = |\uparrow\rangle \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle = |0\rangle = |\downarrow\rangle \end{cases} \quad (8.20)$$

Wir erhalten somit für (8.17) und (8.18) ein klareres Bild. Für ein einzelnes Elektron ist der Eigenwert des Betragsoperators  $\hat{\mathbf{S}}^2$ :

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\pm\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\pm\rangle \quad (8.21)$$

Etwas mehr Variation lässt der Eigenwert von  $\hat{S}_z$  zu; es kommt je nach Ausrichtung des Spins zu einem negativen oder positiven Vorzeichen:

$$\hat{S}_z |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \quad (8.22)$$

## 8.2.2 Matrixdarstellung und Pauli-Matrizen

Unsere Darstellung der Spin-Eigenzustände erfolgt ausschließlich in einem Spin-Hilbertraum  $\mathcal{H}_s$ ; bis zu dieser Stelle ließen sich alle unserer Wellenfunktionen im Ortsraum  $\mathcal{H}_r$  darstellen. Wir haben allerdings bereits erkannt, dass im einfachen Fall eines einzelnen Elektrons neben kinetischer und potentieller Energie (welche durch die Schrödingergleichung repräsentiert werden) auch der Spin beschrieben werden kann – um sämtliche Charakteristika des Elektrons zu beschreiben führen wir also einen Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ein, welcher sich aus einem Ortsanteil und einem Spinanteil zusammensetzt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r \otimes \mathcal{H}_s \quad \text{mit} \quad \dim \mathcal{H} = 2 \cdot \dim \mathcal{H}_r \quad (8.23)$$

Das wir den Spin bei der Lösung der Schrödingergleichung überhaupt berücksichtigen ist eine *ad hoc*-Annahme, da erst die Diracgleichung auf natürliche Weise Spineigenzustände („Spinoren“) liefern wird.

Ausgehend vom einzelnen Elektron werden nur zwei Spinzustände ( $|+\rangle$  und  $|-\rangle$ ) realisiert, der Spin-Hilbertraum ist somit zweidimensional. Sei  $|\psi\rangle_s \in \mathcal{H}_s$  Eigenzustand der Operatoren  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$ , dann gilt für die einzelnen Eigenzustände Orthogonalität:

$$\langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle -|+\rangle = \langle +|-\rangle = 0 \quad (8.24)$$

Das Eigensystem muss vollständig sein; für unseren zweidimensionalen Hilbertraum gilt daher die einfache Beziehung:

$$\mathbb{1} = |+\rangle \langle +| + |-\rangle \langle -| \quad (8.25)$$

Wir können einen beliebigen Spinzustand als eine Superposition von  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  darstellen, wobei für die Koeffizienten  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  gilt:

$$|\psi\rangle_s = \alpha |+\rangle + \beta |-\rangle \quad (8.26)$$

$\alpha$  und  $\beta$  müssen folgende Beziehung erfüllen:  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Das dies gilt, kann schnell gezeigt werden, indem wir das Skalarprodukt berechnen:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle_s &= (\alpha^* \langle +| + \beta^* \langle -|) (\alpha |+\rangle + \beta |-\rangle) = \\ &= \alpha^* \alpha \langle +|+\rangle + \beta^* \beta \langle -|-\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad \square \end{aligned}$$

In Analogie zum  $\mathbb{R}^2$  als zweidimensionalen Vektorraum, können wir auch die Spineigenzustände  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  als Vektoren darstellen (wobei  $|\phi_i\rangle \in \{|+\rangle, |-\rangle\}$ ):

$$|+\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |-\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.27)$$

Wir könnten die Darstellung von  $|+\rangle$  und  $|-\rangle$  auch umgekehrt wählen, die Notation muss jedoch konsistent bleiben. Der allgemeine Spinzustand aus (8.26) wird in dieser Vektorschreibweise angegeben als:

$$\psi_s = \begin{pmatrix} \langle + | \psi \rangle_s \\ \langle - | \psi \rangle_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (8.28)$$

Im Eigenraum der Operatoren  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  lassen sich die Eigenzustände als Vektoren darstellen; wir können allerdings auch die Operatoren an sich spektral zerlegen um sie so als Matrizen darzustellen:

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \equiv \sum_{j \in \{-, +\}} \hat{\mathbf{S}}^2 |j\rangle \langle j| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{3\hbar^2}{4} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8.29)$$

$$\hat{S}_z \equiv \sum_{j \in \{-, +\}} \hat{S}_z |j\rangle \langle j| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.30)$$

Wir erwarten 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. Wir können  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  jedoch über die Leiteroperatoren  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  ausdrücken:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \quad \text{und} \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i} (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)$$

Überlegen wir uns zuerst, wie die Matrixdarstellungen von  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  aussehen. Wie in

(8.29) und (8.30) fügen wir eine vollständige Eins 1 ein und schreiben

$$\hat{S}_+ \equiv \sum_{j \in \{\downarrow, \uparrow\}} \hat{S}_+ |j\rangle \langle j| = \hat{S}_+ |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + \hat{S}_+ |\downarrow\rangle \langle \downarrow| = \hbar |\uparrow\rangle \langle \downarrow| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_- \equiv \sum_{j \in \{\downarrow, \uparrow\}} \hat{S}_- |j\rangle \langle j| = \hat{S}_- |\uparrow\rangle \langle \uparrow| + \hat{S}_- |\downarrow\rangle \langle \downarrow| = \hbar |\downarrow\rangle \langle \uparrow| \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Wir haben hier die Wirkung der Leiteroperatoren auf einen Multiplettzustand ausgenutzt: Der höchste Zustand kann weiter erhöht werden, ebenso wie der niedrigste Zustand nicht weiter erniedrigt werden kann.  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  ergeben sich aus der entsprechenden Summation der Leiteroperatoren

$$\hat{S}_x \equiv \frac{1}{2} (\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.31)$$

$$\hat{S}_y \equiv \frac{1}{2i} (\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2i} \left[ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (8.32)$$

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 können erhalten wir für  $\hat{S}_x |\downarrow\rangle = (\hbar/2) |\uparrow\rangle$ :

$$\hat{S}_x |\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$  und  $\hat{S}_z$  werden üblicherweise mit den *Pauli-Matrizen*  $\sigma_i$  (in der Literatur wird anstatt  $x, y, z$  auch  $1, 2, 3$  zur Indizierung verwendet) ausgedrückt, welche die folgende Form haben:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.33)$$

Es ist offensichtlich, dass sich Spinoperator  $\hat{\mathbf{S}}$  und Pauli-Matrizen nur durch einen konstanten Faktor  $\hbar/2$ , welcher eben dem Eigenwert von  $\hat{S}_z$  entspricht, unterscheiden:

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i \quad (8.34)$$

Da der Unterschied nur in einem multiplikativen Faktor liegt, funktionieren sämtliche Eigenwertbeziehungen und Kommutatoren gleich, wobei  $\hbar/2$  nicht verloren gehen darf. Speziell für den Kommutator aus (8.15) finden wir eine ähnliche Relation wie für die Pauli-Matrizen:

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \quad (8.35)$$

Das (8.35) gilt, lässt sich leicht durch Einsetzen von (8.34) in (8.15) überprüfen. Zudem gilt für den Antikommutator:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij} \quad (8.36)$$

(8.36) kann wieder durch das Einsetzen der eigentlichen Pauli-Matrizen überprüft werden. Wir können (8.35) und (8.36) ausnutzen um für beliebige Vektoroperatoren  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  eine allgemein gültige Beziehung zu finden:

$$(\sigma \hat{\mathbf{A}})(\sigma \hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} + i\sigma(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}) \quad (8.37)$$

### Beispiel: Produkt der Pauli-Matrizen und Vektoroperatoren

Beginnen wir mit der Antikommutatorbeziehung  $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$  und formen diese um. Wir finden:

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = \sigma_i\sigma_j - \sigma_j\sigma_i + \sigma_j\sigma_i + \sigma_j\sigma_i = [\sigma_i, \sigma_j] + 2\sigma_j\sigma_i$$

Es gelingt uns so, das Produkt zweier Pauli-Matrizen über den Kommutator und den Antikommutator darzustellen:

$$\sigma_j\sigma_i = \frac{1}{2} (\{\sigma_i, \sigma_j\} + [\sigma_i, \sigma_j]) \quad (8.38)$$

Wir können (8.38) 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 (8.37) abzuleiten.  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  sollen dabei beliebige Vektoroperatoren sein. Um die Ableitung dieser Beziehung zu erleichtern wechseln wir in die Indexschreibweise:

$$\begin{aligned} \sigma_i\hat{A}_i\sigma_j\hat{B}_j &= \sigma_i\sigma_j\hat{A}_i\hat{B}_j = \frac{1}{2} (\{\sigma_i, \sigma_j\} + [\sigma_i, \sigma_j]) \hat{A}_i\hat{B}_j \stackrel{(8.35, 8.36)}{=} \\ &= \frac{1}{2} (2\delta_{ij} + 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k) \hat{A}_i\hat{B}_j = \delta_{ik}\hat{A}_i\hat{B}_j + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k\hat{A}_i\hat{B}_j = \\ &= \hat{A}_i\hat{B}_i + i\sigma_k\varepsilon_{kij}\hat{A}_i\hat{B}_j \quad \square \end{aligned}$$

$\varepsilon_{ijk}\hat{A}_i\hat{B}_j$  entspricht dem Kreuzprodukt der Größen  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$ .

Die Pauli-Matrizen *müssen* die folgende Eigenschaften erfüllen:

- **Determinante:** Die Determinante einer beliebigen Pauli-Matrix ist immer gegeben durch:

$$\det\{\sigma_i\} = -1 \quad (8.39)$$

- **Spur:** Die Spur einer beliebigen Pauli-Matrix muss immer verschwinden:

$$\text{Tr}\{\sigma_i\} = 0 \quad (8.40)$$

- **Betragsquadrat:** Das Betragsquadrat der einzelnen Komponenten des Vektors der Pauli-Matrizen  $\sigma_i$  ergibt die Einheit:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1} \quad (8.41)$$

Das diese Aussagen zutreffen, lässt sich wiederum leicht durch Einsetzen der Pauli-Matrizen aus (8.33) bestätigen.

## 8.3 Gesamtdrehimpuls

### Motivation: Gesamtdrehimpuls

Wir diskutieren nun den Gesamtdrehimpuls eines Systems, welches mehr als einen Drehimpuls als Freiheitsgrad besitzt. Dabei kann es sich sowohl um einzelne Teilchen mit beispielsweise Spin und Bahndrehimpuls als Freiheitsgrade 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 Eigendrehimpuls. 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 zum Verständnis der sogenannten Quantenverschränkung benutzen.

Wir gehen von einem einzelnen, freien Elektron über in das Wasserstoffatom aus dem vorhergegangenen Kapitel und versuchen nun, 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 ist gegeben durch  $\{s, m_s\}$ . Aus (8.23) wissen wir, dass der Bahndrehimpuls und der Spin in unterschiedlichen Räumen  $\mathcal{H}_r$  und  $\mathcal{H}_s$  existieren – ein Zustand aus  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  sei so gegeben durch:

$$|\psi\rangle = |n, l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle \equiv |n, l, m_l; s, m_s\rangle \quad (8.42)$$

$|\psi\rangle$  ist orthogonal und normalisiert, genauer gilt im Folgenden:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle n, l, m_l; s, m_s | n', l', m'_l; s', m'_s \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{ss'} \delta_{m_s m'_s} \quad (8.43)$$

Der Einfachheit halber werden wir im Folgenden immer davon ausgehen, dass  $n = n'$  gilt, da uns nur die Relationen zwischen Bahndrehimpuls und Spin interessieren. Sowohl  $\hat{\mathbf{L}}$  als auch  $\hat{\mathbf{S}}$  sind Drehoperatoren und lassen sich auf die gleiche Art und Weise beschreiben, der Unterschied besteht im Wirkungsraum, in welchem diese existieren. Ziel soll es nun sein,  $|\psi\rangle$  dahingehend zu transformieren, dass die Beschreibung des Drehimpulses in einem Zug erfolgt.

### 8.3.1 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 jenes 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 finden wir jedoch zwei weitere Operatoren, 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:

$$\{\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\} \implies \{s, m_s\}$$

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 Variablen sind und eine gleichzeitige Messung der jeweiligen Variablen möglich ist.

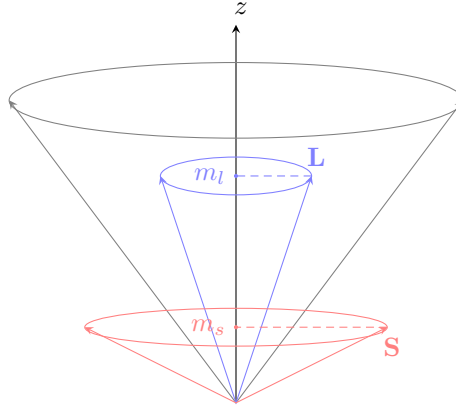
Da die Operatoren des Ortsraums  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  nicht auf Eigenzustände des Spins wirken können und umgekehrt, erkennen wir sofort, dass eine gleichzeitige Messung dieser Größen möglich sein wird. Für  $\hat{H}$  ist eine solche eindeutige Aussage *ad hoc* nicht möglich, da im Hamiltonoperator sehr wohl Terme auftreten können, welche auf den Spin wirken (zum Beispiel das 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 kein gemeinsames Eigensystem finden.

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 (8.42) möglich ist. Wir sprechen in diesem Fall von der *Produktbasis* mit den Quantenzahlen:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z; \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\} \Rightarrow \{l, m_l; s, m_s\} \quad (8.44)$$

In dieser Darstellungsweise sind  $\hat{\mathbf{L}}$  und  $\hat{\mathbf{S}}$  unabhängig voneinander, und es ist, wie aus Abbildung 38 hervorgeht, eine getrennte Messung von  $m_l$  und  $m_s$  möglich!



**Abb. 38:** 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  $m_s$ ).

Jener Satz an kompatiblen Observablen ist jedoch nicht eindeutig, da wir einen weiteren Satz an kompatiblen Observablen mithilfe des Gesamtdrehimpulses  $\hat{\mathbf{J}}$  bauen können:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{L}} \otimes \mathbb{1}_s + \mathbb{1}_l \otimes \hat{\mathbf{S}} \quad (8.45)$$

$\hat{\mathbf{J}}$  wirkt somit auf Eigenzustände des Bahndrehimpulses als auch auf Eigenzustände des Spins, erfüllt jedoch im Allgemeinen die Funktion eines Drehimpulsoperators. Wieder gilt die bereits bekannte Kommutatorrelation:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (8.46)$$

Das lässt sich leicht überprüfen, indem wir die bereits bekannten Kommutatoren (6.19) und (8.15) verwenden:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{J}_j] &= [\hat{L}_i + \hat{S}_i, \hat{L}_j + \hat{S}_j] = [\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{S}_j] + [\hat{S}_i, \hat{L}_j] + [\hat{S}_i, \hat{S}_j] = \\ &= i\hbar \varepsilon_{ijk} (\hat{L}_k + \hat{S}_k) = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad \square \end{aligned} \quad (8.47)$$

Zudem gilt wieder, dass der Betrag des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und eine einzelne Komponente  $\hat{J}_z$  kompatibel sind, und somit ein gemeinsames Eigensystem gebildet werden kann:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (8.48)$$

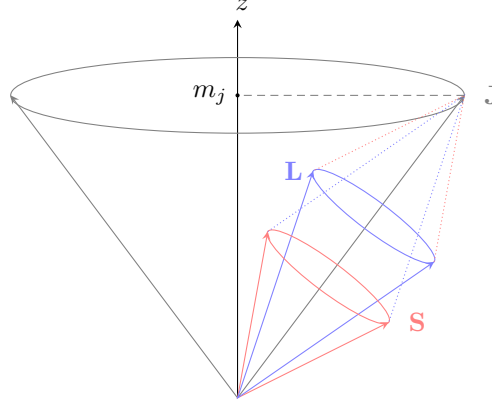
Wir finden also ein Eigensystem für beide Observablen. Ob sich nun der Satz von kompatiblen Observablen  $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$  zum vorherigen Satz hinzufügen lässt, ist im Vorhinein jedoch nicht mehr klar. Dazu stellt sich uns die Frage, ob  $\hat{\mathbf{J}}^2$  und  $\hat{J}_z$  mit 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.



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.  $\hat{\mathbf{J}}^2$  lässt sich anschreiben als:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2[\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z] \quad (8.49)$$

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. 39:** 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 präzidieren.

Ohne Beweis soll der folgende Satz gelten: 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:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\} \implies \{l, s, j, m_j\} \quad (8.50)$$

Während  $\hat{J}_z$  bereits zuvor ohne Bedenken kommutieren konnte, 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 (8.50) von der *gekoppelten Basis*.

In der gekoppelten Basis lässt sich nur die magnetische Komponente des Gesamtdrehimpulses  $m_j$  tatsächlich „scharf“ messen,  $m_l$  und  $m_s$  sind hingegen keine gute Quantenzahlen und liefern so keine brauchbaren Informationen. Auf der anderen Seite ist es in der Produktbasis nicht möglich, den Betrag des Gesamtdrehimpulses sowie dessen  $z$ -Komponente gleichzeitig mit den anderen Observablen zu messen. Die Wahl der Basis hängt von der jeweiligen Problemstellung ab.

### 8.3.2 Zustände in der Produktbasis und gekoppelten Basis

Gegeben sind zwei allgemeine Drehimpulse  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$ , wobei wir hier noch nicht näher spezifizieren ob es sich um Bahndrehimpuls oder Spin handelt. Der Gesamtdrehimpuls des Systems wird so zu:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2 \quad (8.51)$$

In welchem Intervall liegen nun die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$ ? Während die Beträge von  $\hat{\mathbf{J}}_1$  und  $\hat{\mathbf{J}}_2$  fixiert sind, kann sich die Richtung relativ zueinander ändern – es ist möglich, dass die einzelnen Drehimpulse in die gleiche Richtung zeigen, oder auch in die entgegengesetzte. Es folgt:

$$|j_1 - j_2| = j_{\min} \leq j \leq j_{\max} = j_1 + j_2 \quad (8.52)$$

Die Berechnung von  $m_j$  gestaltet sich einfacher: Jede Kombination von  $m_{j_1} + m_{j_2}$  muss existieren. 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:

$$m_{j,\max} = m_{j_1} + m_{j_2} \quad (8.53)$$

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, erhalten wir somit die folgende Gesamtzahl an Zuständen in der Produktbasis:

$$p(j_1, j_2) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (8.54)$$

Die Drehimpulse sind voneinander unabhängig und liefern jeweils für sich eine bestimmte Anzahl von Zuständen. In der gekoppelten Basis finden sich für jedes  $j = j_1 + j_2$  insgesamt  $(2j + 1)$  realisierbare Zustände. Wir müssen aber berücksichtigen, dass nach (8.52) nur eine eingeschränkte Anzahl an  $j$  erlaubt sind. Es gilt für  $j_1 \leq j_2$ :

$$\begin{aligned} p(j_1, j_2) &= \sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1) = \sum_{i=0}^{2j_2} [2(j_1 - j_2 + i) + 1] = \\ &= [2(j_1 - j_2) + 1](2j_2 + 1) + 2 \sum_{i=0}^{2j_2} i = \\ &= [2(j_1 - j_2) + 1](2j_2 + 1) + 2j_2(2j_2 + 1) = \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad \square \end{aligned} \quad (8.55)$$

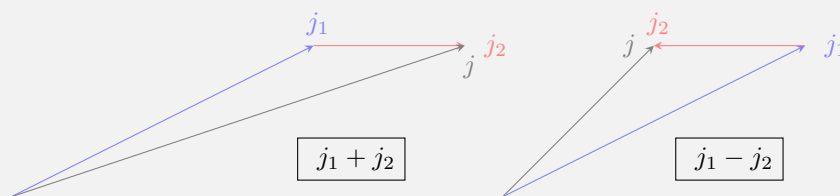
Wie zu erwarten, erhalten wir sowohl in der Produktbasis als auch in der gekoppelten Basis die gleiche Anzahl an realisierbaren Zuständen – der Wechsel von der Produktbasis in die gekoppelte Basis erfolgt mittels einer linearen Transformation. Die Gesamtanzahl der Zustände bleibt bei der Transformation 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 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 gilt nach (8.52):

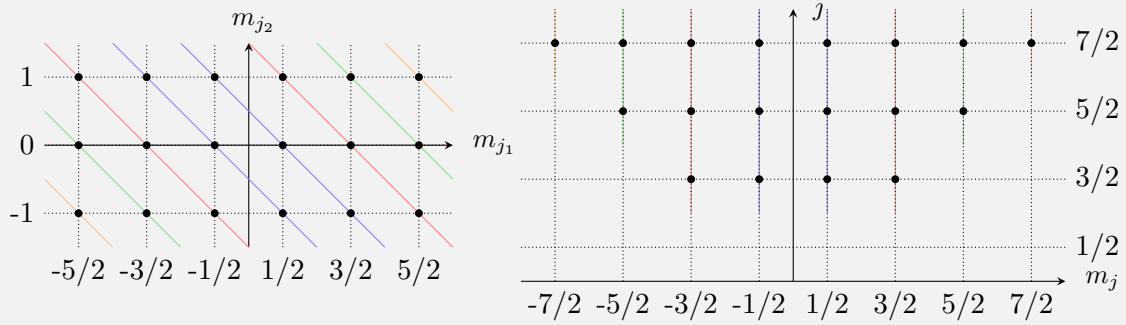
$$\frac{3}{2} \leq j \leq \frac{7}{2}$$

In der unteren Abbildung ist schematisch dargestellt, wie sich die Drehimpulse ausrichten können.



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 Werte  $\{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}\}$  möglich. Sämtliche Werte für  $m_j$  müssen 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 können alle  $m_j$  aber auch grafisch identifizieren: Wir nutzen  $m_{j_1}$  und  $m_{j_2}$  als Koordinaten und markieren in diesem System jedes Paar  $\{m_{j_1}, m_{j_2}\}$ . Da  $p(j_1, j_2) = 18$ , finden wir 18 verschiedene Punkte; wir summieren  $m_{j_1}$  und  $m_{j_2}$  und ordnen dem jeweiligen Punkt den Wert  $m_j$  zu. Es wird sofort ersichtlich, dass jeweils der rechts-untere Nachbar den gleichen Wert  $m_j$  trägt! Wir zeichnen ein weiteres Koordinatensystem, dieses Mal mit den Achsen  $m_j$  und  $j$ . Hier können nun wieder Punkte eingezeichnet werden, mit den Werten  $m_j$  des vorhergegangenen Systems, wobei bis auf  $m_j = \pm \frac{7}{2}$  sämtliche Werte mehrfach vorkommen. Zeichnen wir alle Punkte bei  $j = \frac{7}{2}$  ein und „ziehen“ die mehrfach belegten Punkte nach unten, erhalten wir die unten dargestellte Form. Unser Ergebnis stimmt auch überein mit der Überlegung, dass  $-j \leq m_j \leq l$  gelten muss.



### 8.3.3 Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Betrachten wir ein System, dessen Eigenzustände in der Produktbasis bekannt sind:  $|l, m_l; s, m_s\rangle$ . Wir wollen den Eigenzustand in der gekoppelten Basis durch eine Linearkombination der Eigenzustände in der Produktbasis darstellen. Dazu führen wir folgende lineare Transformation durch:

$$|l, s, j, m_j\rangle = \mathbb{1} |l, s, j, m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle l, m_l; s, m_s | l, s, j, m_j \rangle |l, m_l; s, m_s\rangle \quad (8.56)$$

$|l, s, j, m_j\rangle$  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 (8.43):

$$\langle l, s, j, m_j | l, s, j', m'_j \rangle = \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (8.57)$$

Führen wir die Transformation 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 (8.57) kann man weiter ausführen:

$$\begin{aligned} \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} &= \langle l, s, j, m_j | l, s, j', m'_j \rangle = \langle l, s, j, m_j | \mathbb{1} | l, s, j', m'_j \rangle = \\ &= \sum_{m_l, m_s} \langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle \langle l, m_l; s, m_s | l, s, j', m'_j \rangle = \\ &= \sum_{m_l, m_s} \langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle \langle l, s, j', m'_j | l, m_l; s, m_s \rangle \end{aligned} \quad (8.58)$$

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. Wie können wir diese Rechnung nun aber interpretieren? Assoziieren wir  $\langle l, s, j, m_j | l, m_l; s, m_s \rangle$  mit der Transformationsmatrix  $A_{ij}$  und bilden das Matrixprodukt  $A_{ij} A_{kj}$  – mit denselben Annahmen wie in (8.58) erhalten wir:

$$\sum_j A_{ij} A_{kj} = \sum_j A_{ij} A_{jk}^T \stackrel{!}{=} \delta_{ik} = \mathbb{1} = A A^{-1}$$

Aus dem Vergleich mit den Transformationsmatrizen  $A$  erkennen wir sofort, dass die Transformationsmatrix von der Produktbasis in die gekoppelte Basis durch eine unitäre 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 (8.43) gelten). Kennen wir bereits  $A$  können wir die Inverse aufgrund der Unitarität 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 $s_2 = \frac{1}{2}$

Unser Zustand im Produktraum sei gegeben durch:

$$|s_1, m_{s,1}; s_2, m_{s,2}\rangle \equiv |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$$

$s_1$  und  $s_2$  sind fixe systemspezifische Parameter, welche auch in der gekoppelten Basis gleich bleiben. Da in beiden Fällen  $s = \frac{1}{2}$  gilt, beträgt nach (8.54) die Gesamtanzahl der Zustände  $(2 \cdot \frac{1}{2} + 1) \cdot (2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 2 \cdot 2 = 4$ . In einer verkürzten Notation können wir sämtliche Zustände anschreiben als:

$$\{|m_{s,1}; m_{s,2}\rangle\} \Rightarrow \{|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle\} = \{|\phi_i\rangle\}$$

Zudem sei zu beachten, dass ein Operator aus dem Hilbertraum  $\mathcal{H}_s^{(1)}$  nur auf den jeweils ersten Zustand wirken kann, sprich:

$$\hat{S}_z^{(1)} |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle = (\hat{S}_z^{(1)} \otimes \mathbf{1}^{(2)}) (|m_{s,1}\rangle \otimes |m_{s,2}\rangle) = \hbar m_{s,1} |m_{s,1}; m_{s,2}\rangle$$

Gleiches gilt für einen Operator aus  $\mathcal{H}_s^{(2)}$ , der jeweilig andere Zustand wird 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 zuerst mit dem Operator  $\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} + \hat{S}_z^{(2)}$  und stellen dessen Wirkung direkt in Matrixform dar:

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{pmatrix} \quad (8.59)$$

Der blau eingefärbte Bereich der Matrix entspricht einem entarteten Unterraum; für die Eigenzustände der Produktbasis  $|+-\rangle$  und  $|-+\rangle$  finden wir in beiden Fällen den Eigenwert 0. Gleiches werden wir auch für den Betragoperator  $\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}^{(1)} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2$  finden, wobei wir  $\hat{\mathbf{S}}^2$  zuerst auf eine nutzbare Form bringen müssen:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 &= (\hat{\mathbf{S}}^{(1)} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)})^2 = \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\hat{\mathbf{S}}^{(1)}\hat{\mathbf{S}}^{(2)} = \\ &= \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2 \left( \hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + \hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + \hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} \right) \stackrel{(6.33)}{=} \\ &= \hat{\mathbf{S}}^{(1)2} + \hat{\mathbf{S}}^{(2)2} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} \end{aligned} \quad (8.60)$$

Der letzte Term  $\hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)}$  zeigt keine Wirkung auf  $|++\rangle$  und  $|--\rangle$ , führt in den Fällen  $|+-\rangle$  und  $|-+\rangle$  allerdings dazu, dass diese die Eigenwertbeziehung nicht mehr erfüllen. In der Matrixdarstellung äußert sich dies dadurch, dass nun Nicht-Diagonalelemente auftreten werden:

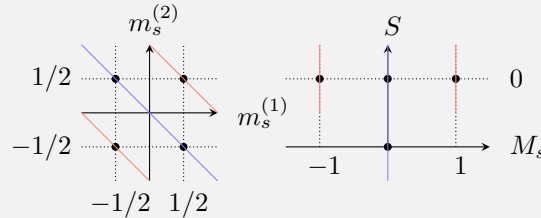
$$\hat{\mathbf{S}}^2 \begin{pmatrix} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{\phi_i\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |++\rangle \\ |+-\rangle \\ |-+\rangle \\ |--\rangle \end{pmatrix} \quad (8.61)$$

Die Form ist eine Konsequenz aus dem nicht-verschwindenden Kommutator  $[\hat{\mathbf{S}}^2, S_z^{(i)}] \neq 0$ . Ziel soll es nun sein, neue Zustände so zu konstruieren, dass  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  diagonal sind: dementsprechend sind unsere neuen Zustände die Eigenzustände der gekoppelten Basis. Zwei Eigenzustände der gekoppelten Basis haben wir bereits gefunden, nämlich  $|++\rangle$  und  $|--\rangle$ , da diese bereits diagonal für  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  sind! Der entarteten Unterraum (in blau) aus (8.61) muss diagonalisiert werden.

Stellen wir vorerst allgemeine Überlegungen zur gekoppelten Basis an, deren Eigenzustände wir als  $|S, M_s\rangle$  anschreiben werden. Für  $S$  verwenden wir die Relation aus (8.52):  $s_1 - s_2 \leq j \leq s_1 + s_2$ . Je nach Wert von  $S$  gilt für  $M_{S,\max} = S = -M_{S,\min}$ . Im Falle dieses Beispiels erhalten wir vier unterschiedliche Realisierungen für den Eigenzustand in der gekoppelten Basis, da auch in der Produktbasis vier Zustände zu finden sind. Die belaufen sich zu:

$$\{|S, M_s\rangle\} = \{|0, 0\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |1, +1\rangle\}$$

Den Zustand mit  $S = 0$  bezeichnen wir als den Singulett-Zustand, während wir die drei Zustände mit  $S = 1$  als Triplett-Zustände bezeichnen. Eine grafische Darstellung erlaubt eine einfache Bestätigung der Form der oberen Zustände in der gekoppelten Basis!



Jeder Zustand eines solchen Multipletts kann mithilfe eines Leiteroperators in einen anderen Zustand überführt werden – setzen wir voraus, dass wir die Leiteroperationen am Zustand mit der höchsten Quantenzahl  $M_{s,\max}$  beginnen, 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 (8.61) und versuchen diesen zu diagonalisieren. Die Eigenwerte werden den  $S$  in der gekoppelten Basis entsprechen (die Eigenwerte  $M_s$  kennen wir bereits aus (8.59), sie sind in beiden Fällen  $M_s = 0$ ), während die Eigenzustände durch  $|S, M_s\rangle$  repräsentiert werden. Es gilt:

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \begin{pmatrix} |+-\rangle \\ |-+\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|+-\rangle, |-+\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |+-\rangle \\ |-+\rangle \end{pmatrix} \quad (8.62)$$

Die Eigenwerte sind  $\lambda_1 = 2\hbar$  und  $\lambda_2 = 0$ , mit welchen wir die folgenden Eigenvektoren berechnen können:

$$\begin{aligned} |1, 0\rangle &= \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \xrightarrow{\{|+-\rangle, |-+\rangle\}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ |0, 0\rangle &= \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \xrightarrow{\{|+-\rangle, |-+\rangle\}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Aus den Eigenvektoren ergibt sich die Transformationsmatrix  $T$  von der Produktbasis in die gekoppelte Basis. Die Elemente dieser Matrix entsprechen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten! Es gilt:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.63)$$

**Erzeugung durch Leiteroperatoren:** Nach (8.61) wissen wir, dass  $|++\rangle$  und  $|--\rangle$  in der Produktbasis äquivalent zu den Eigenzuständen  $|1, +1\rangle$  und  $|1, -1\rangle$  in der gekoppelten Basis sind. Dieser Multipllettzustand  $S = 1$  enthält  $2S + 1 = 3$  distinkte Zustände, wobei der dritte Zustand  $|1, 0\rangle$  sein muss – die totale Anzahl der Zustände muss in beiden Basen erhalten bleiben, der verbleibende Zustand ist  $|0, 0\rangle$  (da hier  $s_1 - s_2$  zu tragen kommt), welcher der einzige Zustand in seinem Multipllett  $S = 0$  ist. Die Darstellung von  $|1, 0\rangle$  und  $|0, 0\rangle$  ist jedoch nicht so eindeutig wie bei  $|1, +1\rangle$  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  $M_S = 1$ ) und wenden auf diesen den Absteiger aus (8.19) an:

$$\hat{S}_- |++\rangle = (\hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}) |++\rangle = \hbar\sqrt{2}(|+-\rangle + |-+\rangle)$$

Wenden wir  $\hat{S}_-$  auf den „höchsten“ gekoppelten Zustand  $|1, 1\rangle$  an, können wir jenes Ergebnis mit der oben erhaltenen Lösung vergleichen; Gleichsetzen und Umformen liefert die (unnormierte) Darstellung des gekoppelten Zustandes ausgedrückt in Produktzuständen:

$$\hat{S}_- |1, 1\rangle = \hbar\sqrt{2} |1, 0\rangle \implies |1, 0\rangle = (|+-\rangle + |-+\rangle)/\sqrt{2}$$

Im letzten Schritt muss unser neuer Zustand noch normiert werden.  $|1, 0\rangle$  setzt sich also aus einer Linearkombination der gemischten Zustände zusammen, welcher symmetrisch bezüglich des Austauschs beider Teilchen ist. Zweimaliges Anwenden führt uns im Falle des Triplets wieder auf den Zustand mit der niedrigsten Quantenzahl (hier  $M_S = -1$ ):

$$\hat{S}_- (|+-\rangle + |-+\rangle) = (\hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}) (|+-\rangle + |-+\rangle) = \hbar\sqrt{2} N |--\rangle$$

Wieder vergleichen wir mit der Wirkung auf einen Eigenzustand der gekoppelten Basis  $|1, 0\rangle$  – da wir am anderen „Ende“ des Multiplletts angekommen sind, müssen wir den „niedrigsten“ Zustand  $|1, -1\rangle$  erhalten!

$$\hat{S}_- |1, 0\rangle = \hbar\sqrt{2} |1, -1\rangle \implies |1, -1\rangle = |--\rangle$$

Den Singulett-Zustand  $|0, 0\rangle$  können wir erzeugen, indem wir eine Linearkombination von  $|+-\rangle$  und  $|-+\rangle$  finden, welche orthogonal auf  $|1, 0\rangle$  steht:

$$0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle +-| + \langle -+|) (\alpha |+-\rangle + \beta |-+\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha + \beta)$$

Es gilt also  $\alpha = -\beta = 1/\sqrt{2}$ , wobei letzter Schritt eine Folge der Normierbarkeit der Wellenfunktion ist. Wir finden einen vollständigen Satz von Wellenfunktion in der gekoppelten Basis und deren Darstellung in der Produktbasis:

$$|S, M_s\rangle = \begin{cases} |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle) \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |1, -1\rangle = |--\rangle \\ |1, +1\rangle = ++\rangle \end{cases}$$

Die Faktoren  $\pm 1/\sqrt{2}$  entsprechen den gesuchten Clebsch-Gordan-Koeffizienten, welche mit dieser Methode aus der Anwendung des Absteigers sowie der Normierbarkeit der Wellenfunktion entspringen.

Wir finden somit mit beiden Rechenmethoden folgende Transformation:

$$\begin{pmatrix} |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |+-\rangle \\ |-+\rangle \end{pmatrix}$$

Für die inverse Transformation kann die transponierte Transformationsmatrix angegeben werden, da wir es ja mit einer unitären Transformationsmatrix zu tun haben:

$$\begin{pmatrix} |+-\rangle \\ |-+\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \end{pmatrix}$$

Insgesamt ergibt sich für die Wirkung von  $\hat{S}^2$  auf die gekoppelten Eigenzustände in der Matrixdarstellung:

$$\hat{S}^2 \begin{pmatrix} |1, +1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|S, M_s\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, +1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \quad (8.64)$$

Die Nicht-Diagonalelemente sind wie erwartet verschwunden! 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:

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} |1, +1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \xrightarrow{\{|S, M_s\rangle\}} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1, +1\rangle \\ |1, 0\rangle \\ |0, 0\rangle \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix} \quad (8.65)$$

Für gewöhnlich müssen die Clebsch-Gordan-Koeffizienten nicht für jedes System an Drehimpulsen eigens berechnet werden, in den allermeisten Fällen reicht es die korrekten Werten in Tabellenwerken nachzuschlagen. Ein kleiner Auszug von solchen ist in den unteren drei Tabellen zu finden: Hier werden sämtlich Koeffizienten für  $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ ,  $1 \times \frac{1}{2}$  und  $1 \times 1$  eingetragen. Die Tabellen sind auf folgende Art und Weise zu lesen: Die grau hinterlegten Werte entsprechen den Clebsch-Gordan-Koeffizienten, wobei eine verkürzte Darstellungsweise gewählt wurde – ein Wert  $1/2$  ist demnach gleichbedeutend mit  $\sqrt{1/2}$ . Links von den grau hinterlegten Bereichen finden sich die Zustände der Produktbasis, oberhalb des grau hinterlegte Bereichs die Eigenzustände der gekoppelten Basis.

Wir erkennen, dass in allen drei Systemen der „höchste“ und „niedrigste“ Zustand ( $m_{j_{\max}}$  und  $m_{j_{\min}}$ ) in der Produktbasis und der gekoppelten Basis gleich sind.

$\mathbf{j}_1 \times \mathbf{j}_2$		$J$ $M_J$		$1/2 \times 1/2$		1			
$m_1$	$m_2$	CG-Koeffizient		+1/2	+1/2	+1	1	0	
						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							
+1	+1/2	+3/2	1	3/2	1/2				
				+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	3/2	
				-1	+1/2	1/3	-2/3	-3/2	
						-1	-1/2	-2/3	

$1 \times 1$		2							
+1	+1	+2	1	2	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
						-1	0	1/2	-1/2
								-1	-1
									2
									-2
									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 – wie beim Zeeman-Effekt kommt hier die magnetische Quantenzahl  $m_l \equiv m$  zu tragen. Bezüglich der Notation: Da immer  $l = 1$  gilt, interessiert uns nur die  $m$ -Komponente und wir kürzen die Eigenzustände entsprechend  $|l, m\rangle \equiv |m\rangle$  ab. Für  $\hat{H}$  gilt in diesem Beispiel:

$$\hat{H}_{\text{KF}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} + \gamma (|-1\rangle \langle +1| + |+1\rangle \langle -1| + |0\rangle \langle 0|) \quad (8.66)$$

$I$  ist in diesem Fall das Trägheitsmoment des Teilchens. Wir kennen die Eigenzustände des Betragsoperators des Drehimpulses und dessen Wirkung auf diese bereits:

$$\{|1, m\rangle\} \equiv \{|m\rangle\} \Rightarrow \{|-1\rangle, |0\rangle, |+1\rangle\}$$

Lassen wir  $\hat{H}$  auf jenen Eigenzustand von  $\hat{\mathbf{L}}^2$  wirken, erhalten wir in der Matrixdarstellung das folgende Ergebnis:

$$\hat{H}_{\text{KF}} \begin{pmatrix} |-1\rangle \\ |0\rangle \\ |+1\rangle \end{pmatrix} = \left[ \frac{\hbar^2}{2I} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} + \gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} |-1\rangle \\ |0\rangle \\ |+1\rangle \end{pmatrix} \quad (8.67)$$



Der Ausdruck in der Klammer ist offensichtlich *nicht* diagonal sondern führt zu Mischtermen 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! Die Matrix lautet:

$$H_{\text{KF}} = \begin{pmatrix} \hbar^2/I & 0 & \gamma \\ 0 & \hbar^2/I + \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & \hbar^2/I \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte folgen aus der  $\det |H_{\text{KF}} - \lambda \mathbf{1}| = 0$ . 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 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:

$$T = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \hbar^2/I - \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2/I + \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2/I + \gamma \end{pmatrix} \quad (8.68)$$

Uns interessiert nun aber, wie die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustandes dieses Systems aussieht. Willkürlich wählen wir hier  $|+1\rangle$  und gehen nach (3.32) 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  $\hat{H}$  einfach dem Eigenwert aus (8.68). 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:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e^{i\frac{\lambda_3}{\hbar}t} |\lambda_3\rangle - e^{i\frac{\lambda_1}{\hbar}t} |\lambda_1\rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[ e^{i\frac{\lambda_3}{\hbar}t} (|-1\rangle + |+1\rangle) - e^{i\frac{\lambda_1}{\hbar}t} (|-1\rangle - |+1\rangle) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \left( e^{i(\frac{\hbar}{I} + \frac{\gamma}{\hbar})t} - e^{i(\frac{\hbar}{I} - \frac{\gamma}{\hbar})t} \right) |-1\rangle + \left( e^{i(\frac{\hbar}{I} + \frac{\gamma}{\hbar})t} + e^{i(\frac{\hbar}{I} - \frac{\gamma}{\hbar})t} \right) |+1\rangle \right] = \\ &= \frac{1}{2} e^{i\frac{\hbar}{I}t} \left[ \left( e^{i\frac{\gamma}{\hbar}t} - e^{-i\frac{\gamma}{\hbar}t} \right) |-1\rangle + \left( e^{i\frac{\gamma}{\hbar}t} + e^{-i\frac{\gamma}{\hbar}t} \right) |+1\rangle \right] = \\ &= e^{i\frac{\hbar}{I}t} \left[ i \sin\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) |-1\rangle + \cos\left(\frac{\gamma}{\hbar}t\right) |+1\rangle \right] \end{aligned} \quad (8.69)$$

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.

## 9 Zeitunabhängige Störungstheorie

### Motivation: Näherungsverfahren und Störungstheorie in der Quantentheorie

Die Schrödingergleichung lässt sich nur für sehr wenige, stark vereinfachte Systeme exakt lösen. Das liegt teilweise daran, dass die Dimension des Hilbertraums für  $N$ -Teilchensysteme mit der  $N$ -ten Potenz der Dimension der entsprechenden Einteilchensysteme skaliert:  $\dim \mathcal{H} = (\dim \mathcal{H}_1 \cdot \dim \mathcal{H}_2 \dots \dim \mathcal{H}_N)$ . Außerdem ist es häufig nicht möglich eine kompakte Darstellung für Hamilton-Operatoren mit vielen Wechselwirkungstermen zu finden, welche eine direkte Berechnung von physikalischen Observablen ermöglicht. Störungstheorie ist daher eine weitverbreitete Methode 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 Hamilton-Operator  $\hat{H}$  in einen ungestörten Teil  $\hat{H}_0$  und einer Störung  $\hat{V}$  aufgeteilt werden kann:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (9.1)$$

Obwohl es keine eindeutige Definition davon gibt, wie  $\hat{H}_0$  und  $\hat{V}$  zu wählen sind, sollten folgende Bedingungen erfüllt sein damit störungstheoretische Berechnungen möglichst genaue Ergebnisse mit geringem Rechenaufwand liefern. Das gesamte Spektrum an Eigenfunktionen und Eigenenergien von  $\hat{H}_0$  lässt sich exakt berechnen.  $\hat{V}$  ist eine schwache Störung im Vergleich zu  $\hat{H}_0$ . Die letzte Bedingung wird noch in einem Beispiel konkretisiert.  $\lambda$  heißt *Ordnungsparameter* und skaliert die Stärke der Störung. Wir setzen nun die Kenntnis der Eigenfunktionen  $|\phi_n\rangle$  und Eigenenergien  $\varepsilon_n$  des ungestörten Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  voraus sodass:

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \varepsilon_n |\phi_n\rangle \quad (9.2)$$

Jeder Eigenfunktion  $|\phi_n\rangle$  ist eine Energie  $\varepsilon_n$  zugeordnet, für welche wir annehmen, dass diese nicht entartet sind – es gilt daher für sämtliche Energien  $\varepsilon_n \neq \varepsilon_{n'} \ (\forall n \neq n')$ . Es wird später klar, weshalb diese Bedingung eine wichtige Voraussetzung für das Funktionieren der Störungstheorie ist. Im Falle einer Entartung verwendet man entartete Störungstheorie, welche eine geeignete Transformation mit  $\hat{H}_0$  und  $\hat{V}$  im entarteten Unterraum findet. Wenn die Störung  $\lambda \hat{V}$  klein ist, dann lassen sich die Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\hat{H}$  in einer Reihe von Potenzen von  $\lambda$  entwickeln.

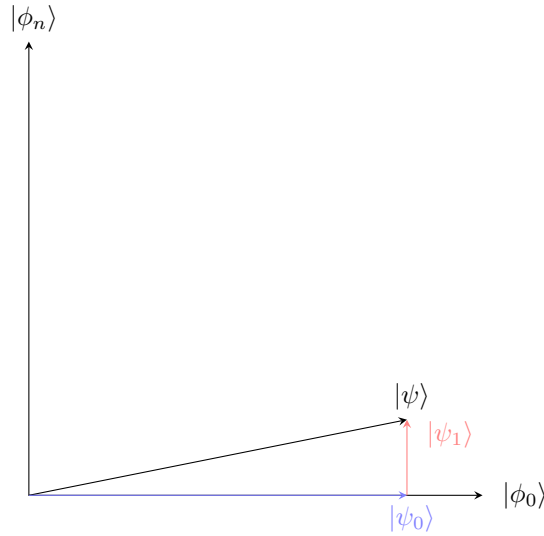
Ziel soll es nun sein, die allgemeinen Eigenenergien  $E_n$  und Wellenfunktionen  $|\psi_n\rangle$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  zu ermitteln, welche die gestörte Schrödingergleichung erfüllen:

$$\hat{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = \mathcal{E}_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle \quad (9.3)$$

Der Index  $n$  repräsentiert die energetische Hierarchie des Zustandes (Quantenzahl); im Folgenden werden wir der Einfachheit halber  $n$  in unserer Notation ignorieren ( $|\psi_n\rangle \equiv |\psi\rangle$  und  $\mathcal{E}_n(\lambda) \equiv \mathcal{E}(\lambda)$ ) und bei Bedarf wieder einführen. Alle folgenden Ableitungen gelten für ein fixes  $n$ . In vielen Anwendungsbeispielen wird sowieso nur der Grundzustand eines Systems betrachtet, wodurch es im Allgemeinen nicht notwendig ist, zwischen verschiedenen Zuständen  $n$  zu unterscheiden. Beginnen wir unsere Entwicklung mit der Eigenfunktion  $|\psi(\lambda)\rangle$ :

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \quad (9.4)$$

Die Reihendarstellung erfolgt über den (kleinen) Ordnungsparameter  $\lambda$ . Vorerst ohne die eigentliche Form jener Wellenfunktionen zu kennen fordern wir für  $|i\rangle$  die folgende Orthonormalitätsrelation:  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ . Eine analoge Reihenentwicklung wird auch für die gestörten Eigenenergien



**Abb. 40:** Schematische Darstellung der ersten beiden gestörten Wellenfunktionen des Rayleigh-Schrödinger-Näherungsverfahrens.

$\mathcal{E}(\lambda)$  aufgestellt:

$$\mathcal{E}(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_i \quad (9.5)$$

Wie bei den Entwicklungsfunktionen  $|i\rangle$  kennen wir die exakte Form der  $E_i$  nicht. Zur Bestimmung der Wellenfunktionen  $|i\rangle$  und Eigenenergien  $E_i$ , setzen wir unsere entwickelten Eigenfunktionen und -energien (9.4) und (9.5) in die gestörte Schrödingergleichung ein (9.3) ein:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j E_j \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \quad (9.6)$$

Wir erkennen, dass in (9.6) für jede Potenz des Ordnungsparameters  $\lambda$  eine eigene Gleichung erfüllt werden muss. Jede dieser Gleichungen müssen wir einzeln behandeln; beginnen wir also mit der nullten Ordnung:

$$\lambda^0 : \hat{H}_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad (9.7)$$

Es sei zu beachten, dass die Störung  $\hat{V}$  durch den davorliegenden Ordnungsparameter erst in der ersten Ordnung eine Rolle spielt. Auch für die erste und zweite Ordnung können über Umformungen folgende Zusammenhänge gefunden werden:

$$\begin{aligned} \lambda^1 : \hat{H}_0 |1\rangle + \hat{V} |0\rangle &= E_1 |0\rangle + E_0 |1\rangle \\ \implies (\hat{H}_0 - E_0) |1\rangle &= (E_1 - \hat{V}) |0\rangle \end{aligned} \quad (9.8)$$

$$\begin{aligned} \lambda^2 : \hat{H}_0 |2\rangle + \hat{V} |1\rangle &= E_2 |0\rangle + E_1 |1\rangle + E_0 |2\rangle \\ \implies (\hat{H}_0 - E_0) |2\rangle &= (E_1 - \hat{V}) |1\rangle + E_2 |0\rangle \end{aligned} \quad (9.9)$$

Konkret gilt für die Störungstheorie, dass wir unsere gestörte Eigenenergie  $\mathcal{E}(\lambda)$  in die des ungestörten Zustands  $\varepsilon$  übergehen lassen können, wenn für den Ordnungsparameter  $\lambda \rightarrow 0$  gilt. Im Falle unserer Entwicklung in (9.6) wäre die nullte Ordnung (9.7) die einzig verbleibende Relation. Ein Vergleich mit (9.2) zeigt, dass die nullte Ordnung mit dem ungestörten Problem übereinstimmt und so für die betroffenen Entwicklungsfunktionen und -energien aus (9.4) und (9.5) gelten muss:

$$E_0 = \varepsilon \quad \text{und} \quad |0\rangle = |\phi\rangle \quad (9.10)$$

Für die erste und zweite Ordnung der Eigenenergien nutzen wir (9.8) und den gewonnenen Ausdruck für die nullte Ordnung  $E_0 = \varepsilon$ :

$$\begin{aligned}\lambda^1 : \langle 0 | \hat{H}_0 - E_0 | 1 \rangle &= \langle 0 | E_1 - \hat{V} | 0 \rangle \\ \Rightarrow E_1 &= \langle 0 | \hat{V} | 0 \rangle = \langle \phi | \hat{V} | \phi \rangle\end{aligned}\quad (9.11)$$

$$\begin{aligned}\lambda^2 : \langle 0 | \hat{H}_0 - E_0 | 2 \rangle &= \langle 0 | \hat{E}_1 - \hat{V} | 1 \rangle + \langle 0 | E_2 | 0 \rangle \\ \Rightarrow E_2 &= \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle = \langle \phi | \hat{V} | 1 \rangle\end{aligned}\quad (9.12)$$

Man erinnere sich hierbei an den unterdrückten Index  $n$ , d.h.  $\varepsilon \equiv \varepsilon_n$  und  $|\phi\rangle \equiv |\phi_n\rangle$ . Es wurde ausgenutzt, dass  $|i\rangle$ ,  $|j\rangle$  orthogonal aufeinander stehen und so der Ausdruck  $\langle 0 | E_1 | 1 \rangle = 0$  verschwindet, sowie das gilt:  $\langle 0 | \hat{H}_0 - E_0 | i \rangle = \langle \phi | \hat{H}_0 - \varepsilon | i \rangle = \langle 0 | \varepsilon - \varepsilon | i \rangle = 0$ . Während die erste Ordnung der gestörten Eigenenergien (9.11) bereits durch  $|\phi\rangle$  bestimmt ist, kennen wir bei der zweiten Ordnung (9.12) die Wellenfunktion  $|1\rangle$  noch nicht.

Um eine gestörte Eigenfunktionen  $|\psi(\lambda)\rangle$  zu erhalten, werden die Wellenfunktionen  $|i\rangle$  auf sämtliche ungestörten Wellenfunktionen  $|\phi_k\rangle$  projiziert. Dabei wird  $|\phi\rangle \equiv |\phi_n\rangle$  ausgeschlossen, da folgende Umformungen sonst Divisionen durch 0 enthalten. Es gilt wieder für die erste und zweite Ordnung:

$$\begin{aligned}\lambda^1 : \langle \phi_k | \hat{H}_0 - E_0 | 1 \rangle &= \langle \phi_k | E_1 - \hat{V} | 0 \rangle \\ \Rightarrow \langle \phi_k | 1 \rangle &= (\varepsilon - \varepsilon_k)^{-1} \langle \phi | \hat{V} | 0 \rangle\end{aligned}\quad (9.13)$$

$$\begin{aligned}\lambda^2 : \langle \phi_k | \hat{H}_0 - E_0 | 2 \rangle &= \langle \phi_k | E_1 - \hat{V} | 1 \rangle + \langle \phi | E_2 | 0 \rangle \\ \Rightarrow \langle \phi_k | 2 \rangle &= (\varepsilon - \varepsilon_k)^{-1} (\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - E_1 \langle \phi_k | 1 \rangle)\end{aligned}\quad (9.14)$$

Für die erste Ordnung gilt  $\langle \phi_k | E_1 | 0 \rangle = \langle \phi_k | E_1 | \phi \rangle = \mathcal{E}_1 \langle \phi_k | \phi \rangle = 0$  (denn  $n \neq k$  wurde oben angenommen). Wir nutzen aus, dass durch die Hermitizität des Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  nach links auf  $\langle \phi_k |$  wirken darf. Wir haben bis jetzt nur einen Ausdruck für das Skalarprodukt  $\langle \phi_k | i \rangle$  gefunden; gehen wir jedoch von unserer Entwicklungsfunktion  $|i\rangle$  aus und multiplizieren diese mit einer vollständigen Eins  $\mathbb{1}$  können wir die Beziehungen (9.13) und (9.14) zu unserem Vorteil nutzen. Berechnen wir die erste Ordnung:

$$|1\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k | 1 \rangle = \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \langle \phi_k | 1 \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 0 \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (9.15)$$

Wegen  $\langle \phi_n | i \rangle = \langle \phi | i \rangle = \langle 0 | i \rangle = 0$  kann der Term für  $k = n$  ignoriert werden. Für die zweite Ordnung gilt:

$$|2\rangle = \sum_{k \neq n} |\phi_k\rangle \langle \phi_k | 2 \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 1 \rangle - \langle \phi | \hat{V} | \phi \rangle \langle \phi_k | 1 \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (9.16)$$

Per Konstruktion inkludiert die Summe nicht den Index der Eigenenergie  $n$ , da ansonsten der „Energienenner“  $(\varepsilon - \varepsilon_k)^{-1}$  divergieren würde. Man kann nun auch mit der eben abgeleiteten Definition von  $|1\rangle$  die Eigenenergie  $E_2$  neu anschreiben:

$$E_2 = \langle 0 | \hat{V} | 1 \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \hat{V} | 0 \rangle \langle 0 | \hat{V} | \phi_k \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_k} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | \hat{V} | \phi \rangle|^2}{\varepsilon - \varepsilon_k}$$

Man kann dadurch die Entwicklung der Eigenenergie  $\mathcal{E}_n$  (nun schreiben wir den Index  $n$  wieder dazu) aus (9.5) bis zur zweiten Ordnung anschreiben als:

$$\boxed{\mathcal{E}(\lambda)_n = \varepsilon_n + \lambda \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_n \rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | \hat{V} | \phi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} + \mathcal{O}(\lambda^3)} \quad (9.17)$$

### Beispiel: Gestörte $2 \times 2$ -Matrix

Wir betrachten den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eines nicht näher beschriebenen zweidimensionalen Systems in einer vollständigen Basis  $\{|\phi_i\rangle\}$ :

$$\hat{H} \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} A_1 & W \\ W^* & A_2 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix}}_{H_0} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix}}_V \quad (9.18)$$

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 Eigenwerte des ungestörten System  $\hat{H}_0$  gegeben sind durch  $E_1^0 = A_1$  und  $E_2^0 = A_2$  mit den Eigenvektoren:

$$|E_1^0\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |E_2^0\rangle \xrightarrow{\{|\phi_i\rangle\}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Wie sehen nun aber die Eigenwerte  $E_1$  und  $E_2$  des gesamten Systems  $\hat{H}$  aus, wenn nur eine kleine Störung vorliegt? Wir wenden hier die Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung an und erhalten so  $E_i \approx E_i^0 + E_i^1 + E_i^2$  nach (9.17). Für die erste Ordnungskorrektur  $E_i^1$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} E_1^1 &= \langle E_1^0 | \hat{V} | E_1^0 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ E_2^1 &= \langle E_2^0 | \hat{V} | E_2^0 \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (9.19)$$

Die erste Ordnung verschwindet! Für die zweite Ordnungskorrektur wird dies jedoch nicht mehr gelten, es findet sich folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} E_1^2 &= \frac{|\langle E_2^0 | \hat{V} | E_1^0 \rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} = \frac{1}{A_1 - A_2} \left| \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|W|^2}{A_1 - A_2} \\ E_2^2 &= \frac{|\langle E_1^0 | \hat{V} | E_2^0 \rangle|^2}{E_2^0 - E_1^0} = \frac{1}{A_2 - A_1} \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & W \\ W^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \end{aligned} \quad (9.20)$$

Nach (9.19) und (9.20) belaufen sich unsere Eigenwerte also auf die folgenden beiden Werte:

$$E_1 = A_1 - \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \quad \text{und} \quad E_2 = A_2 + \frac{|W|^2}{A_2 - A_1} \quad (9.21)$$

Die einfache Form des gestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}$  erlaubt tatsächlich auch eine exakte Lösung, indem wir das Eigenwertproblem  $\det |\hat{H} - \mathbb{1}E| = 0$  lösen:

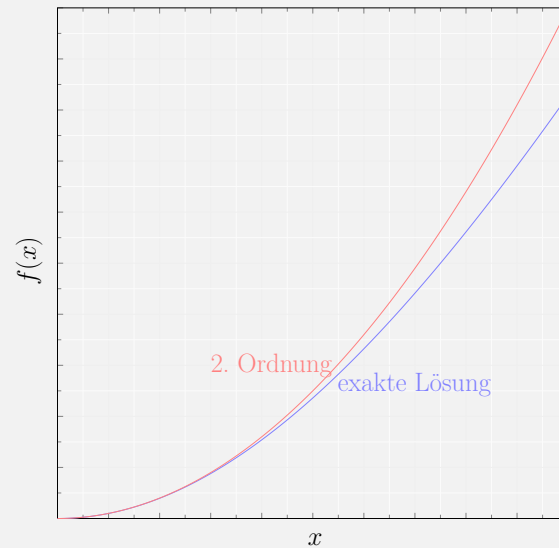
$$0 = \det |\hat{H} - \mathbb{1}E| = (A_1 - E)(A_2 - E) - |W|^2 = E^2 - E(A_1 + A_2) + A_1 A_2 - |W|^2$$

Lösen der quadratischen Gleichung führt uns auf den Ausdruck, welchen wir über  $f(x) = \sqrt{1+x^2} \approx 1 + x^2/2$  bis zur zweiten Ordnung entwickeln können:

$$E_{1,2} = \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \frac{A_1 - A_2}{2} \sqrt{1 + \left( \frac{2|W|}{A_1 - A_2} \right)^2} \approx$$

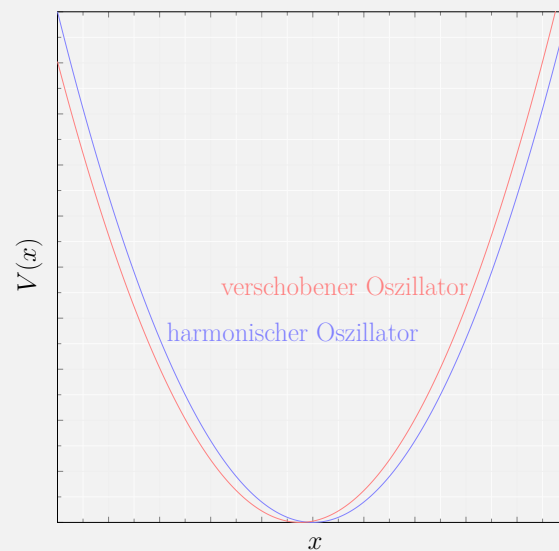
$$\approx \frac{A_1 + A_2}{2} \pm \frac{A_1 - A_2}{2} \left( 1 + \frac{2|W|^2}{(A_1 - A_2)^2} \right) \quad (9.22)$$

Wir setzen wieder voraus, dass die Störung  $W$  kleiner ist als die Differenz der ungestörten Energieeigenwerte. Je nachdem, ob wir  $E_1$  oder  $E_2$  erhalten wollen, erhalten wir dieselben Ausdrücke wie in (9.21)! In der unteren Abbildung ist die Näherung für  $f(x)$  mit  $x = 2|W|/(A_1 - A_2)$  grafisch verdeutlicht:



### Beispiel: Gestörter Harmonischer Oszillator

Gegeben sei ein eindimensionaler harmonischer Oszillator, welcher relativ zum Ursprung um  $\alpha$  verschoben ist.



Da wir den Hamiltonoperator des ungestörten harmonischen Oszillators  $\hat{H}_0$  (und dessen Eigensystem) kennen, können wir  $\hat{H}$  in einen ungestörten und gestörten Teil trennen:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{m\omega^2(1+\alpha)\hat{\mathbf{x}}^2}{2} = \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hat{\mathbf{x}}^2}{2}}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\frac{m\omega^2\alpha\hat{\mathbf{x}}^2}{2}}_{\hat{V}} \quad (9.23)$$

Es gilt, dass  $\alpha \ll 1$  und die Störung somit so klein ist, dass es Sinn macht Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie anzuwenden. Wir kennen die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$  als  $|n^0\rangle$  und die dazugehörigen Eigenenergien  $E_n^0$  – uns interessieren nun aber die exakten Eigenenergien bis zu ersten Ordnung. Mit  $E_n \approx E_n^0 + E_n^1$  aus (9.17) gilt:

$$\begin{aligned}
E_n^1 &= \langle n | \hat{V} | n \rangle = \frac{m\omega^2\alpha}{2} \langle n | \hat{\mathbf{x}}^2 | n \rangle \stackrel{(5.50)}{=} \\
&= \frac{m\omega^2\alpha}{2} \frac{x_0^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} | n \rangle = \\
&= \frac{m\omega^2\alpha}{2} \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | (n+1) + n | n \rangle = \\
&= \frac{\alpha}{2} \frac{\hbar\omega}{2} (1+2n) = \frac{\alpha}{2} \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{9.24}$$

Mit (9.24) beläuft sich genäherte Eigenenergie also auf einen Term, welcher durch den Verschiebung  $\alpha$  moderiert wird:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\alpha}{2} \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega (1 + \alpha) \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{9.25}$$

Tatsächlich ist es für  $\hat{H}$  aus (9.23) möglich, eine exakte Lösung zu berechnen. Hierzu substituieren wir  $\tilde{\omega}^2 = (1 + \alpha)\omega^2$ ; erst in der exakten Lösungen des ungestörten harmonischen Oszillator ersetzen wir  $\tilde{\omega}$  wieder. Entwickeln wir die exakte Lösung nach  $\alpha$  mit  $\sqrt{1 + \alpha} \approx 1 + \alpha$  bis zur ersten Ordnung, erkennen wir zudem, dass unser Näherungsverfahren den gleichen Ausdruck liefert:

$$E_n = \hbar\tilde{\omega} \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega\sqrt{1 + \alpha} \left( n + \frac{1}{2} \right) \approx \hbar\omega (1 + \alpha) \left( n + \frac{1}{2} \right) \tag{9.26}$$

Der Verschiebung des harmonischen Oszillators führt in diesem Fall zu einer Reskalierung der Eigenenergien um den Faktor  $\sqrt{1 + \alpha} \approx 1 + \alpha$ . Ob in diesem Beispiel die Anwendung des Näherungsverfahrens wirklich notwendig ist bleibt fraglich in Anbetracht der einfachen exakten Lösung. Tatsache ist aber, dass trotz des größeren Rechenaufwands das Ergebnis in erster Näherung gleich ist. Nicht immer wird das exakte Lösen möglich sein – insbesondere in diesen Fällen *müssen* wir auf Näherungsverfahren zurückgreifen.

## 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 (3.9) 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 (5.39) reduzieren; diese haben wir jedoch nicht explizit gelöst sondern mit der Rodrigues-Formel für die Hermite'schen Polynome in (5.40) 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:

$$h''(y) - 2yh'(y) + 2nh(y) = 0 \quad (10.11)$$

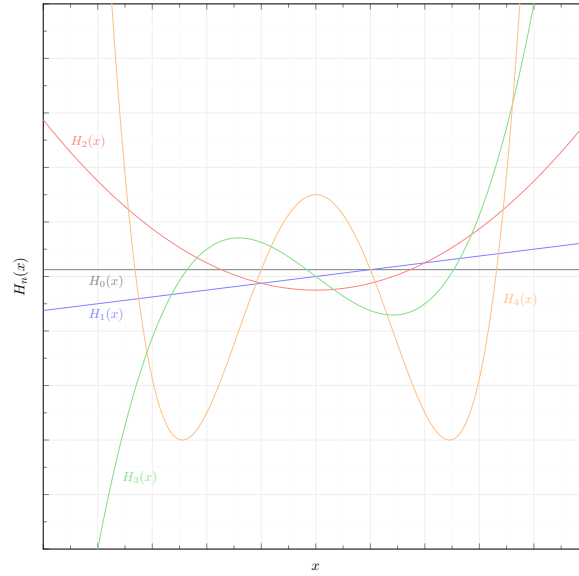
Die beiden Ausdrücke stimmen überein! Es gilt also  $\zeta(y) = h(y) = H_n(y)$ , setzen wir in  $\zeta(y)$  sämtliche Substitution rückwärts ein erhalten wir die *Rodrigues-Formel*:

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (10.12)$$

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 41 sind die Polynome aus (10.13) gezeichnet: im Hinblick auf die Knotenregel der Wellenfunktionen ist dieses Verhalten bereits hier zu erkennen.



**Abb. 41:** 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 (6.116) 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 (6.116) 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 (6.116) 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 (6.116) 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 (6.116) 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 (6.116) 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 (6.116):

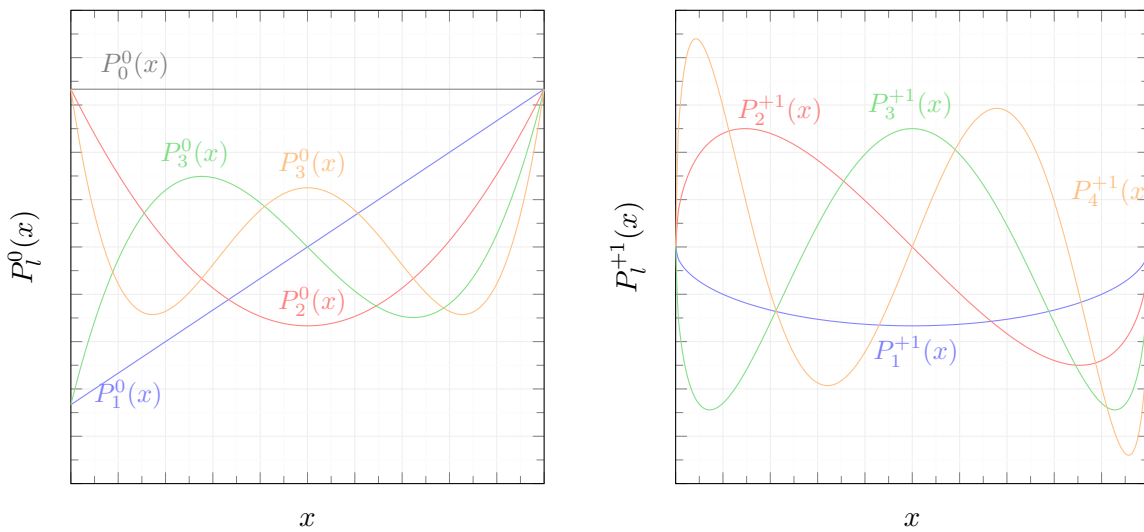
$$(1 - u^2)\xi'' - 2u\xi' + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1 - u^2} \right] \xi = 0 \quad (10.21)$$

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. 42:** (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:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{I}_n &= \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^n = \int_{-1}^{+1} dx 1 \cdot (1-x^2)^n = \\
 &= \int_{-1}^{+1} dx \left\{ \frac{d}{dx} [x(1-x^2)^n] - x \frac{d}{dx} (1-x^2)^n \right\} = \\
 &= \left[ x(1-x^2)^n \right]_{-1}^{+1} + 2n \int_{-1}^{+1} dx x^2 (1-x^2)^{n-1} = \\
 &= 2n \int_{-1}^{+1} dx [1-(1-x^2)] (1-x^2)^{n-1} = \\
 &= 2n \left[ \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^{n-1} - \int_{-1}^{+1} dx (1-x^2)^n \right] = 2n [\mathbb{I}_{n-1} - \mathbb{I}_n]
 \end{aligned}$$

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  $P_l^m$ :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N^2} &= \int_{-1}^1 du P_k^m P_l^m = \int_{-1}^1 du v^m \left( \partial_u^{k+m} v^k \right) \left( \partial_u^{l+m} v^l \right) = \\
 &= v^m \left( \partial_u^{k+m} v^k \right) \left( \partial_u^{l+m-1} v^l \right) \Big|_{-1}^1 - \int_{-1}^1 du \left( \partial_u^{l+m-1} v^l \right) \partial_u \left[ v^m \left( \partial_u^{k+m} v^k \right) \right] = \\
 &= (-1)^1 \int_{-1}^1 du \left( \partial_u^{l+m-1} v^l \right) \partial_u \left[ v^m \left( \partial_u^{k+m} v^k \right) \right] = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 du v^l \partial_u^{l+m} \left[ v^m \left( \partial_u^{k+m} v^k \right) \right] = (-1)^{l+m} \int_{-1}^1 du v^l \mathbb{D}(k; l)
 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{D}(k; l) &= \partial_u^{l+m} \left[ (1-u^2)^m \left( \partial_u^{k+m} (1-u^2)^k \right) \right] \propto \partial_u^{l+m} \left[ (-1)^m u^{2m} \left( \partial_u^{l+m} (-1)^l u^{2l} \right) \right] = \\
 &= (-1)^{l+m} \partial_u^{l+m} \left[ u^{2m} \frac{(2k)!}{(l-m)!} u^{l-m} \right] = \\
 &= (-1)^{l+m} \frac{(2k)!}{(l-m)!} \partial_u^{l+m} \left[ u^{l+m} \right] = \\
 &= (-1)^{l+m} (2l)! \frac{(l+m)!}{(l-m)!}
 \end{aligned} \tag{10.24}$$



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 (6.111) zurück; wir müssen neben der Normierung der Legendre-Polynome (10.25) auch noch die Normierung des  $\varphi$ -abhängigen Anteils aus (6.114) 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 dieser Ergebnisse in die gewonnene Differentialgleichung ein und kürzen, erhalten wir:

$$xL_w^{\beta''} + (\beta + 1 - x)L_w^{\beta'} + wL_w^\beta = 0$$

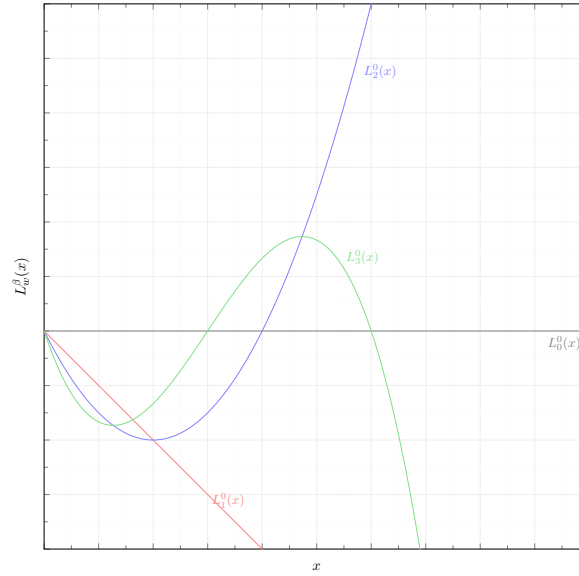
Das entspricht genau der Laguerre-Differentialgleichung! Wir haben also eine Lösungsformel gefunden, mit welcher sämtliche Laguerre'schen Polynome konstruiert werden können, nämlich die Rodrigues-Formel. Führen wir sämtliche Substitutionen rückwärts durch, erhalten wir ohne Normierung:

$$L_w^\beta(x) \equiv L_w^\beta = x^{-\beta} e^x \frac{d^w}{dx^w} (x^{w+\beta} e^{-x})$$

#### 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. 43:** 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	$\hat{\mathbf{J}}^2 j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) j, m_j\rangle$
$\hat{J}_z$	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- $\frac{1}{2}$ ( $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2}{\hbar}\hat{\mathbf{S}}$ )				
$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$	Betrag	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\boldsymbol{\sigma}}^2 s, m_s\rangle = 3 s, m_s\rangle$
$\hat{\sigma}_z$	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- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_+ s, -\rangle = \sqrt{2} s, +\rangle$
$\hat{\sigma}_-$	Absteiger	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_- s, +\rangle = \sqrt{2} s, -\rangle$

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	$[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{V}_k$
$\hat{L}_i$	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	$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] = 0$