

1 Physikalische Hintergründe: Teilchen oder Welle?

1.1 Geschichtliches: Warum Quantenmechanik?

- Bis ~ 1900 : “klassische Physik” Newtonsche Mechanik, Maxwellsche Elektrodynamik.
- 1905: Erweiterung der klassischen Mechanik durch die Relativitätstheorie Einsteins.

Die klassische Theorie umfasst die Beschreibung von “Massenpunkten” mit Ort $\mathbf{r}(t)$ und Impuls $\mathbf{p}(t)$, und von elektrischen und magnetischen Feldern $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$.

- Klassische Teilchen können beliebig lokalisiert sein; Die Kräfte, die auf die Teilchen einwirken, werden von den Feldern $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ durch die Lorentz-Kraft bestimmt.
- Die Felder $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ sind räumlich ausgedehnt. Es gibt Felder, die ganz durch die Anwesenheit von Teilchen bestimmt werden (das Coulombfeld eines Ladungspunktes), und es gibt Felder, die eine unabhängige Lösung der Maxwellgleichungen darstellen (elektromagnetische Wellen).

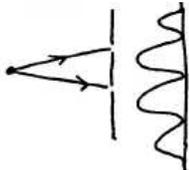
1.2 Elektromagnetische Felder (Strahlung)

Am Anfang des 20. Jahrhundert gab es starke experimentelle Hinweise, dass elektromagnetische Felder nicht nur Wellen-Eigenschaften besitzen, sondern auch Eigenschaften, die man mit Teilchen verbindet. Diese Eigenschaften konnten nicht mit der Maxwellsche Theorie erklärt werden.

Welle

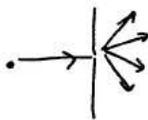
Teilchen

- Interferenz



Intensität

- Beugung



- Hohlraumstrahlung:

Elektromagnetische Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T .



Das Rayleigh-Jeans Gesetz aus der klassischen statistischen Physik gibt die Energie $u(\omega)d\omega$ pro Volumeneinheit im Frequenz-Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$,

$$u(\omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2.$$

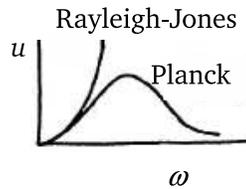
Experimentell findet man aber eine andere Energiedichte $u(\omega)$, die von dem Planckschen Gesetz beschrieben wird:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

wobei

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$$

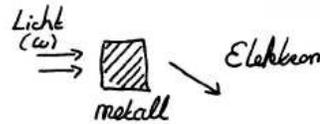
eine "neue" Naturkonstante ist.



Das Plancksche Gesetz wird begründet durch die Hypothese, dass die elektromagnetische Strahlung nur in den Energiequanten $\hbar\omega$ auftritt.

- Photoelektrischer Effekt:

Elektronen können unter der Wirkung elektromagnetischer Strahlung aus einem Metall austreten.



Experimentell wurde festgestellt, dass die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen der Gleichung

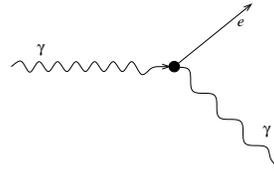
$$K = \hbar\omega - W$$

genügt, wobei W eine “Austrittsarbeit” ist, die unabhängig von der Frequenz ω der elektromagnetischen Strahlung ist. (Die Austrittsarbeit ist die Energie, die benötigt wird, um die Elektronen aus dem Hintergrund der positiv geladenen Ionen zu befreien.) Der Austritt der Elektronen findet schon bei beliebig kleiner Intensität der Strahlung statt, aber nur wenn die Frequenz hoch genug ist, $\hbar\omega > W$. Der Austritt findet ohne zeitliche Verzögerung statt, d.h., sofort nachdem das Metall der Strahlung ausgesetzt wird. Es findet kein Austritt statt, wenn $\hbar\omega < W$, auch nicht bei hoher Intensität.

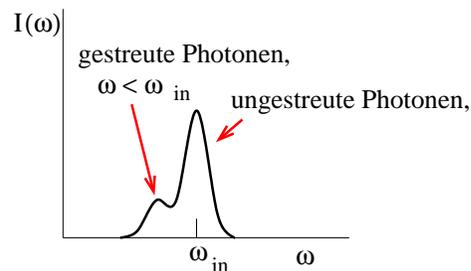
Erklärung (Einstein, 1905): Licht besteht aus “Photonen”, Teilchen mit Energie $\hbar\omega$, Impuls $\hbar k$, und ohne Masse.

Bemerkung: Dass der Impuls der Photonen $\hbar k$ ist, folgt aus der relativistischen Energie-Impuls Relation, $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$. Da die Photonen die Geschwindigkeit c haben, $c = dE/dp = pc/\sqrt{p^2 + m^2 c^2}$, folgt $m = 0$ und $p = E/c$.

- Compton-Effekt, 1925



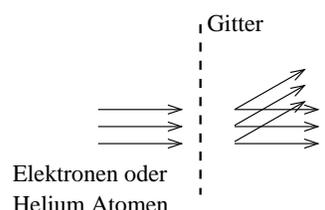
Elektromagnetische Strahlung (d.h., Photonen) stösst auf auf Materie (d.h., Elektronen) und "ändert dabei ihre Frequenz. Da das Elektron vor dem Zusammenstoß eine kleine (vernachlässigbare) kinetische Energie hat, und nach dem Zusammenstoß eine endliche (größere) kinetische Energie hat: Energieerhaltung \Rightarrow Photonenenergie nimmt ab \Rightarrow Frequenz nimmt ab. Deshalb haben die gestreuten Photonen eine niedrigere Frequenz ω als die ungestreuten Photonen.



Wichtige Schlussfolgerung: Dualität: Licht besitzt sowohl Welleneigenschaften als auch Teilcheneigenschaften.

1.3 Materie

Zur gleichen Zeit, gab es auch starke Hinweise, dass Materie nicht nur ein Teilchencharakter, sondern auch ein Wellencharakter hat.

Welle	Teilchen
<ul style="list-style-type: none"> • <u>Interferenz</u>  <p>Interferenzexperimente konnten nicht nur mit Strahlung, sondern auch mit Teilchen durchgeführt werden. Die beobachteten Interferenzmuster sind konsistent mit Interferenz von Wellen mit</p> $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}$ <p>Schon vor den ersten Experimenten (1923), hat de Broglie die Hypothese aufgestellt, dass Teilchen durch Wellen mit Frequenz und Wellenvektor</p> $\omega = \frac{K}{\hbar}, \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$ <p>beschrieben werden. Die physikalische Bedeutung der Welle war damals noch nicht bekannt.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Ionisationsspuren</u> in der <u>Wilson-Kammer</u> treten nur entlang der Flugbahn auf. • <u>Streu/Stoßexperimente</u>. • <u>Millikan-Versuch</u>: Ladung ist quantisiert in Einheiten e. • <u>Struktur des Festkörpers</u>: Gitter usw. • Die Erfolge der kinetischen Gastheorie und der statistischen Thermodynamik bei der Beschreibung von Gasen.

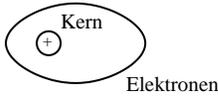
Wichtige Schlussfolgerung: Dualität: Materie besitzt sowohl Welleneigenschaften als auch Teilcheneigenschaften.

1.4 Diskrete Zustände

Ausserdem gab es starke Hinweise, dass bestimmte Grössen in der Natur diskret sind, statt kontinuierlich. Ein Beispiel ist die Plancksche Hypothese, dass die Energie eines Strahlungsfeldes nur in Einheiten von $\hbar\omega$ auftritt. Wir besprechen nun zwei weitere Beispiele diskreter Zustände, die sich mit der klassischen Theorie nicht erklären lassen.

1. Strahlung von Atomen.

- “Alte” Theorie: Rutherford’sches Atom-Modell



Probleme:

- Elektronenbewegung ist beschleunigt auf einer elliptischen Bahn \Rightarrow Energie wird abgestrahlt (laut Maxwell Theorie), Elektron fällt spiralförmig in den Kern.
- Umlauffrequenz kann kontinuierlich variieren \Rightarrow Frequenz der Strahlung ist eine kontinuierliche Grösse.

- Experiment:

- Atome sind stabil;
- Es tritt nur Strahlung mit diskreten Frequenzen auf. Für Wasserstoff werden diese Frequenzen (zunächst empirisch) durch die Gleichung

$$\hbar\omega = \text{Ry} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

beschrieben, wo $n < m$ ganzzahlig sind und $\text{Ry} \approx 13.6\text{eV}$.

Vorläufige Lösung: Bohrsches Atom-Modell (1913). In diesem Atommodell sind nur klassische Elektronenbahnen erlaubt, die der Bedingung

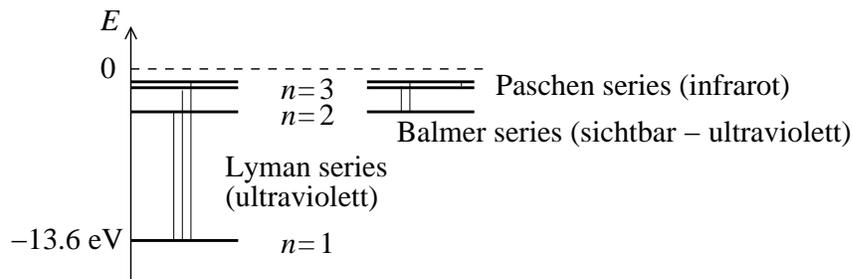
$$\oint \mathbf{p} d\mathbf{r} = 2\pi\hbar n$$

genügen. Dies führt zu einer Quantisierung der Elektron-Energie,

$$E_n = -\frac{\text{Ry}}{n^2}, \quad \text{Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13.6\text{eV}.$$

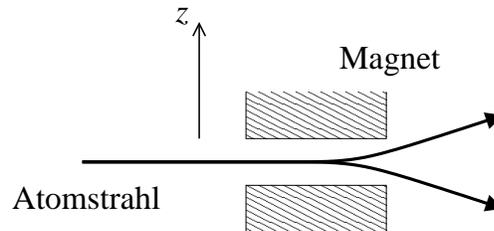
Die Frequenzen der auftretenden Strahlung sind dann

$$\hbar\omega = E_m - E_n.$$



Probleme mit dem Borschen Atommodell: Es ist “ad-hoc” und kann nicht auf beliebige weitere Elemente verallgemeinert werden.

2. Stern-Gerlach-Experiment:



Ein Strahl paramagnetischer Atome, mit magnetischem Dipolmoment μ pro Atom, läuft durch ein räumlich inhomogenes Magnetfeld $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.

Die magnetische Energie eines Atomes mit Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ in einem Magnetfeld \mathbf{B} ist $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Deshalb gibt es in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraft,

$$\mathbf{F} = \nabla (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \approx \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \mathbf{e}_z.$$

Wenn die Atome aus einer nicht-polarisierten Quelle kommen, ist ihr Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ willkürlich orientiert. Dann: μ_z variiert kontinuierlich \Rightarrow Man erwartet eine breite Auffächerung des Atomstrahls.

In Wirklichkeit: nur diskrete Strahlen $\Rightarrow \mu_z$ muss quantisiert sein. Weil μ proportional ist zum Drehimpuls: Quantisierung des Drehimpulses.

1.5 Quantentheorien

Ziel der Quantentheorie ist eine konsistente Beschreibung von Teilchen- und Welleneigenschaften und diskreten Zuständen.

- 1925, 1926 Quantentheorie für nicht-relativistische Materie (Schrödinger, Heisenberg),
- 1928 Quantentheorie für relativistische Elektronen (Dirac),
- 1927 Quantentheorie für Strahlung (Dirac).

Diese Vorlesung befasst sich ausschliesslich mit der nicht-relativistischen Quantentheorie für (nur) ein Teilchen. Die Erweiterung der Theorie auf mehrere Teilchen, Strahlung und ein relativistisches Teilchen ist Gegenstand der Vorlesung “advanced quantum mechanics”.

1.6 Synopsis der klassischen Mechanik

Wir werden uns auf den Hamilton-Formalismus beziehen.

In dem Hamilton Formalismus wird ein Teilchen durch (generalisierte) Koordinaten q_1, \dots, q_d (d : dimension) und (kanonische) Impulse p_1, \dots, p_d beschrieben. Die Energie

$$H = H(q_1, \dots, q_d, p_1, \dots, p_d)$$

wird Hamilton-Funktion genannt. Aus der Hamilton-Funktion gehen die Hamilton-Jacobi-Gleichungen hervor, die “Bewegungsgleichungen” der Koordinaten q_j and Impulse p_j ,

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad j = 1, \dots, d.$$

Wir werden uns hauptsächlich mit einem Massenpunkt in einem Potential $V(\mathbf{r})$ beschäftigen. Für dieses System ist die Hamilton-Funktion gegeben durch

$$H = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + V(\mathbf{q}),$$

wobei \mathbf{p} und \mathbf{q} d -dimensionalen Vektoren sind.

Die Quantenmechanik wird auf dem Hamilton-Formalismus der klassischen Mechanik aufgebaut.

2 Mathematik: Fourier Analyse und Delta Funktion

Fourier Analyse ist ein wichtiges mathematisches Hilfsmittel bei der Analyse von Wellen und, daher, auch in der Quantenmechanik. In dieser Vorlesung wird die Fourier Analyse und ihre Beziehung zur Dirac Delta Funktion besprochen.

2.1 Dirac Delta-Funktion

1. Die Dirac Delta Funktion $\delta(x)$ ist eine reelle Funktion $\delta(x)$ mit den Eigenschaften

- $\delta(x) = \delta(-x)$,
- $\delta(x) = 0$ für $x \neq 0$,
- $\int dx \delta(x) = 1$.

2. Aus diesen Eigenschaften folgen die weitere Eigenschaften:

- $\int_a^b dx F(x) \delta(x) = F(0)$

für eine beliebige, stetige Funktion $F(x)$, wenn $a < 0$ und $b > 0$. Wenn nicht $a < 0 < b$, dann $\int_a^b dx F(x) \delta(x) = 0$.

- $\int_a^b dx F(x) \delta(x - x') = \begin{cases} F(x') & \text{wenn } a < x' < b, \\ \text{sonst.} \end{cases}$

- $\int_a^b dx F(x) \delta(cx - cx') = \begin{cases} \frac{F(x')}{|c|} & \text{wenn } a < x' < b, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$

Beweis: Wenn $c > 0$:

$$\begin{aligned} \int_a^b dx F(x) \delta(cx - cx') &= \frac{1}{c} \int_{ac}^{bc} dy F\left(\frac{y}{c}\right) \delta(y - cx') \\ &= \frac{1}{c} F\left(\frac{x'c}{c}\right) \quad (\text{wenn } a < x' < b) \\ &= \frac{1}{c} F(x') \quad (\text{wenn } a < x' < b) \end{aligned}$$

Wenn $c < 0$:

$$\begin{aligned}
 \int_a^b dx F(x) \delta(cx - cx') &= -\frac{1}{c} \int_{-ac}^{-bc} dy F\left(-\frac{y}{c}\right) \delta(-y - cx') \\
 &= -\frac{1}{c} \int_{-ac}^{-bc} dy F\left(\frac{-y}{c}\right) \delta(y + cx') \quad (\text{weil } \delta \text{ symmetrisch}) \\
 &= -\frac{1}{c} F\left(-\frac{x'c}{c}\right) \quad (\text{wenn } a < x' < b) \\
 &= -\frac{1}{c} F(x') \quad (\text{wenn } a < x' < b)
 \end{aligned}$$

- Es folgt direkt aus den vorherigen Eigenschaften, dass

$$\int_a^b dx F(x) \delta(g(x)) = \sum_{n: x_n \text{ Nullstelle von } g(x)} \frac{1}{|g'(x_n)|} F(x'_n).$$

Die oben genannten Eigenschaften beziehen sich alle auf Integrale. Es ist sehr wichtig, zu bedenken, dass die δ -Funktion nur eine Bedeutung in einem Integral hat. In der Mathematik werden solche Objekte "Distributionen" genannt. Mathematiker sprechen deshalb auch von der "Delta Distribution", nicht von der "Delta Funktion". Die meisten Physiker machen diesen Unterschied nicht, und betrachten, auf jeden Fall rein symbolisch, die Dirac Delta Funktion als eine normale Funktion. So werden die vier oben genannten Eigenschaften als Eigenschaften einer Funktion geschrieben:

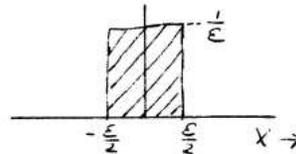
$$\begin{aligned}
 F(x) \delta(x) &= F(0) \delta(x) \\
 F(x) \delta(x - x') &= F(x') \delta(x - x') \\
 F(x) \delta(cx - cx') &= \frac{1}{|c|} F(x') \delta(x - x') \\
 F(x) \delta(g(x)) &= \sum_n \frac{1}{|g'(x'_n)|} F(x'_n) \delta(x - x'_n)
 \end{aligned}$$

(In der letzten Gleichung findet die Summe über die Nullstellen der Funktion $g(x)$ statt.) Man sollte aber immer bedenken, dass diese und ähnliche Gleichungen nur in einem Integral eine Bedeutung haben!

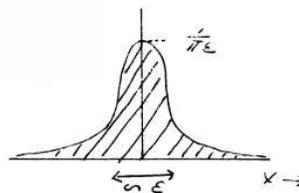
3. Eine Darstellung der δ -Funktion ist eine reguläre Funktion $\delta_\epsilon(x)$, für die der Limes $\epsilon \rightarrow 0$ die Eigenschaften der δ -Funktion hat.

Beispiele:

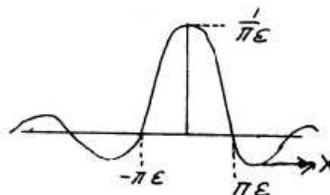
- $\delta_\epsilon(x) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon} & \text{für } |x| < \frac{\epsilon}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$



- $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{1}{x - i\epsilon^2} \right) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{1}{x + i\epsilon} \right)$



- $\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi x} \sin \frac{x}{\epsilon}$



Aus der letzten Darstellung der δ -Funktion folgt eine wichtige Gleichung:

$$\begin{aligned}
 \delta(x) &= \lim_{\epsilon \downarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \frac{x}{\epsilon}}{x} \\
 &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(xL)}{x} \\
 &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-L}^L dk \cos kx \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \cos kx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}
 \end{aligned}$$

Dies ist die Fourier-Darstellung der δ -Funktion.

4. Wir werden häufig eine δ -Funktion in 3 Dimensionen benutzen,

$$\delta(x, y, z) = \delta(x)\delta(y)\delta(z).$$

Man schreibt $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x, y, z)$. Die Fourier-Darstellung von $\delta(\mathbf{r})$ ist:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

2.2 Fourier Theorie

Eine Funktion $F(x)$ mit der Eigenschaft

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |F(x)|^2 < \infty$$

wird quadratintegrabel genannt. Die Fourier Theorie beschäftigt sich mit solchen quadrat-integrablen Funktionen.

1. Sei $F(x)$ eine quadratintegrable Funktion, dann

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk G(k) e^{ikx}, \quad \text{wobei} \quad G(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx F(x) e^{-ikx}.$$

Hier heißt $G(k)$ "Fourier-transformierte Funktion".

Beweis durch die Fourier-Darstellung der Delta Funktion:

$$\begin{aligned} F(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \delta(x' - x) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx' F(x') \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x')} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk G(k) e^{ikx}. \end{aligned}$$

2. Wichtiger Satz aus der Fourier-Theorie (Parseval): Sei $F(x)$ eine quadratintegrable Funktion und $G(k)$ die Fourier-transformierte, dann gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |F(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dk |G(k)|^2$$

Beweis: Die Fourier-tranformierte der komplex-konjugierte Funktion $F^*(x)$ ist

$$F^*(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k) e^{-ikx}.$$

Dann findet man, dass

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx F^*(x)F(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k)e^{-ikx} F(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k) \int_{-\infty}^{\infty} dx F(x)e^{-ikx} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk G^*(k)G(k). \end{aligned}$$

Eine Generalisierung des Parsevalschen Theorems beschäftigt sich mit zwei quadratintegralen Funktionen $F_1(x)$ und $F_2(x)$. In diesem Fall gilt

$$\int dx F_1^*(x)F_2(x) = \int dk G_1^*(k)G_2(k),$$

wobei $G_j(k)$ die Fourier-Transformierte von $F_j(x)$ ist,

$$G_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx F_j(x)e^{-ikx}, \quad j = 1, 2.$$

Beweis: Versuchen Sie es selbst!

3. Für quadratintegrale Funktionen $F(\mathbf{r}) = F(x, y, z)$ in drei Dimensionen gilt ähnlich, dass

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{k} G(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad G(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d\mathbf{r} F(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

4. Wenn Verwechslung ausgeschlossen ist, schreiben wir häufig $F(k)$ oder $F(\mathbf{k})$ für die Fourier-Transformierte einer Funktion $F(x)$ bzw. $F(\mathbf{r})$.
5. Ein wichtiges Beispiel einer Fourier Transformation ist die Fourier-transformierte der Gauß-Funktion

$$F(x) = \frac{1}{(\pi d^2)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{x^2}{2d^2}}.$$

Mit dem Gausschen Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ax^2 \pm ibx) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{b^2}{4a}}$$

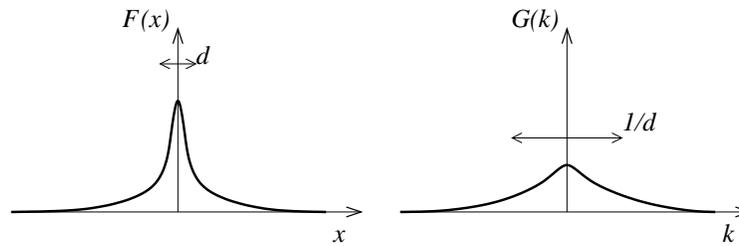
mit $a > 0$ findet man dann, dass

$$G(k) = \left(\frac{d^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}d^2 k^2}.$$

Durch Berechnung lässt sich nun schnell überprüfen, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |F(x)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dk |G(k)|^2 = 1.$$

Eine wichtige Beobachtung ist, dass für kleine d $F(x)$ eine hohe Spitze bei $x = 0$ hat. Die Fourier-Transformierte $G(k)$ hat dann ein breites Maximum bei $k = 0$. Für große d gilt genau das Umgekehrte.



3 Komplexe Vektorräume

In der Quantenmechanik werden physikalische Zustände durch Vektoren in einem unendlich dimensionalem Vektorraum beschrieben, und Observablen als hermitesche lineare Operatoren in diesem Vektorraum. In dieser Vorlesung werden die mathematischen Eigenschaften von endlich-dimensionalen Vektorräumen und linearen Operatoren in diesen Vektorräumen besprochen.

3.1 Komplexe Vektorräume

1. Die Menge der “Vektoren”

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix},$$

wobei a_1, a_2, \dots, a_N komplexe Zahlen sind, wird ein N -dimensionaler komplexer Vektorraum V genannt. Für Vektoren im Vektorraum sind die Addition,

$$\mathbf{a} + \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_1 + b_1 \\ \vdots \\ a_N + b_N \end{pmatrix},$$

und die Multiplikation mit einer komplexen Zahl λ ,

$$\lambda \mathbf{a} = \begin{pmatrix} \lambda a_1 \\ \vdots \\ \lambda a_N \end{pmatrix},$$

definiert.

2. Das Skalarprodukt von zwei Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} ist als

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i$$

definiert.

Eigenschaften des Skalarprodukts sind:

- $(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = (\mathbf{b}, \mathbf{a})^*$,
- $(\mathbf{a}, \lambda \mathbf{b}) = \lambda (\mathbf{a}, \mathbf{b})$,
- $(\mathbf{a}, \mathbf{b} + \mathbf{c}) = (\mathbf{a}, \mathbf{b}) + (\mathbf{a}, \mathbf{c})$,
- $(\mathbf{a}, \mathbf{a}) \geq 0$; $(\mathbf{a}, \mathbf{a}) = 0$ nur wenn $\mathbf{a} = 0$,

Definitionen:

- $\|\mathbf{a}\| = \sqrt{(\mathbf{a}, \mathbf{a})}$ ist der Norm des Vektors \mathbf{a} .
- Zwei Vektoren \mathbf{a}, \mathbf{b} werden orthogonal genannt, wenn $(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = 0$.
- Zwei orthogonale Vektoren \mathbf{a}, \mathbf{b} werden orthonormal genannt, wenn $\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| = 1$.
- Eine Basis $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N$ für den Vektorraum besteht aus N Vektoren, sodass jeder Vektor \mathbf{a} *in einer Weise* als lineare Kombination der Basisvektoren geschrieben werden kann,

$$\mathbf{a} = \lambda_1 \mathbf{e}_1 + \dots + \lambda_N \mathbf{e}_N.$$

- Eine Basis wird orthogonal/orthonormal genannt, wenn die Basisvektoren $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N$ orthogonal/orthonormal sind. Für eine orthonormale Basis gilt deshalb

$$(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij},$$

wobei δ_{ij} das "Kronecker" δ -Symbol ist [$\delta_{ij} = 1$ wenn $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ wenn $i \neq j$]. Für eine orthonormale Basis können die Koeffizienten λ_j mit Hilfe des Skalarproduktes bestimmt werden

$$\lambda_j = (\mathbf{e}_j, \mathbf{a}).$$

Beweis:

$$\begin{aligned} (\mathbf{e}_j, \mathbf{a}) &= (\mathbf{e}_j, \lambda_1 \mathbf{e}_1 + \dots + \lambda_N \mathbf{e}_N) \\ &= \lambda_1 (\mathbf{e}_j, \mathbf{e}_1) + \dots + \lambda_N (\mathbf{e}_j, \mathbf{e}_N) \\ &= \lambda_j. \end{aligned}$$

- Der Vektor $\hat{P}_{\mathbf{e}_j}(\mathbf{a}) = (\mathbf{e}_j, \mathbf{a})\mathbf{e}_j$ heißt die Projektion von \mathbf{a} auf den Basisvektor \mathbf{e}_j . Es gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\mathbf{a} = \sum_{j=1}^N \hat{P}_{\mathbf{e}_j}(\mathbf{a}) = \sum_{j=1}^N (\mathbf{e}_j, \mathbf{a})\mathbf{e}_j.$$

3.2 Lineare Operatoren

1. Ein linearer Operator \hat{A} ist eine Funktion, die den Vektorraum in sich selbst abbildet, sodass

$$\hat{A}(\lambda\mathbf{a} + \mu\mathbf{b}) = \lambda\hat{A}(\mathbf{a}) + \mu\hat{A}(\mathbf{b})$$

für beliebige Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} und komplexe Zahlen λ und μ . Man schreibt $\hat{A}\mathbf{a}$ anstatt $\hat{A}(\mathbf{a})$.

Eigenschaften:

- Wenn \hat{A} und \hat{B} lineare Operatoren sind, dann auch $\lambda\hat{A} + \mu\hat{B}$.
- Wenn \hat{A} und \hat{B} lineare Operatoren sind, dann auch $\hat{A}\hat{B}$ und $\hat{B}\hat{A}$. Die Operatoren $\hat{A}\hat{B}$ und $\hat{B}\hat{A}$ sind definiert durch die wiederholte Anwendung der Operatoren,

$$(\hat{A}\hat{B})\mathbf{a} = \hat{A}(\hat{B}\mathbf{a}), \quad (\hat{B}\hat{A})\mathbf{a} = \hat{B}(\hat{A}\mathbf{a}).$$

Wichtige Bemerkung: Die Operatoren $\hat{A}\hat{B}$ und $\hat{B}\hat{A}$ müssen nicht die gleichen Operatoren sein. Man nennt $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ den "Kommutator". Operatoren \hat{A}, \hat{B} mit $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ werden "vertauschbar" genannt.

Beispiele von linearen Operatoren:

- Der Nulloperator $\hat{0}$, definiert durch $\hat{0}\mathbf{a} = \mathbf{0}$ für alle \mathbf{a} ;
- Der Einheitsoperator $\hat{1}$, definiert durch $\hat{1}\mathbf{a} = \mathbf{a}$ für alle \mathbf{a} ;
- Die Projektion $\hat{P}_{\mathbf{e}}$.
- Sei $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N$ eine orthonormale Basis für den Vektorraum V . Ein linearer Operator wird dann vollständig festgelegt durch die N^2 komplexen Zahlen $A_{ij} = (\mathbf{e}_i, \hat{A}\mathbf{e}_j)$. Diese Zahlen bilden eine $N \times N$ -Matrix,

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1N} \\ \vdots & & & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \cdots & A_{NN} \end{pmatrix}.$$

Sie werden die Matrixelemente des Operators \hat{A} in der Basis $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N$ genannt. Wenn ein Vektor \mathbf{a} durch seine Komponente

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

in einer orthonormalen Basis $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N$ dargestellt wird, so ist die Wirkung des Operators \hat{A} nichts anderes als Multiplikation mit der Matrix der Matrixelemente A_{ij} .

- $\text{tr } \hat{A} = \sum_{i=1}^N A_{ii}$ wird die Spur genannt.
- Ein Operator \hat{A} mit $(\hat{A}\mathbf{a}, \hat{A}\mathbf{b}) = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ wird unitär genannt. Ein unitärer Operator bildet eine orthonormale Basis $\{\mathbf{e}'_j\}$ auf eine andere orthonormale Basis $\{\mathbf{e}_j\}$ ab, wobei $\mathbf{e}'_j = \hat{A}\mathbf{e}_j$.

2. Zu jedem Operator \hat{A} gibt es den hermitesch konjugierten Operator \hat{A}^\dagger , der von der Eigenschaft

$$(\hat{A}^\dagger \mathbf{a}, \mathbf{b}) = (\mathbf{a}, \hat{A}\mathbf{b})$$

eindeutig festgelegt wird. Es gelten folgende Eigenschaften:

- $(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}$.
Beweis: Es gilt $((\hat{A}^\dagger)^\dagger \mathbf{a}, \mathbf{b}) = (\mathbf{a}, \hat{A}^\dagger \mathbf{b}) = (\hat{A}^\dagger \mathbf{b}, \mathbf{a})^* = (\mathbf{b}, \hat{A}\mathbf{a})^* = (\hat{A}\mathbf{a}, \mathbf{b})$ für beliebige Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} .
- $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$.
- $(\lambda \hat{A} + \mu \hat{B})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger + \mu^* \hat{B}^\dagger$.
- Für die "Matrixelemente" der hermitesch konjugierten Operator gilt $(\hat{A}^\dagger)_{ij} = A_{ji}^*$.
Beweis:

$$(\hat{A}^\dagger)_{ij} = (\mathbf{e}_i, \hat{A}^\dagger \mathbf{e}_j) = (\hat{A}^\dagger \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_i)^* = (\mathbf{e}_j, \hat{A} \mathbf{e}_i)^* = A_{ji}^*.$$

- Für einen unitären Operator \hat{A} gilt $\hat{A}^\dagger \hat{A} = \hat{A} \hat{A}^\dagger = \hat{1}$.

3. Ein Operator \hat{A} heißt hermitesch, wenn $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. In diesem Fall gilt, dass $A_{ij} = A_{ji}^*$.

Beispiele: Die Operatoren $\hat{0}$ and $\hat{1}$ sind hermitesch; $\hat{P}_\mathbf{e}$ ist hermitesch.

Wichtige Eigenschaften: Wenn zwei Operatoren \hat{A}, \hat{B} hermitesch sind, dann ist die lineare Kombination $\lambda \hat{A} + \mu \hat{B}$ auch hermitesch, falls λ, μ reelle Zahlen sind. Aber das Produkt $\hat{A}\hat{B}$ ist nur hermitesch, wenn die Operatoren \hat{A} und \hat{B} vertauschbar sind.

4. Ein Vektor $\mathbf{e}_a \neq 0$ mit der Eigenschaft, dass $\hat{A}\mathbf{e}_a = a\mathbf{e}_a$, wobei a eine komplexe Zahl ist, ist ein Eigenvektor des Operators \hat{A} . Die Zahl a ist der zugehörige Eigenwert.

- Die Eigenvektoren eines linearen Operators \hat{A} zu einem bestimmten Eigenwert a bilden einen komplexen Vektorraum. Dieser Vektorraum wird mit V_a bezeichnet. Die Dimension N_a von V_a ist die Entartung des Eigenwertes a .

Beweis: Seien $\mathbf{e}_{a,1}$ und $\mathbf{e}_{a,2}$ zwei Eigenvektoren zu der gleichen Eigenwert a . Dann $\hat{A}\mathbf{e}_{a,1} = a\mathbf{e}_{a,1}$ und $\hat{A}\mathbf{e}_{a,2} = a\mathbf{e}_{a,2}$. Damit gilt auch, dass $\hat{A}(\lambda\mathbf{e}_{a,1} + \mu\mathbf{e}_{a,2}) = \lambda\hat{A}\mathbf{e}_{a,1} + \mu\hat{A}\mathbf{e}_{a,2} = a(\lambda\mathbf{e}_{a,1} + \mu\mathbf{e}_{a,2})$, so dass $\lambda\mathbf{e}_{a,1} + \mu\mathbf{e}_{a,2}$ ein Eigenvektor des linearen Operators \hat{A} zu der Eigenwert a ist.

Sei $\mathbf{e}_{a,1}, \dots, \mathbf{e}_{a,N_a}$ eine orthonormale Basis für V_a . Dann wird der Operator

$$\hat{P}_a = \hat{P}_{\mathbf{e}_{a,1}} + \dots + \hat{P}_{\mathbf{e}_{a,N_a}}$$

die Projektion auf V_a genannt. Es gilt

$$\hat{P}_a \mathbf{b} = \sum_{j=1}^{N_a} (\mathbf{e}_{a,j}, \mathbf{b}) \mathbf{e}_{a,j}.$$

- Wichtiges Theorem:
 - Alle Eigenwerte eines hermiteschen Operators \hat{A} sind reell; die Eigenvektoren zu unterschiedlichen Eigenwerten sind orthogonal.
 - Es gibt eine orthonormale Basis für den Vektorraum V aus Eigenvektoren des Operators \hat{A} .

Die zweite Behauptung ist ein wichtiges Ergebnis der linearen Algebra und wird hier nicht bewiesen. Um die erste Behauptung zu beweisen, bemerken wir, dass

$$\hat{A}\mathbf{e}_a = a\mathbf{e}_a.$$

Hieraus folgt einerseits, dass

$$(\mathbf{e}_a, \hat{A}\mathbf{e}_a) = (\mathbf{e}_a, a\mathbf{e}_a) = a\|\mathbf{e}_a\|^2.$$

Andererseits findet man, unter Benützung der Tatsache, dass \hat{A} hermitesch ist, dass auch

$$(\mathbf{e}_a, \hat{A}\mathbf{e}_a) = (\hat{A}\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_a) = (\mathbf{e}_a, \hat{A}\mathbf{e}_a)^* = a^*\|\mathbf{e}_a\|^2.$$

Daraus folgt, dass $a = a^*$. Weiterhin, wenn \mathbf{e}_a und \mathbf{e}_b Eigenvektoren zu unterschiedlichen Eigenwerten a und b sind, d.h., $\hat{A}\mathbf{e}_a = a\mathbf{e}_a$ und $\hat{A}\mathbf{e}_b = b\mathbf{e}_b$ mit $a \neq b$, dann findet man, dass einerseits

$$(\mathbf{e}_a, \hat{A}\mathbf{e}_b) = b(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b),$$

während andererseits

$$(\mathbf{e}_a, \hat{A}\mathbf{e}_b) = (\hat{A}\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b) = a(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b).$$

Hieraus folgt dann, dass $(\mathbf{e}_a, \mathbf{e}_b) = 0$.

5. Seien \hat{A} und \hat{B} zwei lineare Operatoren. Dann wird der Vektor $\mathbf{e}_{a,b}$ ein gemeinsamer Eigenvektor zu der Eigenwert-Kombination (a, b) genannt, wenn

$$\hat{A}\mathbf{e}_{a,b} = a\mathbf{e}_{a,b}, \quad \text{und} \quad \hat{B}\mathbf{e}_{a,b} = b\mathbf{e}_{a,b},$$

wobei a und b komplexe Zahlen sind. Die gemeinsamen Eigenvektoren zur Eigenwert-Kombination (a, b) bilden einen Vektorraum, $V_{a,b}$. Die Dimension $N_{a,b}$ dieses Vektorraums wird die Entartung dieser Eigenwert-Kombination genannt. Eine orthonormale Basis für $V_{a,b}$ wird dann von $N_{a,b}$ Vektoren $\mathbf{e}_{a,b,j}$, $j = 1, \dots, N_{a,b}$, gebildet.

- Seien \hat{A} und \hat{B} zwei hermitesche Operatoren. Dann gilt folgende wichtige Eigenschaft: Es gibt eine orthonormale Basis von gemeinsamen Eigenvektoren $\mathbf{e}_{a,b,j}$ für den Vektorraum V dann, und nur dann, wenn \hat{A} und \hat{B} vertauschbar sind, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Beweis: Wenn es so eine Basis $\mathbf{e}_{a,b,j}$ gibt, dann gilt

$$[\hat{A}, \hat{B}]\mathbf{e}_{a,b,j} = (ab - ba)\mathbf{e}_{a,b,j} = 0$$

für alle Basisvektoren, und, daher, für den ganzen Vektorraum V . Umgekehrt, wenn \mathbf{e}_a ein Eigenvektor des Operators \hat{A} zu der Eigenwert a ist (d.h., \mathbf{e}_a ist ein Element des Vektorraumes V_a), dann ist auch $\hat{B}\mathbf{e}_a$ ein Eigenvektor des Operators \mathbf{A} zu der gleichen Eigenwert a , da aus $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ folgt, dass

$$\hat{A}(\hat{B}\mathbf{e}_a) = \hat{B}(\hat{A}\mathbf{e}_a) = \hat{B}(a\mathbf{e}_a) = a(\hat{B}\mathbf{e}_a).$$

Deshalb kann das Eigenwert-Problem des Operators \hat{B} in jedem Vektorraum V_a der Eigenvektoren des Operators a getrennt gelöst werden. Die Basis von Eigenvektoren, die man in dieser Weise findet, besteht aus gemeinsamen Eigenvektoren der Operatoren \hat{A} und \hat{B} .

- Ein Satz vertauschbarer hermitescher Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ heißt komplett, wenn die Eigenwert-Kombinationen (a, b, c, \dots) nicht entartet sind. [In anderen Worten: $N_{abc\dots} = 1$ für jede Eigenwert-Kombination (a, b, c, \dots) .] In diesem Fall sind die gemeinsamen Eigenvektoren $\mathbf{e}_{a,b,c,\dots}$ eindeutig festgelegt, bis auf Multiplikation mit einem Phasenfaktor $e^{i\phi_{abc\dots}}$.

3.3 Dirac Notation

- Wir haben gesehen, dass die Wirkung eines linearen Operators als “Matrix Multiplikation” dargestellt werden kann. Das Gleiche gilt für den Skalarprodukt. Hierzu definiert man (rein formal) zum Vektorraum V den dualen Vektorraum \bar{V} , der die dualen Vektoren

$$\mathbf{a}^\dagger = (a_1^*, a_2^*, \dots, a_N^*)$$

enthält. Der Skalar-Produkt (\mathbf{a}, \mathbf{b}) ist dann ein gewöhnliches Matrixprodukt,

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a}^\dagger \mathbf{b}.$$

In dieser Notation gelten folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} (\lambda \mathbf{a} + \mu \mathbf{b})^\dagger &= \lambda^* \mathbf{a}^\dagger + \mu^* \mathbf{b}^\dagger, \\ (\hat{A} \mathbf{a})^\dagger &= \mathbf{a}^\dagger \hat{A}^\dagger, \\ (\mathbf{a}, \hat{A} \mathbf{b}) &= \mathbf{a}^\dagger \hat{A} \mathbf{b} \quad (\text{als Matrixmultiplikation}). \end{aligned}$$

- Dirac hat eine besonders wirtschaftliche Notation für Vektoren und Skalarprodukte eingeführt. Diese Notation wird häufig in der Quantenmechanik benützt. In der Dirac Notation schreibt man Vektoren, duale Vektoren und Skalarprodukte als

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &\rightarrow |\mathbf{a}\rangle && \text{“ket”} \\ \mathbf{a}^\dagger &\rightarrow \langle \mathbf{a}| && \text{“bra”} \\ (\mathbf{a}, \mathbf{b}) &\rightarrow \langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle && \text{“bra-ket”} \end{aligned}$$

Beispiele:

- $\hat{A} \mathbf{a} \rightarrow |\hat{A} \mathbf{a}\rangle = \hat{A} |\mathbf{a}\rangle,$
- $(\hat{A} \mathbf{a})^\dagger = \mathbf{a}^\dagger \hat{A}^\dagger \rightarrow \langle \hat{A} \mathbf{a} | = \langle \mathbf{a} | \hat{A}^\dagger,$
- $(\mathbf{a}, \hat{A} \mathbf{b}) = (\hat{A}^\dagger \mathbf{a}, \mathbf{b}) \rightarrow \langle \mathbf{a} | \hat{A} \mathbf{b} \rangle = (\langle \mathbf{a} | \hat{A} | \mathbf{b} \rangle) = \langle \hat{A}^\dagger \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle = \langle \mathbf{a} | (\hat{A} | \mathbf{b} \rangle).$

Da $(\langle \mathbf{a} | \hat{A} | \mathbf{b} \rangle) = \langle \mathbf{a} | (\hat{A} | \mathbf{b} \rangle)$ schreibt man symmetrisch

$$(\langle \mathbf{a} | \hat{A} | \mathbf{b} \rangle) = \langle \mathbf{a} | (\hat{A} | \mathbf{b} \rangle) = \langle \mathbf{a} | \hat{A} | \mathbf{b} \rangle.$$

Vorteil der Dirac-Notation ist eine wirtschaftliche Darstellung:

- Eigenvektoren \mathbf{e}_a eines Operators \hat{A} werden durch den “ket” $|a\rangle$ dargestellt. (Dies ist vor allem hilfreich, wenn der Eigenwert a nicht entartet ist!)
- Den Projektionsoperator $\hat{P}_{\mathbf{e}}$ schreibt man dann als

$$\hat{P}_{\mathbf{e}} = |\mathbf{e}\rangle\langle\mathbf{e}|.$$

Beweis: Für einen willkürlichen Vektor \mathbf{a} , gilt dass

$$\hat{P}_{\mathbf{e}}|\mathbf{a}\rangle = \langle\mathbf{e}|\mathbf{a}\rangle|\mathbf{e}\rangle.$$

- Die Orthonormalität und Vollständigkeit einer Basis $|a, j\rangle$ aus Eigenvektoren eines hermiteschen Operators \hat{A} , d.h., $\hat{A}|a, j\rangle = a|a, j\rangle$, wird dann geschrieben als

$$\begin{aligned} \langle a, j|a', j'\rangle &= \delta_{aa'}\delta_{jj'}, \\ \sum_{a,j} |a, j\rangle\langle a, j| &= \hat{1}. \end{aligned}$$

4 Hilbertraum

In der klassischen Mechanik wird ein Massenpunkt vollständig durch den Ort \mathbf{r} und den Impuls \mathbf{p} beschrieben. In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Massenpunktes durch einen Vektor $|\psi\rangle$ in einem unendlich-dimensionalen komplexen Vektorraum \mathcal{H} beschrieben. Dieser Vektorraum wird Hilbertraum genannt, und die Vektoren $|\psi\rangle$ können als Funktionen $\psi(\mathbf{r})$ dargestellt werden. Messbare Größen (Observablen) in der Quantenmechanik sind hermitesche Operatoren im Vektorraum \mathcal{H} und die Eigenwerte dieser Operatoren sind die möglichen Ergebnisse einer Messung der Observable.

Da der Hilbertraum, lineare Operatoren auf dem Hilbertraum, und deren Eigenwerte eine so bedeutende Rolle in der Quantenmechanik spielen, werden wir nun zuerst die mathematischen Eigenschaften dieses Vektorraums besprechen. Eine ausführliche Beschreibung der Postulate der Quantenmechanik folgt in der nächsten Vorlesung.

4.1 Quadratintegrale Funktionen in einer Dimension

Der Hilbertraum $\mathcal{H} = \{ \text{Funktionen } F(x) \text{ auf } \mathbb{R} \text{ mit } \int_{-\infty}^{\infty} dx |F(x)|^2 < \infty \}$ ist der komplexe Vektorraum der "quadratintegrale Funktionen" in einer Dimension. Auf \mathcal{H} sind, wie für jeden Vektorraum, ein Skalarprodukt, Basis, lineare Operatoren, Eigenwerte, usw. definiert.

1. Die Definitionen des Skalarprodukts und der Norm sind die Verallgemeinerungen des Skalarprodukts und der Norm in einem endlich-dimensionalen Vektorraum,

$$(F, G) = \int_{-\infty}^{\infty} dx F^*(x)G(x), \quad \|F\| = \sqrt{(F, F)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx |F(x)|^2.$$

2. Es gibt keine endlich-dimensionale Basis für \mathcal{H} . Stattdessen gibt es drei Sorten unendlich-dimensionaler Basen:

(a) Eine diskrete Basis $\{E_n\}$ wobei n eine ganze Zahl ist. Eine diskrete Basis kann orthonormal gewählt werden. In diesem Fall gilt:

- Normierung: $(E_n, E_{n'}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx E_n^* E_{n'}(x) = \delta_{nn'}$
- Vollständigkeit: $F(x) = \sum_k (E_n, F) E_n(x)$ für beliebige Funktionen $F(x)$ in \mathcal{H} .

- (b) Eine kontinuierliche Basis $\{E_n\}$, wobei $n \in \mathbb{R}$ eine kontinuierliche Variable ist. In diesem Fall findet man, dass die Basisfunktionen E_n kein Teil des Hilbertraums sind, da sie nicht quadratintegrabel sind. Deshalb ist eine kontinuierliche Basis streng gesehen keine Basis vom Vektorraum \mathcal{H} . Aber es ist in vielen Anwendungen sehr hilfreich, eine kontinuierliche Basis zu verwenden.

Eine kontinuierliche Basis kann nicht orthonormal gewählt werden. Stattdessen gibt es eine "Delta-Funktion Normierung", wobei

$$(E_n, E_{n'}) = \int_{-\infty}^{\infty} dx E_n^* E_{n'}(x) = \delta(n - n').$$

Für eine Delta-Funktion normierte Basis lautet die Vollständigkeitsrelation:

$$F(x) = \int dk (E_n, F) E_n(x).$$

- (c) Eine gemischte Basis $\{E_n\}$ mit n teils diskret, teils kontinuierlich. In diesem Fall sind die Basisfunktionen E_n im Hilbertraum \mathcal{H} in dem Bereich, wo n diskret ist, und ausserhalb des Hilbertraums wenn n kontinuierlich ist. Mit der Notation

$$\mathbb{S}_n = \begin{cases} \sum_n & \text{wenn } n \text{ diskret} \\ \int dn & \text{wenn } n \text{ kontinuierlich} \end{cases}$$

und

$$\mathbb{D}_{nn'} = \begin{cases} \delta_{n,n'} & \text{wenn } n, n' \text{ diskret} \\ \delta(n - n') & \text{wenn } n, n' \text{ kontinuierlich} \end{cases}$$

können die Normierung und Vollständigkeitsrelationen beider Bereiche in einer Gleichung dargestellt werden,

$$(E_n, E_{n'}) = \mathbb{D}_{nn'}, \quad F(x) = \mathbb{S}_n (E_n, F) E_n(x).$$

Beispiele einer kontinuierlichen Basis für \mathcal{H} :

- Die Funktionen $E_{x'}(x) = \delta(x - x')$. Die Delta-Funktion-Normierung dieser Basis und die Vollständigkeit folgen direkt aus den Eigenschaften der Dirac Delta Funktion,

$$\begin{aligned} (E_{x'}, E_{x''}) &= \int dx \delta(x - x') \delta(x - x'') \\ &= \delta(x' - x'') \\ F(x) &= \int dx' F(x') \delta(x - x') \\ &= \int dx' (E_{x'}, F) E_{x'}(x) \end{aligned}$$

für beliebige Funktionen $F(x)$.

- Die Funktionen $E_k(x) = (1/\sqrt{2\pi})e^{ikx}$. Die Delta-Funktion-Normierung dieser Basis ergibt sich aus der Fourier Darstellung der Dirac Delta Funktion

$$\begin{aligned}(E_k, E_{k'}) &= \int dx \frac{1}{2\pi} e^{-i(k-k')x} \\ &= \delta(k - k')\end{aligned}$$

während die Vollständigkeit aus der Fourier-Analyse folgt,

$$F(x) = \int dk G(k) E_k(x),$$

wobei

$$\begin{aligned}G(k) &= (E_k, F) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} F(x).\end{aligned}$$

3. Die wichtigsten Beispiele linearer Operatoren auf \mathcal{H} sind:

- Der “Nulloperator” $\hat{0}$, definiert durch

$$\hat{0}F(x) = 0$$

für beliebige quadratintegrale Funktionen $F(x)$.

- Der “Einheitsoperator” $\hat{1}$, definiert durch

$$\hat{1}F(x) = F(x)$$

für beliebige quadratintegrale Funktionen $F(x)$.

- Der Operator \hat{x} , definiert durch

$$\hat{x}F(x) = xF(x)$$

- Der Operator \hat{k} , definiert durch

$$\hat{k}F(x) = -i \frac{dF}{dx}$$

4. Genau wie bei endlich dimensionalen Vektorräumen sind Linearkombinationen und Produkte linearer Operatoren wieder lineare Operatoren. Operatoren müssen nicht vertauschbar sein!

Beispiele:

- Die Operatoren $\hat{0}$ und $\hat{1}$ sind vertauschbar,

$$\begin{aligned}\hat{0}\hat{1} &= \hat{1}\hat{0} \\ &= \hat{0},\end{aligned}$$

so dass $[\hat{0}, \hat{1}] = \hat{0}$.

- Die Operatoren \hat{x} und \hat{k} sind nicht vertauschbar: Einerseits gilt

$$\hat{x}\hat{k}F(x) = -ix\frac{dF(x)}{dx},$$

während andererseits

$$\begin{aligned}\hat{k}\hat{x}F(x) &= -i\frac{d}{dx}xF(x) \\ &= -ix\frac{dF(x)}{dx} - iF(x).\end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass

$$[\hat{x}, \hat{k}] = i\hat{1}$$

5. Wie in endlich dimensionalen Vektorräume wird der hermitesch konjugierte Operator \hat{A}^\dagger durch $(\hat{A}^\dagger F, G) = (F, \hat{A}G)$, mit beliebigen Funktionen F und G , festgelegt. Ein linearer Operator \hat{A} ist hermitesch, wenn $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$.

Beispiele: $\hat{0}$, $\hat{1}$, \hat{x} und \hat{k} sind hermitesch. Letzteres ergibt sich aus der partiellen Integration,

$$\begin{aligned}(F, \hat{k}G) &= \int dx F^*(x)(-i)\frac{dG(x)}{dx} \\ &= i \int dx \frac{dF^*(x)}{dx}G(x) \\ &= \int dx (\hat{k}F(x))^*G(x) \\ &= (\hat{k}F, G).\end{aligned}$$

6. Eine Funktion $F_a(x)$ mit der Eigenschaft $\hat{A}F_a = aF_a$, wobei a eine komplexe Zahl ist, wird eine Eigenfunktion des Operators \hat{A} genannt. Die komplexe Zahl a ist der zugehörige Eigenwert. Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell. Die Menge aller Eigenwerte eines Operators wird das "Spektrum" genannt. Spektra hermitescher Operatoren können diskret sein, oder kontinuierlich, oder gemischt. In dem letzten Fall gibt es diskrete und kontinuierliche Bereiche im Spektrum.

Für einen diskreten Eigenwert gilt, dass die Eigenfunktion F_a quadratintegabel ist. Für einen kontinuierlichen Eigenwert gilt, dass die Eigenfunktion F_a nicht quadratintegabel ist. In diesem Fall können die Eigenfunktionen aber Delta-Funktion normiert werden.

Für jeden hermiteschen Operator \hat{A} gibt es eine Basis für \mathcal{H} aus Eigenfunktionen des Operators \hat{A} . Diese Basisfunktionen sind orthonormal wenn das Spektrum diskret ist, und Delta Funktion normiert wenn das Spektrum kontinuierlich ist.

Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators \hat{A} zum Eigenwert a bilden einen Vektorraum, \mathcal{H}_a . Die Dimension dieses Vektorraumes wird die Entartung des Eigenwertes genannt. Eine Basis für \mathcal{H}_a wird dann mit $\{E_{a\lambda}\}$ bezeichnet, wobei λ ein weiterer Index ist. Die Entartung kann im Prinzip auch unendlich sein. Der Parameter λ kann diskret sein oder kontinuierlich.

Normierung der Eigenzustände: $(E_{a\lambda}, E_{a'\lambda'}) = \mathbb{D}_{aa'}\mathbb{D}_{\lambda\lambda'}$. Dies bedeutet:

$(E_{a\lambda}, E_{a'\lambda'})$	a diskret	a kont.
λ diskret	$\delta_{aa'}\delta_{\lambda\lambda'}$	$\delta(a - a')\delta_{\lambda\lambda'}$
λ kont.	$\delta_{aa'}\delta(\lambda - \lambda')$	$\delta(a - a')\delta(\lambda - \lambda')$

Der Operator \hat{P}_a ist die Projektion auf \mathcal{H}_a ,

$$\hat{P}_a F(x) = \mathbb{S}_\lambda(E_{a\lambda}, F)E_{a\lambda}(x).$$

Beispiele:

- Die Eigenwertgleichung für den Operator \hat{x} (mit dem Eigenwert x') lautet

$$\hat{x}E_{x'}(x) = xE_{x'}(x) = x'E_{x'}(x).$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung wird durch die Dirac Delta Funktionen gegeben,

$$E_{x'}(x) = \delta(x - x').$$

Da alle reellen Zahlen x' als Eigenwert des Operators \hat{x} auftreten, ist das Spektrum des Operators \hat{x} die Menge \mathbb{R} der reellen Zahlen. Die Eigenfunktionen haben eine Delta-Funktion-Normierung und bilden eine Basis für \mathcal{H} .

- Die Eigenwertgleichung für den Operator \hat{k} (mit dem Eigenwert k) lautet

$$\hat{k}E_k(x) = -i\frac{dE_k(x)}{dx} = kE_k(x).$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung ist:

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

Das Spektrum des Operators \hat{k} ist damit \mathbb{R} . Die Eigenfunktionen $E_k(x)$ haben eine Delta-Funktion-Normierung und bilden eine Basis für \mathcal{H} .

- Nun folgt ein Beispiel eines Operators mit einem diskreten Spektrum: Das Spektrum des Operators

$$\hat{n} = \frac{1}{2}(\hat{x} - i\hat{k})(\hat{x} + i\hat{k})$$

besteht aus den natürlichen Zahlen $n = 0, 1, 2, \dots$, und die Eigenwerte sind nicht entartet. Die Eigenfunktionen sind

$$E_n(x) = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-\frac{1}{2}x^2}.$$

Diese Funktionen bilden eine diskrete (aber unendlich-dimensionale) orthonormale Basis für \mathcal{H} . Die Lösung der Eigenwertgleichung für den Operator \hat{n} folgt später in dieser Vorlesung.

7. Seien \hat{A}, \hat{B} hermitesche Operatoren auf \mathcal{H} . Eine Eigenfunktion $E_{a,b}(x)$ wird eine gemeinsame Eigenfunktion zur Eigenwert-Kombination (a, b) genannt, wenn $\hat{A}E_{a,b}(x) = aE_{a,b}(x)$ und $\hat{B}E_{a,b}(x) = bE_{a,b}(x)$. Genau wie bei endlich-dimensionalen Vektorräumen gilt, dass es eine Basis von solchen gemeinsamen Eigenfunktionen $E_{a,b}(x)$ gibt, dann und nur dann wenn die Operatoren \hat{A} und \hat{B} vertauschbar sind. Ein Satz hermitescher Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ ist komplett, wenn das Spektrum der Eigenwert-Kombinationen (a, b, c, \dots) nicht entartet ist. In diesem Fall gibt es nur *eine* Basis von gemeinsamen Eigenfunktionen (bis auf Multiplikation mit einer komplexen Zahl).

4.2 Quadratintegrale Funktionen in drei Dimensionen

Der komplexe Vektorraum der quadratintegralen Funktionen $F(\mathbf{r})$ auf \mathbf{R}^3 wird mit \mathcal{H} bezeichnet und auch Hilbertraum genannt. Das Skalarprodukt auf \mathcal{H} ist als

$$(F, G) = \int d\mathbf{r} F^*(\mathbf{r})G(\mathbf{r})$$

definiert.

Die wichtigsten Operatoren sind

$$\hat{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \hat{k}_x \\ \hat{k}_y \\ \hat{k}_z \end{pmatrix}$$

wobei

$$\hat{x}F(\mathbf{r}) = xF(\mathbf{r}), \quad \hat{k}_x F(\mathbf{r}) = -i \frac{\partial F(\mathbf{r})}{\partial x}, \quad \text{usw.}$$

Nicht alle Komponenten der Operatoren $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{k}}$ sind vertauschbar,

$$[\hat{x}, \hat{k}_x] = i\hat{1}, \quad [\hat{x}, \hat{k}_y] = [\hat{x}, \hat{k}_z] = 0, \quad \text{usw.}$$

Beispiele kompletter Sätze von Operatoren in drei Dimensionen sind:

- $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$; Basis $E_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.
- $\hat{k}_x, \hat{k}_y, \hat{k}_z$; Basis $E_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$.

4.3 Dirac Notation

Eine Funktion $F(\mathbf{r})$ wird mit dem “ket” $|F\rangle$ angedeutet. Informell ist $|F\rangle$ als einen ∞ -dimensionalen Spaltenvektor zu betrachten,

$$|F\rangle \text{ “=” } \begin{pmatrix} F(\mathbf{r}_1) \\ F(\mathbf{r}_2) \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Es gibt auch den “dualen” Hilbertraum mit “bra” Elementen $\langle F|$, die man informell als ein ∞ -dimensionaler Zeilenvektor betrachten kann,

$$\langle F| \text{ “=” } (F(\mathbf{r}_1)^*, F(\mathbf{r}_2)^*, \dots).$$

Wie bei endlich-dimensionalen Vektorräumen schreibt man $|\hat{A}F\rangle = \hat{A}|F\rangle$ und $\langle \hat{A}F| = \langle F|\hat{A}^\dagger$. Das Skalarprodukt (F, G) wird dann als $\langle F|G\rangle$ geschrieben. Damit gilt dann auch, dass

$$\langle F|\hat{A}G\rangle = \langle F|\hat{A}|G\rangle = \langle \hat{A}^\dagger F|G\rangle.$$

Die Dirac-Notation erlaubt eine sehr wirtschaftliche Darstellung von wichtigen Elementen der Theorie:

- Eigenvektoren/Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators \hat{A} zum Eigenwert a werden als $|a\lambda\rangle$ geschrieben, wobei der Parameter λ eine Basis für den Hilbertraum \mathcal{H}_a parametrisiert. Die Normierungs- und Vollständigkeitsrelationen sind dann

$$\langle a'\lambda'|a\lambda\rangle = \mathbb{D}_{aa'}\mathbb{D}_{\lambda\lambda'}, \quad \mathbb{S}_{a,\lambda}|a\lambda\rangle\langle a\lambda| = \hat{1}.$$

Um die letzte Gleichung zu begründen entwickelt man eine beliebige Funktion F nach Eigenfunktionen $E_{a\lambda}(x)$ des Operators \hat{A} ,

$$F(x) = \mathbb{S}_{a,\lambda}(E_{a\lambda}, F)E_{a\lambda}(x).$$

In der Dirac Notation sieht diese Gleichung so aus:

$$|F\rangle = \mathbb{S}_{a\lambda}|a\lambda\rangle\langle a\lambda|F\rangle.$$

Da dies für beliebige kets $|F\rangle$ gilt, findet man so die Operator-Gleichung

$$\mathbb{S}_{a,\lambda}|a\lambda\rangle\langle a\lambda| = \hat{1}.$$

Beispiele: Die “Ortsbasis” (mit den Eigenfunktionen $E_{\mathbf{r}'}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$) als Basisfunktionen wird in der Dirac Notation als $|\mathbf{r}'\rangle$ angedeutet. Die “Fourierbasis” wird in der Dirac Notation mit den kets $|\mathbf{k}\rangle$ angedeutet. Die Vollständigkeit dieser Basis wird dann durch die Gleichungen

$$\int d\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| = \int d\mathbf{k}|\mathbf{k}\rangle\langle\mathbf{k}| = \hat{1}$$

gegeben.

- Die Projektion auf den Vektorraum \mathcal{H}_a der Eigenfunktionen zum Eigenwert a ist, in der Dirac Notation,

$$\hat{P}_a = \mathbb{S}_{\lambda}|a\lambda\rangle\langle a\lambda|.$$

Dies ergibt sich aus der Gleichung

$$\hat{P}_a F(x) = \mathbb{S}_{\lambda}(E_{a\lambda}, F)E_{a\lambda}(x),$$

woraus folgt, dass

$$\hat{P}_a|F\rangle = \mathbb{S}_{\lambda}|a\lambda\rangle\langle a\lambda|F\rangle,$$

für beliebige $|F\rangle$.

- Seien $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ ein kompletter Satz hermitescher Operatoren, dann

$$\begin{aligned} \langle a'b'c' \dots | abc \dots \rangle &= \mathbb{D}_{aa'}\mathbb{D}_{bb'}\mathbb{D}_{cc'} \dots \quad \text{usw.} \\ \mathbb{S}_{a,b,c,\dots} | abc \dots \rangle \langle abc \dots | &= \hat{1}. \end{aligned}$$

4.4 Darstellung

Im vorherigen Abschnitt wurden die "kets" $|F\rangle$ im Hilbertraum durch die Funktion $F(\mathbf{r})$ definiert. Ebenso kann man den ket $|F\rangle$ durch die Fourier-Transformierte $F(\mathbf{k})$ darstellen. Diese beiden Darstellungen sind völlig äquivalent.

Die "Ortsdarstellung" durch die Funktion $F(\mathbf{r})$ und die "Fourierdarstellung" durch die Funktion $F(\mathbf{k})$ sind nicht die einzigen möglichen Darstellungen des kets $|F\rangle$. Im allgemeinen bietet jeder komplette Satz von Operatoren eine mögliche Darstellung. Diese Darstellung wird so konstruiert: Seien $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ ein kompletter Satz Operatoren (mit nicht-entarteten Eigenwerten a, b, c, \dots). Dann wird das Element $|F\rangle$ im Hilbertraum vollständig durch die Funktion $F(a, b, c, \dots) = \langle a, b, c, \dots | F \rangle$ dargestellt.

Die Darstellungen $F(\mathbf{r})$ und $F(\mathbf{k})$ passen in dieses allgemeine Muster:

1. Ortsdarstellung: $F(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | F \rangle$. [Dies folgt aus $\langle \mathbf{r} | F \rangle = \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') F(\mathbf{r}') = F(\mathbf{r})$.]
2. Fourier-Darstellung: $F(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | F \rangle$. [$F(\mathbf{k})$ ist die Fourier-Transformierte von $F(\mathbf{r})$, da $\langle \mathbf{k} | F \rangle = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} F(\mathbf{r}')$.]

Ein Beispiel einer alternativen Darstellung in einer Dimension ist die " n -Darstellung", in der der ket $|F\rangle$ durch die diskrete Reihe $F(n) = \langle n | F \rangle = \int dx E_n^*(x) F(x)$ dargestellt wird.

Das Skalar-Produkt kann in jeder Darstellung berechnet werden. Im Allgemeinen gilt, dass wenn der ket $|F\rangle$ durch $F(a, b, c, \dots) = \langle a, b, c, \dots | F \rangle$ und der ket $|G\rangle$ durch $G(a, b, c, \dots) = \langle a, b, c, \dots | G \rangle$ dargestellt werden, dann

$$\langle F | G \rangle = \mathbb{S}_{a,b,c,\dots} F^*(a, b, c, \dots) G(a, b, c, \dots).$$

Beweis: Dies ergibt sich direkt aus der Vollständigkeitsrelation $\mathbb{S}_{a,b,c,\dots} |abc\dots\rangle \langle abc\dots| = \hat{1}$, denn

$$\begin{aligned} \langle F | G \rangle &= \mathbb{S}_{a,b,c,\dots} \langle F | abc\dots \rangle \langle abc\dots | G \rangle \\ &= \mathbb{S}_{a,b,c,\dots} F^*(a, b, c, \dots) G(a, b, c, \dots). \end{aligned}$$

Bemerkung: Parsevalsches Theorem

$$\int d\mathbf{r} F^*(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} F^*(\mathbf{k}) G(\mathbf{k})$$

ist nichts anderes als die Beobachtung, dass das Skalarprodukt $\langle F | G \rangle$ sowohl in der Ortsdarstellung als auch in der Fourierdarstellung ausgerechnet werden kann!

5 Postulate der Quantenmechanik

5.1 Zustand

Postulat: Ein Zustand wird durch einen ket $|\psi\rangle$ im Hilbertraum beschrieben. (Hilbertraum: Komplexer Vektorraum der quadratintegrablen Funktionen in drei Dimensionen.)

Ein Ket $|\psi\rangle$ wird durch die "Wellenfunktion" $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ dargestellt. Kets $|\psi\rangle$ und $\lambda|\psi\rangle$ mit $\lambda \in \mathbb{C}$ beschreiben den gleichen Zustand.

5.2 Observable

Postulat: Eine messbare physikalische Größe (Observable) A wird durch einen hermiteschen Operator \hat{A} beschrieben. In der klassischen Mechanik ist A eine Funktion des Impulses \mathbf{p} und des Ortes \mathbf{r} . Der Observablen $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ in der klassischen Theorie wird dann der Operator $\hat{A} = A(\hbar \hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}})$ zugeordnet.

Bemerkung: Diese Zuordnung ist nicht immer eindeutig, da die klassischen Variablen \mathbf{r} und \mathbf{p} vertauschbar sind, während die Operatoren $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hbar \hat{\mathbf{k}}$ nicht vertauschbar sind. Daher ist es z.B. nicht eindeutig, welcher Operator dem Produkt $x p_x = p_x x$ zugeordnet werden muss, da $\hat{x}(\hbar \hat{k}_x) \neq (\hbar \hat{k}_x)\hat{x}$. Dieses Problem wird bei den Beispielen die wir in dieser Vorlesung besprechen jedoch nicht auftreten. In den Fällen, dass der Operator \hat{A} nicht eindeutig ist, lässt sich \hat{A} manchmal dadurch bestimmen, dass nur hermitesche Operatoren physikalische Observablen darstellen. In dem genannten Beispiel ist $(\hbar/2)(\hat{k}_x \hat{x} + \hat{x} \hat{k}_x)$ der einzig mögliche zugehörige hermitesche Operator.

Beispiele:

- Ort: Die Observable \mathbf{r} wird durch den Operator $\hat{\mathbf{r}}$ dargestellt. ($\hat{\mathbf{r}}$: Multiplikation der Funktion $\psi(\mathbf{r})$ mit \mathbf{r} .)
- Impuls: Die Observable \mathbf{p} wird durch den Operator $\hat{\mathbf{p}} = \hbar \hat{\mathbf{k}} = -i\hbar \nabla$ dargestellt.
- Drehimpuls: Die Observable $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ wird durch den Operator $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ dargestellt. Dies bedeutet

$$\hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \text{ usw.}$$

- Die Energie- oder Hamiltonfunktion $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = p^2/2m + V(\mathbf{r})$ wird durch den Operator

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\hat{\mathbf{r}}) \end{aligned}$$

dargestellt, wobei $V(\hat{\mathbf{r}})$ der Operator ist, der sich aus der Funktion $V(\mathbf{r})$ durch die Substitution $\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}}$ ergibt.

5.3 Wahrscheinlichkeit eines Messergebnisses

1. *Postulat*: Mögliche Ergebnisse einer Messung von A : Spektrum von \hat{A} .

Beispiele:

- $\hat{\mathbf{r}}$: Spektrum ist \mathbb{R}^3
- $\hat{\mathbf{p}}$: Spektrum ist \mathbb{R}^3
- \hat{l}_z : Spektrum ist $m\hbar$ mit m ganzzahlig.

Beweis: In Kugelkoordinaten $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$ findet man, dass

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial x}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial z} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y}.$$

Hieraus, und aus

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

folgt, dass

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Die Eigenwertgleichung fuer den Operator \hat{l}_z in Kugelkoordinaten lautet dann

$$\hat{l}_z \psi_\lambda(r, \theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial \psi_\lambda(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} = \lambda \psi_\lambda(r, \theta, \phi),$$

wobei λ der Eigenwert ist. Die allgemeine Lösung der Eigenwertgleichung wird durch Funktionen der Form

$$\psi_\lambda(r, \theta, \phi) = \tilde{\psi}_\lambda(r, \theta) \frac{e^{i\lambda\phi/\hbar}}{\sqrt{2\pi}}$$

gegeben, wobei $\tilde{\psi}_\lambda(r, \theta)$ eine beliebige quadratintegrale und normierte Funktion der Variablen r und θ ist. Weil die Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) und $(r, \theta, \phi + 2\pi)$ den gleichen Ort darstellen, muss die Funktion $\psi_\lambda(r, \theta, \phi)$ die Bedingung

$$\psi_\lambda(r, \theta, \phi) = \psi_\lambda(r, \theta, \phi + 2\pi)$$

erfüllen. Hieraus folgt, dass $e^{i2\pi\lambda/\hbar} = 1$, so dass

$$\lambda = m\hbar,$$

mit m ganzzahlig.

2. *Postulat:* In der Quantenmechanik ist das Ergebnis einer Messung stochastisch. Das heisst, dass man das Ergebnis einer Messung nicht mit Sicherheit voraussagen kann. Die Theorie beschreibt nur die Wahrscheinlichkeit eines möglichen Messergebnisses. Es wird postuliert dass die Wahrscheinlichkeit $P(a)$, dass eine Messung der Observable A den Wert a gibt (falls a im diskreten Teil des Spektrums des Operators \hat{A} liegt) bzw. die Wahrscheinlichkeit $p(a)da$, dass eine Messung der Observable A einen Wert im Intervall $[a, a + da]$ gibt (wenn a im kontinuierlichen Teil des Spektrums liegt) durch

$$\left. \begin{array}{l} P(a) \\ p(a) \end{array} \right\} = \frac{\langle \psi | \hat{P}_a | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ = \frac{\sum_{\lambda} |\langle \psi | a \lambda \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

gegeben wird, wobei \hat{P}_a die Projektion auf den Vektorraum \mathcal{H}_a der Eigenkets zu dem Eigenwert a ist.

In den meisten Anwendungen werden wir den Zustand $|\psi\rangle$ so wählen, dass $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. (Der Zustand $|\psi\rangle$ ist “normiert”.) In diesem Fall gilt dann

$$\left. \begin{array}{l} P(a) \\ p(a) \end{array} \right\} = \langle \psi | \hat{P}_a | \psi \rangle \\ = \sum_{\lambda} |\langle \psi | a \lambda \rangle|^2.$$

Wichtiges Beispiel: Die Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathbf{r})$ ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zu finden ist

$$p(\mathbf{r}) = \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2}{\int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2}.$$

Dies ergibt die “Statistische Interpretation der Quantenmechanik” und insbesondere der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$: $\psi(\mathbf{r})$ ist eine “Wahrscheinlichkeitsamplitude”. Das Quadrat $|\psi(\mathbf{r})|^2$ ist damit eine Wahrscheinlichkeitsdichte.

Erweiterungen:

- Erwartungswert:

$$\bar{a} = \left\{ \begin{array}{l} \int da p(a) a \\ \sum_a P(a) a \end{array} \right\} = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Beweis: Aus

$$|\psi\rangle = \sum_{a,\lambda} |a\lambda\rangle \langle a\lambda | \psi \rangle$$

folgt, dass

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi\rangle &= \sum_{a,\lambda} \hat{A}|a\lambda\rangle \langle a\lambda|\psi\rangle \\ &= \sum_{a,\lambda} a|a\lambda\rangle \langle a\lambda|\psi\rangle.\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich, dass

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle &= \sum_{a,\lambda} a \langle\psi|a\lambda\rangle \langle a\lambda|\psi\rangle \\ &= \sum_{a,\lambda} a |\langle\psi|a\lambda\rangle|^2.\end{aligned}$$

- Abweichung oder Streuung:

$$(\Delta a)^2 = \overline{(a - \bar{a})^2} = \overline{a^2} - (\bar{a})^2.$$

- Das Ergebnis einer Messung der Observablen A ist deterministisch (“scharf”, ohne Streuung) nur wenn $|\psi\rangle$ ein Eigenket des Operators \hat{A} ist. \Rightarrow Nur bei diskreten Spektren kann eine Messung vollkommen genau sein. (Eigenfunktionen bei kontinuierlichen Spektren sind nicht quadratintegrabel!)

Beispiel: Es gibt Zustände mit l_z scharf, aber nicht mit \mathbf{p} oder \mathbf{r} scharf. (Aber es gibt Zustände mit Δp oder Δx beliebig klein.)

\Rightarrow Wenn zwei Observable A, B nicht vertauschbar sind, können A, B nicht gleichzeitig scharf sein, denn es gibt keine gemeinsamen Eigenfunktionen, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. Diese Beobachtung wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation präzisiert:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |[A, B]|.$$

Diese Relation wird hier nicht bewiesen.

Beispiel: $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$.

Wenn Operatoren \hat{A} und \hat{B} vertauschbar sind (d.h. $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), dann nennt man die Observablen A und B kommensurabel. Wenn $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ nennt man A und B inkommensurabel.

5.4 Irreversibilität einer Messung

Postulat: Eine Messung führt zu einer irreversiblen Änderung des Zustandes $|\psi\rangle$,

$$|\psi\rangle \rightarrow \hat{P}_a|\psi\rangle,$$

Wenn man mit normierten Zuständen arbeitet, muss man ggf. den Zustand $\hat{P}_a|\psi\rangle$ neu normieren. Diese Änderung des Quantenmechanischen Zustandes durch eine Messung wird "Kollaps der Wellenfunktion" genannt.

5.5 Schrödinger-Gleichung

Postulat: Die "Bewegungsgleichung" des Zustandes $|\psi\rangle$ wird durch die Schrödinger-Gleichung gegeben. Diese lautet

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

wobei \hat{H} der Hamilton Operator ist.

In der Dirac-Notation sieht die Schrödinger-Gleichung so aus:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle &= \hat{H} |\psi\rangle \quad (\text{ket}), \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\psi| &= \langle\psi| \hat{H} \quad (\text{bra}). \end{aligned}$$

Beispiel: Für ein Teilchen im Potentialfeld gilt $\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}})$, so dass

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

Erweiterungen:

1. Skalarprodukte sind zeitunabhängig: $\frac{d}{dt} \langle\psi_1|\psi_2\rangle = 0$

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\psi_1|\psi_2\rangle &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle\psi_1| \right) |\psi_2\rangle + \langle\psi_1| \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_2\rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\langle\psi_1 \hat{H} | \right) |\psi_2\rangle - \frac{i}{\hbar} \langle\psi_1| \left(\hat{H} |\psi_2\rangle \right) \\ &= 0. \end{aligned}$$

2. Formale Lösung der Schrödinger-Gleichung $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle$, wobei \hat{U} ein durch die Schrödinger-Gleichung bestimmter Operator ist, der Evolutionoperator genannt wird. Der Evolutionoperator \hat{U} ist unitär, weil Skalarprodukte zeitunabhängig sind. Wenn \hat{H} zeitunabhängig ist, gilt

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

Beweis: Wir setzen $t_0 = 0$ und beweisen, dass $|\psi(t)\rangle = U(t, 0)|\psi(0)\rangle$ mit $U(t, 0) = e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}$ und beliebigem $|\psi(0)\rangle$ der Schrödinger-Gleichung genügt.

Der Exponent eines Operators wird als

$$e^{-(i/\hbar)\hat{H}t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-it/\hbar)^n \hat{H}^n$$

berechnet. Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} U(t, 0) &= i\hbar \frac{d}{dt} e^{-(i/\hbar)\hat{H}t} \\ &= i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-it/\hbar)^n \hat{H}^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{n!} (-it/\hbar)^{n-1} \hat{H}^n. \end{aligned}$$

Nun bemerken wir, dass der Term mit $n = 0$ nicht zur Summe beiträgt. Deshalb kann die Summation bei $n = 1$ beginnen:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} U(t, 0) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n!} (-it/\hbar)^{n-1} \hat{H}^n \\ &= \hat{H} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} (-it/\hbar)^{n-1} \hat{H}^{n-1} \\ &= \hat{H} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{1}{n'!} (-it/\hbar)^{n'} \hat{H}^{n'} \\ &= \hat{H} e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}. \end{aligned}$$

Einsetzen von $|\psi(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}|\psi(0)\rangle$ in die Schrödinger-Gleichung gibt dann

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle &= i\hbar \frac{d}{dt}e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}|\psi(0)\rangle \\ &= \hat{H}e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}|\psi(0)\rangle \\ &= \hat{H}|\psi(t)\rangle. \end{aligned}$$

3. Für die Zeitabhängigkeit eines Erwartungswertes findet man:

$$\frac{d}{dt}\bar{a} = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|[\hat{H}, \hat{A}]|\psi\rangle.$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\bar{a} &= \frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\right)\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}\left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\right) \\ &= \frac{i}{\hbar}\langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle. \end{aligned}$$

4. Eine Observable \hat{A} wird erhalten genannt, wenn $P(a)$ zeitunabhängig ist für beliebige Zustände $|\psi\rangle$. Eine Observable A ist erhalten dann, und nur dann, wenn

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

Beweis: $P(a)$ zeitunabhängig für alle $|\psi\rangle \Rightarrow$ der Erwartungswert \bar{a} ist zeitunabhängig für alle $|\psi\rangle \Rightarrow \langle\psi|[\hat{H}, \hat{A}]|\psi\rangle = 0$ für alle $|\psi\rangle \Rightarrow [\hat{H}, \hat{A}] = 0$.

Umgekehrt, wenn $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, dann auch $[\hat{H}, \hat{A}^n] = 0$ für beliebige n . Dann $\frac{d}{dt}\bar{a}^n = 0$ für alle n . Da die Momente \bar{a}^n die Wahrscheinlichkeitsverteilung festlegen, folgt, dass $P(a)$ zeitunabhängig ist.

5. Ein Zustand $|\psi\rangle$ heißt stationär, wenn die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer beliebigen Observablen A in diesem Zustand zeitunabhängig ist. Da die Wahrscheinlichkeitsverteilungen aller Observablen den physikalischen Zustand bestimmen, stellen $|\psi(t)\rangle$ und $|\psi(0)\rangle$ den gleichen Zustand dar. Hieraus folgt, dass $|\psi(t)\rangle = e^{i\alpha(t)}|\psi(0)\rangle$ mit einer beliebigen Phase $\alpha(t)$.

Es gilt nun: $|\psi\rangle$ ist ein stationärer Zustand $\Leftrightarrow |\psi\rangle$ ist Eigenzustand des Hamiltonoperators \hat{H} .

Beweis: Wenn $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, dann $|\psi(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)Et}|\psi(0)\rangle$. Umgekehrt, wenn $|\psi\rangle$ nicht \hat{H} -Eigenket, dann gibt es E_1, E_2 , sodass $\langle E_1|\psi\rangle \neq 0$ und $\langle E_2|\psi\rangle \neq 0$. Dann $\langle E_j|\psi(t)\rangle = \langle E_j|e^{-(i/\hbar)E_j t}|\psi(0)\rangle = e^{-(i/\hbar)E_j t}\langle E_j|\psi(0)\rangle$, $j = 1, 2$. Andererseits, aus $|\psi(t)\rangle = e^{i\alpha(t)}|\psi(0)\rangle$ folgt, dass $\langle E_j|\psi(t)\rangle = e^{i\alpha(t)}\langle E_j|\psi(0)\rangle$, mit dem gleichen Phasenfaktor für $j = 1, 2$. Da $E_1 \neq E_2$ gibt dies einen Widerspruch.

Wenn \hat{H} ein kontinuierliches Spektrum hat, gibt es keine normierten stationären Zustände.

Wenn \hat{H} ein diskretes Spektrum hat, gibt es normierte stationäre Zustände.

6 Beispiele in einer Dimension

6.1 Freies Teilchen

Freies Teilchen:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Aus $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$ folgt, dass es eine Basis von \hat{H} -Eigenzuständen gibt, die zur gleichen Zeit auch \hat{p} -Eigenzustände sind. Anders gesagt: Stationäre Zustände können als \hat{p} -Eigenzustände gewählt werden. Die Eigenzustände $|p\rangle$ des Operators $\hat{p} = \hbar\hat{k}$ sind bekannt: Sie haben Wellenfunktion

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

Normierung:

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p'),$$

Vollständigkeit:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle\langle p| = \hat{1},$$

Zugehöriger \hat{H} -Eigenwert:

$$E(p) = \frac{p^2}{2m}.$$

Jeder \hat{H} -Eigenwert (ausser $E = 0$) ist zweifach entartet:

$$E(p) = E(-p).$$

Bemerkungen:

- Als \hat{H} -Eigenzustände kann man auch lineare Kombinationen von $\psi_p(x)$ und $\psi_{-p}(x)$ nehmen, z.B.

$$\frac{1}{\sqrt{\pi\hbar}} \cos \frac{px}{\hbar} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{\pi\hbar}} \sin \frac{px}{\hbar}.$$

- Statt $\psi_p(x)$ verwendet man auch oft die Funktionen

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

mit $p = \hbar k$, $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Normierung:

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k - k').$$

Vollständigkeit:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k| = \hat{1}.$$

6.2 Wellenpaket für freies Teilchen

Da sie nicht normierbar sind, stellen die Impuls-Eigenzustände keine physikalischen Zustände dar!

Normierte Zustände eines freien Teilchens (aber keine stationären Zustände!): kontinuierliche Superposition oder Wellenpaket

$$\psi(x) = \int dk \phi(k) \psi_k(x),$$

wobei

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

Die Funktion $\psi(x)$ ist quadratintegrierbar wenn die Funktion ϕ quadratintegrierbar ist,

$$\|\psi\| = \|\phi\|.$$

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion ψ findet man aus der Beobachtung, dass die Funktionen $\psi_k(x)$ Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind, so dass ihre Zeitabhängigkeit durch Multiplikation mit dem Phasenfaktor $e^{-iE_k t/\hbar}$ gegeben wird:

$$\psi(x, t) = \int dk \phi(k) \psi_k(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

wobei

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

Beispiel: Gaußsches Wellenpaket,

$$\phi(k) = \frac{1}{(2\pi\sigma_k^2)^{\frac{1}{4}}} \exp\left(-\frac{(k - k_0)^2}{4\sigma_k^2}\right),$$

mit σ_k und k_0 Konstanten. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Impulses und des Ortes sind dann:

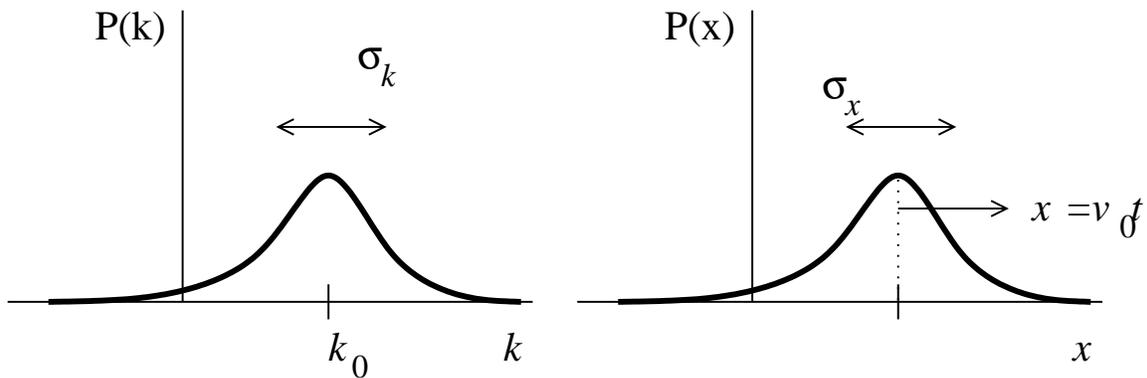
$$\begin{aligned}
P(k) &= |\phi(k)|^2 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{2\sigma_k^2}\right), \\
P(x,t) &= |\psi(x,t)|^2 \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \exp\left(-\frac{(x-v_0t)^2}{2\sigma_x^2}\right),
\end{aligned}$$

wobei

$$v_0 = \left. \frac{dE_k}{\hbar dk} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

und

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{4\sigma_k^2} + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2} \sigma_k^2.$$



Details der Berechnung:

$$\begin{aligned}
\psi(x,t) &= \int dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{(2\pi\sigma_k^2)^{1/4}} e^{-(k-k_0)^2/4\sigma_k^2 + ikx + i\hbar k^2 t/2m} \\
&= \left(\frac{2\sigma_k^2}{m}\right)^{1/4} \frac{e^{-\sigma_k^2(x-\hbar k_0 t/m)^2/(1+4\hbar^2\sigma_k^4 t^2/m^2)}}{\sqrt{1+2i\hbar\sigma_k^2 t/m}} e^{i(k_0 x + 2\sigma_k^2 x^2 \hbar t/m - k_0^2 \hbar t/2m)/(1+4\hbar^2\sigma_k^4 t^2/m^2)}.
\end{aligned}$$

Der letzte Faktor fällt bei der Berechnung von $|\psi(x,t)|^2$ weg.

Das Gaussche Wellenpaket (und auch das allgemeine Wellenpaket, siehe unten) ist der quantenmechanische Zustand, der einer klassischen Beschreibung eines freien Teilchens am nächsten kommt. In diesem Zustand wird das Teilchen sowohl durch ein Ort x als auch

durch den Impuls p beschrieben. Allerdings sind sowohl x als p nicht scharf: Die Abweichungen sind σ_x bzw. $\hbar\sigma_k$. Es gilt

$$\sigma_x\sigma_p \geq \hbar/2,$$

wobei Gleichheit nur zum Zeitpunkt $t = 0$ auftritt.

Allgemeines Wellenpaket: Die Funktion $\phi(k)$ ist so gewählt, dass $|\phi(k)|$ ein scharfes Maximum bei $k = k_0$ hat.

$$\psi_{\rightarrow}(x, t) = \int dk \phi(k) \psi_k(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t},$$

wobei $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$. Man schreibt $\phi(k) = |\phi(k)| e^{i\alpha(k)}$ und $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$.

Stationäre Phase Argument: Das Integral ist wesentlich $\neq 0$ nur wenn die Phase des Integrands nicht schnell mit k variiert bei $k = k_0$, d.h. nur wenn

$$\left. \frac{d\alpha}{dk} \right|_{k_0} - \frac{t}{\hbar} \left. \frac{dE_k}{dk} \right|_{k_0} + x = 0.$$

\Rightarrow Integral ist $\neq 0$ nur wenn,

$$x = x_0 + v_0 t,$$

wobei

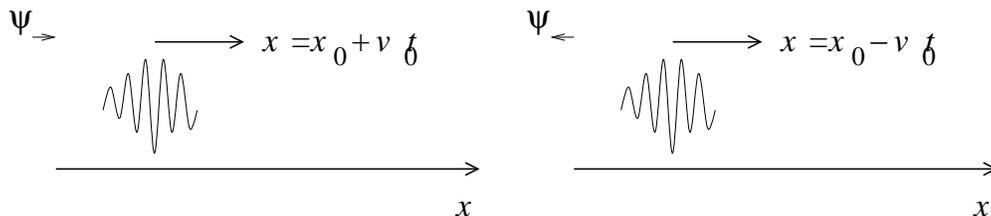
$$x_0 = \left. \frac{d\alpha}{dk} \right|_{k_0} \quad \text{und} \quad v_0 = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk} \right|_{k_0}.$$

Bemerkung: v_0 ist die "Gruppengeschwindigkeit" aus der Wellentheorie.

In der gleichen Weise führt man

$$\psi_{\leftarrow}(x, t) = \int dk \phi^*(k) \psi_{-k}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}$$

ein.

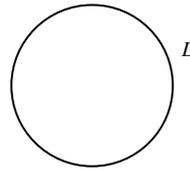


6.3 Periodische Randbedingungen

Periodische Randbedingungen sind ein Trick, um ein diskretes Spektrum (mit normierten stationären Zuständen) zu erreichen: Man fordert, dass die Wellenfunktion der Bedingung

$$\psi(x) = \psi(x + L)$$

genügt. Anders gesagt: Das Teilchen bewegt sich auf einem Ring mit Länge L .



- Skalarprodukt: $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_0^L dx \psi_1^*(x) \psi_2(x)$
- Normierte \hat{p} -Eigenfunktionen: $\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x}$ mit $p = \frac{2\pi \hbar n}{L}$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$
(Die Quantisierung des Impulses folgt aus der Bedingung $\psi_p(x) = \psi_p(x + L)$, so dass $e^{-\frac{i}{\hbar} p L} = 1$.)
Normierung: $\langle p | p' \rangle = \delta_{pp'}$.
Vollständigkeit: $\sum_p |p\rangle \langle p| = \hat{1}$.
Energie-Eigenwert $E_p = \frac{p^2}{2m}$.
- Für $L \rightarrow \infty$ liegen die Impulswerte sehr nah beieinander.
- Statt $\psi_p(x)$ nimmt man auch $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ mit $k = \frac{2\pi n}{L}$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

6.4 Stückweise konstantes Potential: allgemeine Bemerkungen

Wir betrachten nun ein Teilchen mit Hamilton Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}),$$

wobei das Potential V stückweise konstant ist.

Um Energie-Eigenwerte und Eigenzustände zu finden, muss die Schrödinger Gleichung

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

gelöst werden.

Bemerkungen:

- Wenn $V(x) \geq V_0$ für alle x , dann auch $E \geq V_0$

Beweis: Für jede normierte Wellenfunktion $\psi(x)$ gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \langle \psi | \frac{\hat{p}^2}{2m} | \psi \rangle + \langle \psi | V(\hat{x}) | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle \hat{p} \psi | \hat{p} \psi \rangle + \int dx V(x) |\psi(x)|^2 \\ &\geq \frac{1}{2m} \|\hat{p} \psi\|^2 + V_0 \\ &\geq V_0 \end{aligned}$$

Diskrete Eigenwerte $E < V_0$ sind dann ausgeschlossen, weil

$$\langle \psi_E | H | \psi_E \rangle = E \langle \psi_E | \psi_E \rangle = E$$

wo $|\psi_E\rangle$ der zugehörige normierte Eigenzustand ist. Kontinuierliche Eigenwerte $E < V_0$ sind auch ausgeschlossen, weil man aus den zugehörige δ -Funktion-normierten Eigenzuständen eine kontinuierliche, normierte Superposition bilden kann, für die man dann $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < V_0$ finden würde.

- Wenn $V(x) = V(-x)$, dann

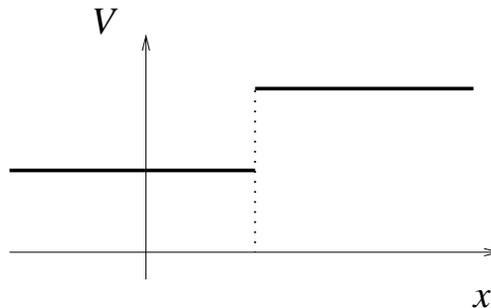
$$[\hat{H}, \hat{P}] = \hat{0}$$

mit \hat{P} Paritätsoperator,

$$\hat{P}\psi(x) = \psi(-x)$$

Dann können \hat{H} -Eigenzustände auch als \hat{P} -Eigenzustände gewählt werden, d.h. man kann \hat{H} -Eigenzustände entweder gerade oder ungerade wählen.

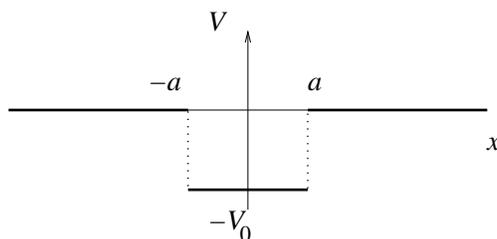
- Bei einer Diskontinuität des Potentials V : ψ und $\frac{d\psi}{dx}$ stetig: Anschlussbedingungen.



6.5 Stückweise konstantes Potential: Potentialtopf

Wir betrachten nun das stückweise konstante Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < -a \\ -V_0 & -a < x < a \\ 0 & x > a \end{cases}$$



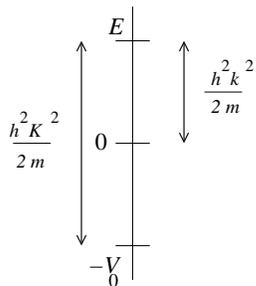
Aus den allgemeinen Bemerkungen geht hervor, dass

- Energie-Eigenwerte sind $\geq -V_0$.
- ψ und $\frac{d\psi}{dx}$ stetig bei $x = \pm a$ (Anschlussbedingungen).
- Das Potential V ist symmetrisch: Eigenfunktionen $\psi_E(x)$ können gerade/ungerade gewählt werden. (Aber müssen nicht, wenn der Eigenwert E entartet ist!)

Spektrum für $E \geq 0$

Sei $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0)}$, dann $K^2 = k^2 + K_0^2$.

Allgemeine Lösung der Eigenwertgleichung:



$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Ae^{ikx} + Be^{-ikx}) & x < -a \\ \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Ce^{iKx} + De^{-iKx}) & -a < x < a \\ \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}) & x > a \end{aligned}$$

(Faktoren $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ sind nur da, um spätere Darstellungen zu vereinfachen.)

Da $\psi(x)$ nicht $\rightarrow 0$ für $x \rightarrow \pm\infty$ sind diese Lösungen nicht normierbar, Wir erwarten deshalb eine Delta-Funktion-Normierung und ein kontinuierliches Spektrum.

Die Anschluss-Bedingungen bei $x = \pm a$ legen vier der sechs Koeffizienten A, B, C, D, F und G fest. Zwei Koeffizienten können frei gewählt werden. Deshalb gibt es bei jeder Energie E zwei linear unabhängige Eigenfunktionen. \Rightarrow Das Energiespektrum für $E > 0$ ist zweifach entartet.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die zwei "Basisfunktionen" zum Energie-Eigenwert E zu wählen.

- In der Streutheorie wählt man Basisfunktionen

$$\psi_{kR}^+ \text{ mit } A = 1, G = 0 \quad \psi_{kL}^+ \text{ mit } A = 0, G = 1$$

Aus den Anschlussbedingungen findet man, dass

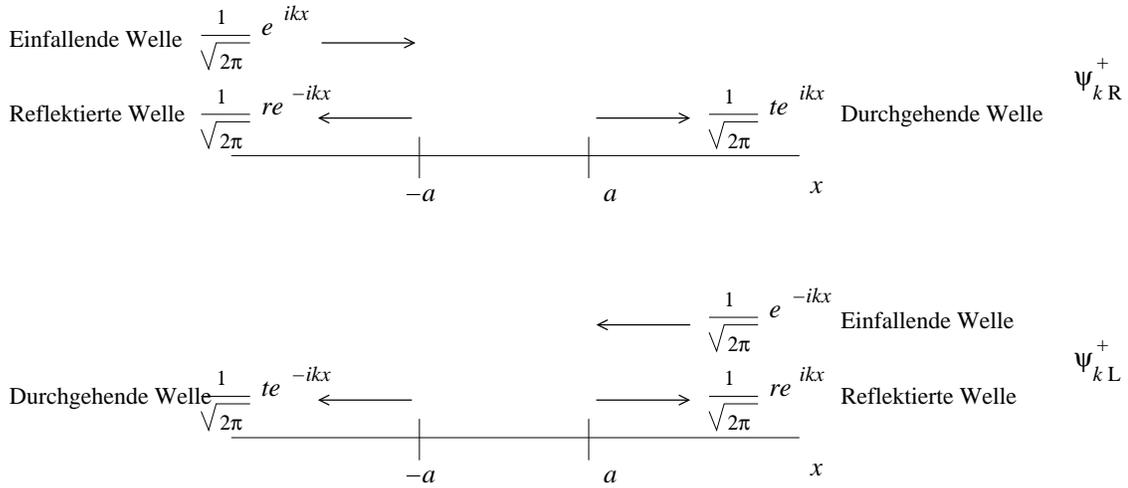
$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Ce^{-iKa} + De^{iKa}, \\ Ake^{-ika} - Bke^{ika} &= CKe^{-ika} - DKe^{ika}, \\ Fe^{ika} + Ge^{-ika} &= Ce^{iKa} + De^{-iKa}, \\ Fke^{ika} - Gke^{-ika} &= CKe^{iKa} - DKe^{-iKa}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} B &= r \\ &= \frac{-i(k^2 - K^2) \sin(2Ka)}{2kK \cos(2Ka) - i(k^2 + K^2) \sin(2Ka)} e^{-2ika}, \\ F &= t \\ &= \frac{2kK}{2kK \cos(2Ka) - i(k^2 + K^2) \sin(2Ka)} e^{-2ika} \end{aligned}$$

für ψ_{kR}^+ und $B = t, F = r$ für ψ_{kL}^+ .

Man kann diese zwei Basis-Funktionen so darstellen:



Die Koeffizienten r und t werden "Reflektionsamplitude" und "Transmissionsamplitude" genannt. Die Tatsache, dass ψ_{kR}^+ und ψ_{kL}^+ die gleiche Reflektions- und Transmissionsamplituden haben, ist nicht allgemein. Sie folgt hier, weil $V(x) = V(-x)$.

Normierung der stationären Zustände ψ_{kL}^+ und ψ_{kR}^+ : $(\psi_{kL}^+, \psi_{k'L}^+) = (\psi_{kR}^+, \psi_{k'R}^+) = \delta(k - k')$, $(\psi_{kL}^+, \psi_{k'R}^+) = 0$.

Beweis: Sehr mühsam. In QM2 wird die δ -Normierung für allgemeine $V(x)$ bewiesen.

Die Energie-Eigenzustände haben δ -Funktion Normierung \Rightarrow sie stellen keine physikalischen Zustände dar! Man bildet einen normierten Zustand durch kontinuierliche Superposition der stationären Zustände ψ_{kR}^+ oder ψ_{kL}^+ (Wellenpaket).

Allgemeines Wellenpaket aus ψ_{kR}^+ :

$$\psi(x, t) = \int dk \phi(k) \psi_{kR}^+(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t}.$$

Wir wählen $\phi(k)$ so, dass die Funktion $\phi(k)$ ein scharfes Maximum bei $k = k_0$ hat, und reell ist. Wir werden nun $\psi(x, t)$ durch Wellenpakete $\psi_{\rightarrow}(x, t)$ und $\psi_{\leftarrow}(x, t)$ für ein freies Teilchen mit Impuls $\pm \hbar k_0$ ausdrücken,

$$\begin{cases} \psi_{\rightarrow}(x, t) = \int dk \phi(k) \psi_k(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \\ \psi_{\leftarrow}(x, t) = \int dk \phi(k) \psi_{-k}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \end{cases}$$

Dies gibt, für $x < -a$:

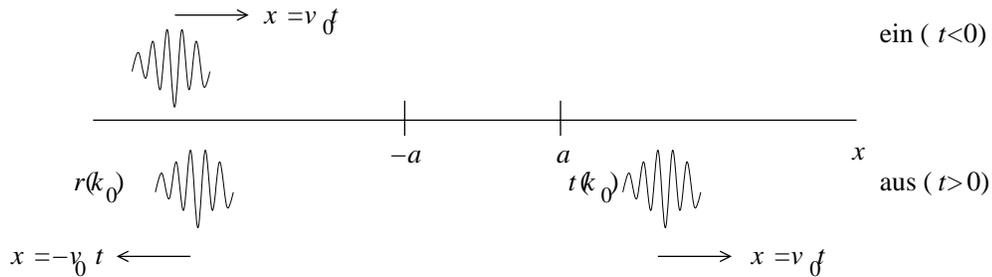
$$\psi(x, t) = \int dk \phi(k) (\psi_k(x) + r(k)\psi_{-k}(x)) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t}$$

Da $\phi(k)$ ein scharfes Maximum bei $k = k_0$ hat, kann man $r(k)$ durch $r(k_0)$ im Integranden ersetzen,

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &\approx \int dk \phi(k) (\psi_k(x) + r(k_0)\psi_{-k}(x)) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \\ &= \psi_{\rightarrow}(x, t) + r(k_0)\psi_{\leftarrow}(x, t). \end{aligned}$$

Ebenso findet man für $x > a$, dass

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int dk \phi(k) t(k)\psi_k(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \\ &\approx t(k_0)\psi_{\rightarrow}(x, t). \end{aligned}$$



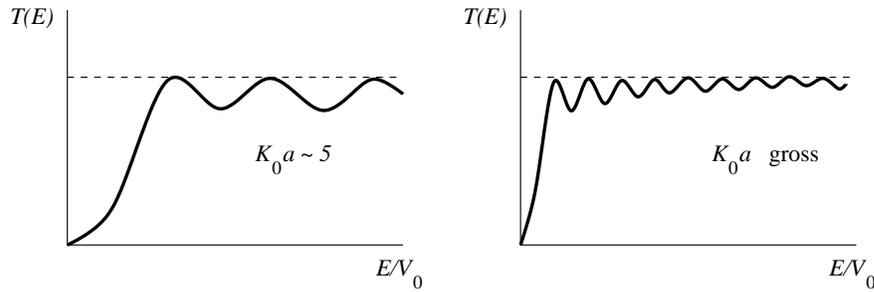
Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen vom Potentialtopf reflektiert wird, ist

$$R = |r(k_0)|^2$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen durchgelassen wird, ist

$$T = |t(k_0)|^2$$

Wichtige Beobachtung: R und T werden aus Eigenschaften von stationären, δ -Funktion normierten Wellenfunktionen $\psi_{kR}^+(x)$ berechnet, auch wenn sie die Reflexion oder Transmission eines nicht-stationären, normierten Wellenpakets darstellen! (Dies ist ein erstes Beispiel dafür, dass es bei Berechnungen oft vorteilhaft ist, δ -Funktion normierte Wellenfunktionen zu verwenden, auch wenn physikalische Zustände nur durch normierte Zustände gegeben werden.)



Bemerkung: Man kann auch Basisfunktionen wählen, die zur gleichen Zeit Paritäts-Eigenfunktionen sind. In diesem Fall findet man

$$\begin{aligned} \psi_{kG}(x) : \text{ gerade} & \quad A = G = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_g} \text{ und } B = F = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\phi_g}, \\ \psi_{kU}(x) : \text{ ungerade} & \quad A = G = -\frac{i}{\sqrt{2}} e^{-i\phi_u} \text{ und } B = F = \frac{i}{\sqrt{2}} e^{i\phi_u}, \end{aligned}$$

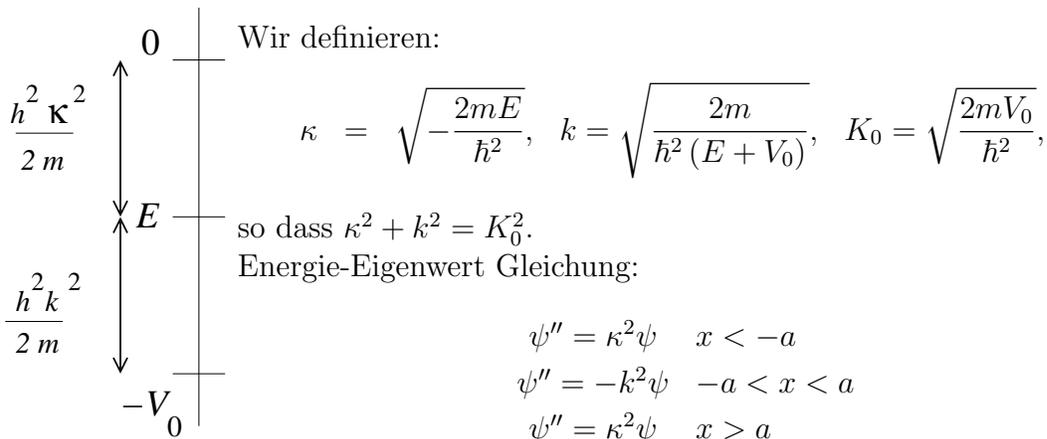
wobei die Phasenverschiebung ϕ_g bzw. ϕ_u durch

$$\begin{aligned} e^{2i\phi_g} &= \frac{2kK - i(k^2 - K^2) \sin 2Ka}{2kK \cos 2Ka - i(k^2 + K^2) \sin 2Ka} e^{-2ika}, \\ e^{2i\phi_u} &= \frac{2kK + i(k^2 - K^2) \sin 2Ka}{2kK \cos 2Ka - i(k^2 + K^2) \sin 2Ka} e^{-2ika} \end{aligned}$$

gegeben wird.

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(kx - \phi_g) & \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(kx + \phi_g) & \Psi_{kR}^+ \\ \hline & | \quad | & \\ & -a \quad a \quad x & \\ \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(kx - \phi_g) & \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(kx + \phi_g) & \Psi_{kL}^+ \\ \hline & | \quad | & \\ & -a \quad a \quad x & \end{array}$$

Spektrum für $-V_0 \leq E < 0$



Die allgemeine, normierbare Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= Ae^{\kappa x} & x < -a \\ \psi(x) &= C \cos kx + D \sin kx & -a < x < a \\ \psi(x) &= Ge^{-\kappa x} & x > a \end{aligned}$$

Da das Potential $V(x)$ symmetrisch ist, gibt es gerade und ungerade Lösungen.

- Gerade Lösungen: $A = G, D = 0$. Dann

$$\begin{aligned} \psi(x \uparrow a) = \psi(x \downarrow a) &\Rightarrow Ae^{-\kappa a} = C \cos ka \\ \psi'(x \uparrow a) = \psi'(x \downarrow a) &\Rightarrow -\kappa Ae^{-\kappa a} = -kC \cos ka \end{aligned}$$

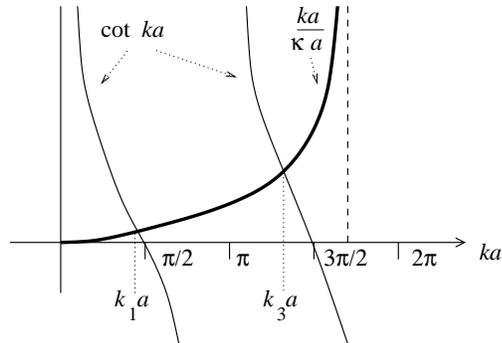
oder, in Matrixnotation,

$$\begin{pmatrix} e^{-\kappa a} & -\cos ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} & k \sin ka \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Diese Gleichungen haben eine nichttriviale Lösung nur, wenn

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} e^{-\kappa a} - \cos ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} k \sin ka \end{pmatrix} &= e^{-\kappa a} (k \sin ka - \kappa \cos ka) = 0 \\ \Leftrightarrow \cot ka &= \frac{ka}{\kappa a} = \frac{l}{\sqrt{K_0^2 - k^2}} \end{aligned}$$

Schematisch kann man die beiden Seiten der Gleichung so darstellen:

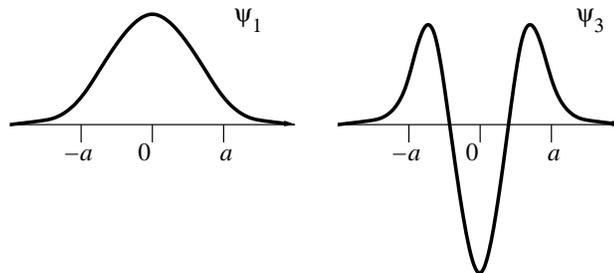


Diese Gleichung hat nur diskrete Lösungen. Sie werden mit k_1, k_3, k_5, \dots bezeichnet. Je größer K_0a , desto mehr Lösungen. Es gibt mindestens eine Lösung; Die Zahl der Lösungen ist n_g für $(n_g - 1)\pi < K_0a < n_g\pi$.

Die Energie-Eigenfunktionen haben dann folgende Form:

$$\psi_i(k) = \begin{cases} C \cos k_i a e^{\kappa_i(a+x)} & x < -a, \\ C \cos k_i x & -a < x < a, \\ C \cos k_i a e^{\kappa_i(a-x)} & x > a. \end{cases}$$

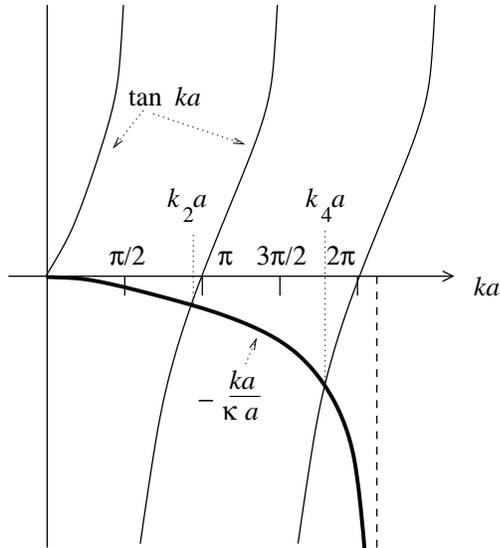
Hier $\kappa_i = \sqrt{K_0^2 + k_i^2}$ und C ist eine Normierungskonstante, so dass $\int dx |\psi(x)|^2 = 1$. Schematisch sehen die ersten zwei Lösungen so aus:



- Ungerade Lösungen: $A = -G, C = 0$.

$$\dots \Rightarrow \tan ka = -\frac{ka}{\kappa a} = \frac{k}{\sqrt{K_0^2 - k^2}}$$

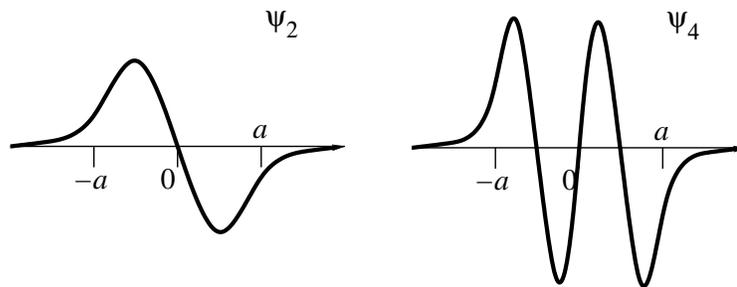
Die beiden Seiten der Gleichung sehen nun so aus:



Die diskreten Lösungen werden mit k_2, k_4, \dots bezeichnet. Die Energie-Eigenfunktionen haben die Form

$$\psi_2(k) = \begin{cases} D \sin k_2 a e^{\kappa_i(a+x)} & x < -a \\ D \sin k_2 x & -a < x < a \\ D \sin k_2 a e^{\kappa_i(a-x)} & x > a \end{cases},$$

wobei D eine Normierungskonstante ist. Es gibt nur eine ungerade Lösung, wenn $K_0 a > \frac{\pi}{2}$; Im allgemeinen gibt es n_u ungerade Lösungen, wenn $(n_u - 1/2)\pi < K_0 a < (n_u + 1/2)\pi$. Die ersten zwei ungeraden Lösungen sehen so aus:



Zusammenfassend: Für $-V_0 < E < 0$ ist das \hat{H} -Spektrum diskret. Die Energie-Eigenwerte sind

$$E_i = -V_0 + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}, \quad i = 1, \dots, n,$$

mit $n = n_u + n_g$ die Zahl der gebunden Zustände. Aus dem Vorherigen folgt, dass n die ganze Zahl ist, wofür gilt, dass $(n - 1)(\pi/2) < K_0 a \leq n(\pi/2)$. Ist i gerade, so gilt $\psi_i(x) = \psi_i(-x)$ ein gerader Zustand; ist i ungerade, so ist $\psi_i(x) = -\psi_i(-x)$ ein ungerader Zustand.

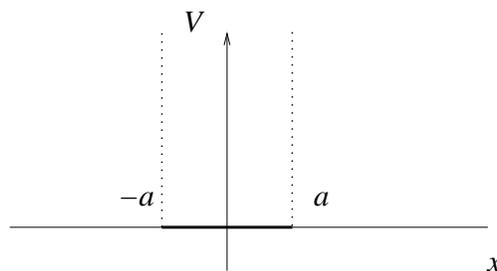
Bemerkungen:

- Die Zustände $|\psi_i\rangle$ sind normierbare, stationäre Zustände und Wahrscheinlichkeitsverteilungen von beliebigen Observablen sind zeitunabhängig in dem Zustand $|\psi_i\rangle$.
- Die Zustände $|\psi_i\rangle$ sind “gebunden”. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei $|x| > a$ zu finden $\rightarrow 0$ wenn $|x| \rightarrow \infty$. Aber im Gegensatz zur klassischen Mechanik ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei $|x| > a$ zu finden nicht null.
- Wenn $V_0 \rightarrow \pm\infty$, dann $k_i \rightarrow \frac{i\pi}{2a}$, $E_i + V_0 \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 i^2$. Bei gleichbleibendem Index i wird die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen außerhalb des Potentialtopfes zu finden, beliebig klein wenn $V_0 \rightarrow \infty$.

6.6 Teilchen im Kasten

Als zweites Beispiel betrachten wir nun das stückweise konstante Potential

$$V(x) = \begin{cases} V_0 \rightarrow \infty & x < -a \\ 0 & -a < x < a \\ V_0 \rightarrow \infty & x > a \end{cases}$$



Es gibt zwei Methoden, um das Spektrum des Hamilton-Operators $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\hat{x})$ zu bestimmen:

1. Man bemerkt, dass das Potential $V(x)$ im Vergleich zum im vorigen Abschnitt beschriebenen Potential um V_0 verschoben ist. Daher übernimmt man die Ergebnisse vom

Potentialtopf für $E < 0$, verschiebt aber alle Energie-Eigenwerte um V_0 . Das Ergebnis ist

$$E_i = E_i^{\text{PT}} + V_0,$$

wobei E_i^{PT} die Energie-Eigenwerte des Potentialtopfes sind. Für den Potentialtopf fanden wir, dass

$$E_i^{\text{PT}} = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 i^2, \quad i = 1, 2, 3, \dots,$$

mit $V_0 \rightarrow \infty$. Hieraus folgt, dass die Energie-Eigenwerte für das Teilchen im Kasten von der Gleichung

$$E_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 i^2, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

gegeben werden.

2. Im Limes $V_0 \rightarrow \infty$ muss gelten, dass $\psi(x) = 0$ für $x < -a$ und $x > a$. \Rightarrow Energie-Eigenwert Gleichung wird

$$\begin{cases} \psi'' = -k^2\psi & \text{mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \psi(\pm a) = 0 \end{cases}$$

Lösung:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos k_i x && \text{gerade} \\ \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin k_i x && \text{ungerade} \end{aligned}$$

Aus $\psi(\pm a) = 0$ folgt dann, dass

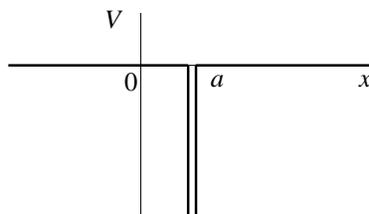
$$\begin{aligned} k_i &= \frac{\pi}{2a} i \quad i = 1, 2, 3, \dots \\ E_i &= \frac{\hbar^2}{2m} k_i^2 \end{aligned}$$

Es gilt: Ist i ungerade, so gilt $\psi_i(x) = \psi_i(-x)$; ist i gerade, ist $\psi_i(x) = -\psi_i(-x)$.

6.7 Delta-Funktion Potentialbarriere

Betrachten wir nun eine (negative) δ -Funktion Potentialbarriere mit dem Potential

$$V(x) = -v_0\delta(x - a).$$



Es gibt zwei Lösungsmethoden um die stationären Zustände mit $E > 0$ zu finden.

1. Wir ersetzen $V(x)$ durch eine Darstellung der δ -Funktion,

$$V_\eta(x) = \begin{cases} -\frac{v_0}{\eta} & \text{für } |x - a| < \eta, \\ 0 & \text{für } |x - a| > \eta. \end{cases}$$

Das Potential $V_\eta(x)$ beschreibt einen Potentialtopf. Die Energie-Eigenzustände für dieses Potential haben wir schon berechnet. Zu jedem Eigenwert $E = \hbar^2 k^2 / 2m > 0$ gibt es zwei linear abhängigen Lösungen. Für $a = 0$ sind diese Lösungen:

$$\begin{aligned} \psi_{kR}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times \begin{cases} (e^{ikx} - r e^{-ikx}) & \text{für } x < -\eta, \\ t e^{ikx} & \text{für } x > \eta. \end{cases}, \\ \psi_{kL}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times \begin{cases} t e^{-ikx} & \text{für } x < -\eta, \\ (e^{-ikx} - r e^{ikx}) & \text{für } x > \eta. \end{cases}, \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned} r &= \frac{-i(k^2 - K^2) \sin(2K\eta)}{2kK \cos(2K\eta) - i(k^2 + K^2) \sin(2K\eta)} e^{-2ik\eta}, \\ t &= \frac{2kK}{2kK \cos(2K\eta) - i(k^2 + K^2) \sin(2K\eta)} e^{-2ik\eta}, \end{aligned}$$

und

$$K = \sqrt{k^2 + \frac{2mv_0}{\hbar^2}}.$$

Im Limes $\eta \downarrow 0$ findet man dann:

$$r = \frac{imv_0/\hbar^2}{k - imv_0/\hbar^2}, \quad t = \frac{k}{k - imv_0/\hbar^2}.$$

Erläuterung: Im Limes $\eta \downarrow 0$ gilt, dass $K \rightarrow \infty$ aber $K\eta \rightarrow 0$. Daher gilt, dass $\sin(2K\eta) \rightarrow 2K\eta$ und $K \sin(2K\eta) \rightarrow 2K^2\eta \rightarrow 2mv_0/\hbar^2$.

Für allgemeine a findet man die Lösungen dadurch, dass man die obenstehende Lösungen für $x = 0$ um a verschiebt.

2. Direkte Methode: Die Anschlussbedingungen für ein δ -Funktion Potential sind:

$$\psi(x) \text{ stetig für } x = a, \quad \lim_{x \uparrow a} \frac{d\psi}{dx} - \lim_{x \downarrow a} \frac{d\psi}{dx} = \frac{2mv_0}{\hbar^2} \psi(a).$$

Erläuterung: Aus der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - v_0\delta(x-a)\psi = E\psi$$

folgt, nach Integration von $x = a - \eta$ bis $x = a + \eta$, mit $\eta \downarrow 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi(a+\eta)}{dx} - \frac{d\psi(a-\eta)}{dx} \right) - v_0\psi(a) = 0,$$

woraus man schliesst, dass

$$\frac{d\psi(a-\eta)}{dx} = \frac{d\psi(a+\eta)}{dx} + \frac{2mv_0}{\hbar^2} \psi(a).$$

Die allgemeine Lösung für die Energieeigenzustände für $x < a$ und $x > a$ lautet:

$$\begin{aligned} x < 0 : \quad \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Ae^{ik(x-a)} + Be^{-ik(x-a)}) \\ x > 0 : \quad \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (Ce^{ik(x-a)} + De^{-ik(x-a)}), \end{aligned}$$

wobei $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$. Die Anschlussbedingungen führen zu zwei Gleichungen für die vier Koeffizienten A, B, C und D ,

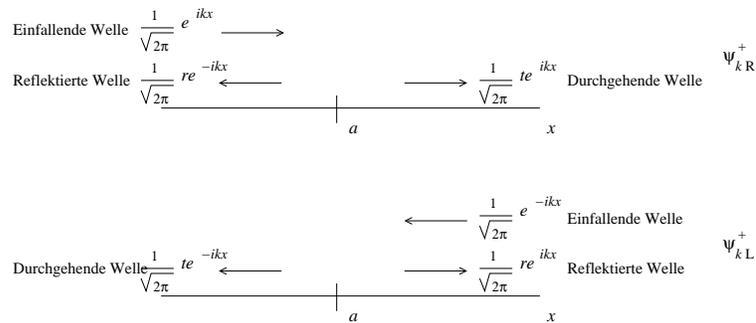
$$A + B = C + D, \quad ik(A - B) = ik(C - D) + \frac{2mv_0}{\hbar^2}(A + B)$$

Vier Unbekannte, zwei Gleichungen: Damit ist der Energieeigenwert E zweifach entartet. Man wählt linear unabhängige Eigenzustände als

$$\psi_{kR} : \text{ mit } A = 1 \ D = 0, \quad \psi_{kL} : \text{ mit } A = 0 \ D = 1.$$

Dann, für ψ_{kR} :

$$B = r = \frac{imv_0}{\hbar^2 k - imv_0} \quad C = t = \frac{\hbar^2 k}{\hbar^2 k - imv_0}.$$



Bemerkungen: (1) Die Ergebnisse gelten auch für negativen v_0 , d.h., für eine positive Potentialbarriere. (2) Für ψ_{kL} findet man: $B = t, C = r$. Im Grenzübergang $v_0 \rightarrow \pm\infty$ wird $r \rightarrow -1$ und $t \rightarrow 0$, es findet also keine Transmission statt bei unendlich tiefer bzw. hoher Potentialbarriere.

7 Harmonischer Oszillator

7.1 Formulierung des Eigenwertproblems

Der eindimensionale harmonische Oszillator wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

beschrieben, wobei $\hat{p} = \hbar \hat{k}$ und ω die Frequenz des Oszillators ist. Es ist vorteilhaft, zu dimensionslosen Koordinaten

$$\tilde{x} = \frac{x}{x_0} \quad \text{mit} \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

zu wechseln. Dann gilt auch, dass

$$\hat{k} = -i \frac{d}{dx} = -\frac{i}{x_0} \frac{d}{d\tilde{x}} = \frac{\hat{\tilde{k}}}{x_0}.$$

Die dimensionslose Zustandsfunktion $\tilde{\psi}$ wird dann durch

$$\tilde{\psi}(\tilde{x}) = \sqrt{x_0} \psi(x)$$

gegeben. Diese Funktion ist normiert in Bezug auf die dimensionlosen Koordinaten \tilde{x} ,

$$(\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2) = \int d\tilde{x} \tilde{\psi}_1(\tilde{x})^* \tilde{\psi}_2(\tilde{x}) = \int dx \psi_1(x) \psi_2(x) = (\psi_1, \psi_2).$$

Mit Hilfe des Kommutators

$$[\hat{x}, \hat{k}] = \hat{x}\hat{k} - \hat{k}\hat{x} = i\hat{1}$$

wird der Hamilton-Operator nun als

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{k}^2 + \hat{x}^2 \right) = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} \left(\hat{x} - i\hat{k} \right) \left(\hat{x} + i\hat{k} \right) + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$$

geschriebe, wobei

$$\hat{n} = \frac{1}{2} \left(\hat{x} - i\hat{k} \right) \left(\hat{x} + i\hat{k} \right).$$

Es müssen nun die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators \hat{n} gefunden werden.

7.2 Wichtigste Ergebnisse

Wir stellen zuerst die Ergebnisse vor, und werden dann die Herleitung besprechen.

1. Die Eigenwerte des Operators \hat{n} sind die ganzen Zahlen $n = 0, 1, 2, \dots$
2. Die Eigenwerte sind nicht entartet.
3. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\tilde{\psi}_n(\tilde{x}) = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\tilde{x} - \frac{d}{d\tilde{x}} \right)^n e^{-\frac{1}{2}\tilde{x}^2}.$$

In der Mathematik definiert man die “Hermite-Polynome” H_n durch

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

Damit schreibt man

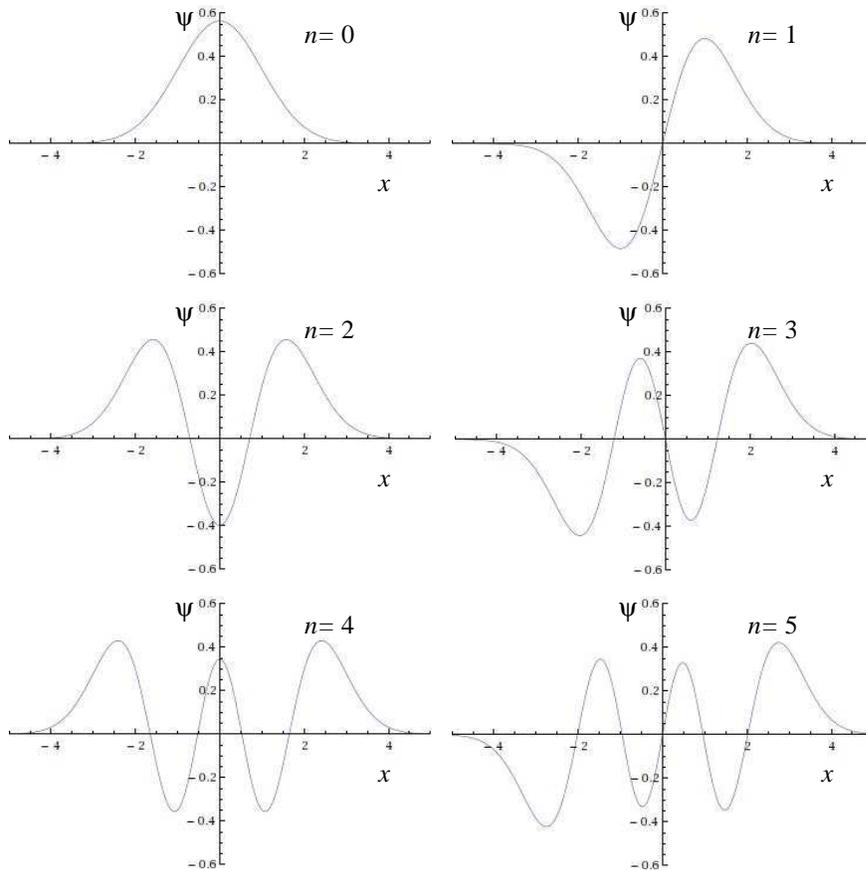
$$\tilde{\psi}_n(\tilde{x}) = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\tilde{x}) e^{-\frac{1}{2}\tilde{x}^2}.$$

Wenn wir diese Ergebnisse nun in den ursprünglichen Koordinaten darstellen, finden wir:

1. Die Energieeigenwerte des eindimensionalen harmonischen Oszillators sind $\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$,
2. Die Energieeigenwerte sind nicht entartet,
3. Die Eigenzustände sind

$$\psi_n(x) = x_0^{-\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\frac{x}{x_0} \right) e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}.$$

In der Dirac Notation werden die Eigenkets üblicherweise durch Kets $|n\rangle$ dargestellt. Da die Eigenwerte des Operators \hat{n} nicht entartet sind, bilden die Kets $|n\rangle$ eine Basis für den Hilbertraum \mathcal{H} .



7.3 Eigenschaften des Grundzustandes

Im Grundzustand $|0\rangle$ ist die Energie des harmonischen Operators nicht null:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad .$$

Diese Nullpunktsenergie ist die kleinste Energie, die mit der Heisenbergschen Unschärferelation vereinbar ist.

Beweis: Aus $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ und (aus Symmetriegründen) $\bar{x} = 0, \bar{p} = 0$ folgt:

$$\overline{x^2} \overline{p^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad \text{oder} \quad \overline{x^2} \geq \frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}}$$

Damit ergibt sich

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2} \geq \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \frac{\hbar^2}{4\overline{p^2}} = \frac{1}{2m} \left(\sqrt{\overline{p^2}} - \frac{\hbar m\omega}{2\sqrt{\overline{p^2}}} \right)^2 + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Der erste Term ist nicht-negativ; er ist null bei $\overline{p^2} = m\hbar\omega/2$. Hieraus ergibt sich dann die Aussage, dass die Nullpunktsenergie $E_0 = \hbar\omega/2$ die kleinste Energie ist, die mit der Heisenbergschen Unschärferelation vereinbar ist, und dass $\overline{p^2} = m\hbar\omega/2$ im Grundzustand.

Die Zustandsfunktion des Grundzustandes ist (in dimensionslosen Koordinaten):

$$\tilde{\psi}(\tilde{x}) = \pi^{-1/4} e^{-\tilde{x}^2/2}$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte des dimensionslosen Ortes \tilde{x} durch

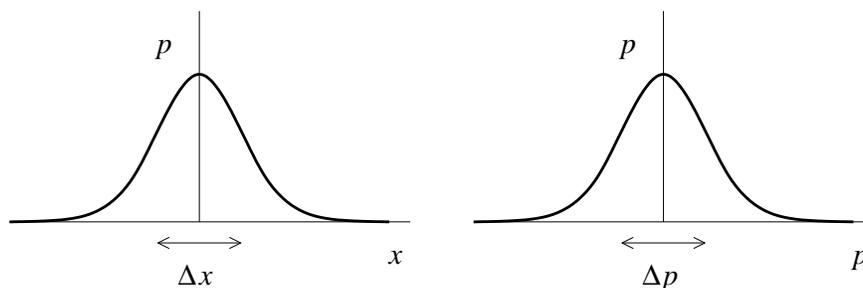
$$p(\tilde{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\tilde{x}^2}$$

gegeben: Eine Gaußverteilung. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Ortes x ist dann

$$p(x) = \frac{1}{x_0\sqrt{\pi}} e^{-x^2/x_0^2}.$$

Der Erwartungswert und die Abweichung sind

$$\bar{x} = 0, \quad \Delta x = \frac{x_0}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}.$$



Die Fourier-Transformierte Zustandsfunktion ist

$$\tilde{\psi}(\tilde{k}) = \pi^{-1/4} e^{-\tilde{k}^2/2}.$$

Hieraus folgt, dass

$$p(\tilde{k}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\tilde{k}^2}$$

und, mit $p = \hbar\tilde{k}/x_0$,

$$p(p) = \frac{x_0}{\hbar\sqrt{\pi}} e^{-p^2 x_0^2 / \hbar^2}.$$

Auch der Impuls hat eine Gaußverteilung im Grundzustand. Erwartungswert und Abweichung sind

$$\bar{p} = 0, \quad \Delta p = \frac{\hbar}{x_0\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}.$$

Im Grundzustand gilt deshalb, dass

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

Dies ist die minimale Unschärfe in Bezug auf die Heisenbergsche Unschärferelation.

7.4 Mathematische Hintergründe

Wir lösen nun das Eigenwertproblem für den Operator

$$\hat{n} = \frac{1}{2} (\hat{x} - i\hat{k}) (\hat{x} + i\hat{k}),$$

wobei $\hat{k} = -id/dx$. Es wird bewiesen:

1. Die Zahlen $n = 0, 1, 2, \dots$ treten als Eigenwerte des Operators \hat{n} auf;
2. Diese Eigenwerte sind nicht entartet;
3. Die Eigenfunktionen sind

$$E_n(x) = \pi^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2/2}.$$

In dieser Lösung brauchen wir einen weiteren Operator,

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{k}),$$

und seinen hermitesch konjugierten

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{k}).$$

Mit Hilfe dieser Operatoren kann der Operator \hat{n} als $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ geschrieben werden.

Die Behauptungen 1—3 werden nun in drei Schritten bewiesen:

- (a) Es wird gezeigt, dass wenn n ein Eigenwert des Operators \hat{n} und $E_n(x)$ die zugehörige Eigenfunktion ist, dann $n \geq 0$; Es gilt $n = 0$ nur wenn $\hat{a}E_0(x) = 0$. Diese Differentialgleichung hat nur eine Lösung (bis auf Multiplikation mit einer komplexen Zahl), woraus man schliesst das $n = 0$ ein nicht-entarteter Eigenwert des Operators n ist.

- (b) Wenn n ein Eigenwert des Operators \hat{n} und $E_n(x)$ die zugehörige normierte Eigenfunktion ist, dann ist

$$E_{n+1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger E_n(x)$$

eine normierte Eigenfunktion zum Eigenwert $n + 1$. Da $n = 0$ ein Eigenwert ist, ergibt sich, dass alle ganzen Zahlen $n = 0, 1, 2, \dots$ Eigenwerte des Operators \hat{n} sind, und dass die Eigenfunktionen rekursiv gefunden werden können.

- (c) Wenn $n \neq 0$ ein Eigenwert des Operators \hat{n} ist und $E_n(x)$ die zugehörige normierte Eigenfunktion, dann ist

$$E_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2n}} \hat{a} E_n(x)$$

eine normierte Eigenfunktion des Operators \hat{n} zum Eigenwert $n - 1$. Hieraus folgt erstens, dass nur ganze Zahlen Eigenwerte des Operators \hat{n} sein können: Wenn ein Eigenwert n nicht ganzzahlig wäre, könnte man mit dieser Relation durch wiederholte Anwendung des Operators \hat{a} eine Eigenfunktion zu einem negativen Eigenwert erzeugen. Es folgt auch, dass alle Eigenwerte $n = 0, 1, 2, \dots$ nicht entartet sind: Wenn es zwei linear unabhängige Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert $n > 0$ gäbe, so kann man durch wiederholte Anwendung der oben genannten Relation zwei linear unabhängige Eigenfunktionen zum Eigenwert $n = 0$ erzeugen, was ein Widerspruch zur Behauptung (a) ist.

Nun folgen die Beweise der einzelnen Schritte:

- (a) Sei n ein Eigenwert des Operators \hat{n} und $E_n(x)$ die zugehörige normierte Eigenfunktion, dann

$$n = (E_n, \hat{n}E_n) = (E_n, \hat{a}^\dagger \hat{a}E_n) = (\hat{a}E_n, \hat{a}E_n) = \|\hat{a}E_n\|^2 \geq 0.$$

Gleichheit tritt nur dann auf, wenn $\hat{a}E_n = 0$. Explizit sieht die Gleichung $\hat{a}E_0 = 0$ so aus:

$$xE_0(x) = -\frac{dE_0(x)}{dx}.$$

Dies ist eine Differentialgleichung erster Ordnung. Aus der allgemeinen Theorie der Differentialgleichungen folgt, dass sie nur eine Lösung hat (bis auf Multiplikation mit einer komplexen Zahl). Diese Lösung ist

$$E_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2}.$$

Sie ist normiert. Somit folgt die erste Behauptung.

- (b) Aus $[\hat{x}, \hat{k}] = i\hat{1}$ folgt, dass

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} \left([\hat{x}, \hat{x}] + i[\hat{k}, \hat{x}] - i[\hat{x}, \hat{k}] + [\hat{k}, \hat{k}] \right) = \hat{1}$$

und deshalb

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{n}, \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{a}^\dagger.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} \hat{n} \left(\frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger E_n \right) &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} (\hat{n} \hat{a}^\dagger E_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} (\hat{a}^\dagger \hat{n} + \hat{a}^\dagger) E_n \\ &= (n+1) \left(\frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger E_n \right). \end{aligned}$$

Normierung:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n+1}} E_n, \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n+1}} E_n \right) &= \frac{1}{n+1} (E_n, \hat{a} \hat{a}^\dagger E_n) \\ &= \frac{1}{n+1} (E_n, (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) E_n) \\ &= \frac{1}{n+1} (E_n, (\hat{n} + 1) E_n) \\ &= (E_n, E_n) \\ &= 1. \end{aligned}$$

(c) Der Kommutator

$$[\hat{n}, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} = -\hat{a}.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} \hat{n} \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a} E_n \right) &= \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{n} \hat{a} E_n \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} (\hat{a} \hat{n} - \hat{a}) E_n \\ &= (n-1) \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a} E_n \right). \end{aligned}$$

Normierung:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a} E_n, \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a} E_n \right) = \frac{1}{n} \left(E_n, \hat{a}^\dagger \hat{a} E_n \right) = \frac{1}{n} \left(E_n, \hat{n} E_n \right) = 1.$$

7.5 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Kehren wir nun zum ursprünglichen Problem zurück, in dem x und p nicht dimensionslos sind. Dann geht aus dem Vorhergehenden hervor, dass die Operatoren

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{k}) = \frac{1}{x_0 \sqrt{2}} (\hat{x} + ix_0^2 \hat{k})$$

und

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{k}) = \frac{1}{x_0 \sqrt{2}} (\hat{x} - ix_0^2 \hat{k})$$

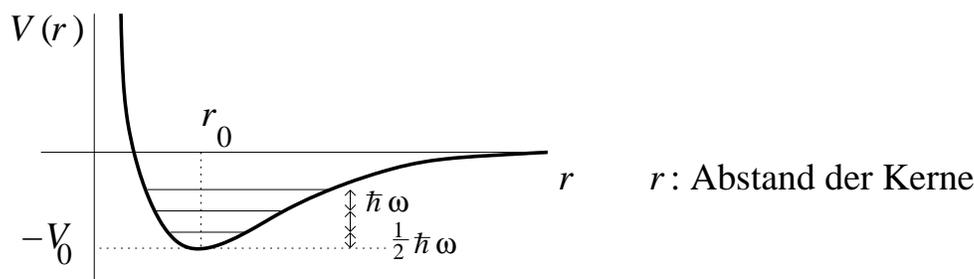
die Energie des Oszillators um einen Quant verringern bzw. vermehren,

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

Aus diesem Grund werden diese Operatoren “Vernichtungs-” bzw. “Erzeugungsoperatoren” genannt.

7.6 Anwendung

Kernschwingungen in einem zweiatomigen Molekül.



Für Schwingungen kleiner Amplitude:

$$V(r) = -V_0 + \frac{1}{2}m\omega^2(r - r_0)^2$$

für reduzierte Masse m mit $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

- Mögliche Energien der Schwingungszustände:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - V_0 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Grundzustand: $E_0 = -V_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega$, Unschärfe $\Delta r = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$. (Unsere Näherung, $V(r)$ durch das Potential eines harmonischen Oszillators zu ersetzen, ist nur gültig, wenn $\Delta r \ll r_0$.)

Experimentell kann man $\hbar\omega$ spektroskopisch bestimmen: Übergänge zwischen den Schwingungszuständen finden mit Absorption/Emission eines Photons mit Energie $\hbar\omega$ statt (für heteropolare Moleküle), oder mit Absorption und Reemission zweier Photonen mit Energiedifferenz $\hbar\omega$ ("Raman-Streuung"). Typische Schwingungsfrequenzen: $\omega \sim 10^{11}$ Hz (infrarot).

7.7 Kohärente Zustände

Vergleichen wir nun den quantenmechanischen harmonischen Oszillator mit dem klassischen harmonischen Oszillator. Der klassische harmonische Oszillator wird durch die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

beschrieben. Die Hamilton-Jacobi Gleichungen für x und p sind dann

$$\dot{x} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -m\omega^2 x.$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichungen ist (mit z einer komplexen Zahl):

$$x = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \operatorname{Re} \{ze^{-i\omega t}\}, \quad p = \sqrt{2\hbar m\omega} \operatorname{Im} \{ze^{-i\omega t}\}.$$

In dieser Notation findet man, dass $H = \hbar\omega|z|^2$. In dimensionlosen Variablen wird diese Lösung als

$$\tilde{x} = \frac{x}{x_0} = \sqrt{2} \operatorname{Re} \{ze^{-i\omega t}\}, \quad \tilde{k} = \frac{px}{\hbar} = \sqrt{2} \operatorname{Im} \{ze^{-i\omega t}\}$$

oder

$$a(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{x}(t) + i\tilde{k}(t)) = ze^{-i\omega t}$$

dargestellt.

Die stationären Zustände $|n\rangle$, die Eigenzustände des quantenmechanischen Hamilton-Operators sind, haben nicht die Eigenschaften des klassischen harmonischen Oszillators: In den stationären Zuständen $|n\rangle$ sind die Wahrscheinlichkeitsverteilungen vom Ort x und Impuls p zeitunabhängig, während x und p beim klassischen harmonischen Oszillator zeitabhängig sind. Spezifischer: in den stationären Zuständen $|n\rangle$ findet man

$$\bar{x} = 0, \quad \bar{p} = 0,$$

während x und p nicht null und zeitabhängig sind.

Wir haben schon gesehen, dass $\bar{x} = 0$ und $\bar{p} = 0$ für den Grundzustand. Dass $\bar{x} = 0$ und $\bar{p} = 0$ für beliebige $|n\rangle$ gilt, kann man beweisen, indem man die Operatoren \hat{x} und \hat{p} durch die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger ausdrückt,

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{ix_0\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger).$$

Da

$$\langle n|\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\langle n|n-1\rangle = 0$$

und

$$\langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle = 0$$

folgt, dass

$$\bar{x} = \langle n|\hat{x}|n\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \bar{p} = \langle n|\hat{p}|n\rangle = 0.$$

Die Energieeigenzustände $|n\rangle$ stellen deshalb nicht die Oszillationsbewegung des klassischen harmonischen Oszillators dar. Wir wollen jetzt Zustände konstruieren, für die die Erwartungswerte \bar{x} und \bar{p} die klassischen Schwingungen zeigen, und für die die Unschärfe in x und p minimal ist. Solche Zustände werden kohärente Zustände genannt. Um die Diskussion zu vereinfachen, werden wir die dimensionslosen Koordinaten \tilde{x} und \tilde{k} benutzen, anstatt x und p .

In einem Zustand mit $\tilde{x} \neq 0$ und $\tilde{k} \neq 0$ muss auch

$$\bar{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{x} + i\tilde{k}) \neq 0.$$

Ein kohärenter Zustand $|z\rangle$ ist definiert als ein normierter Zustand mit

$$\bar{a} = \langle z|\hat{a}|z\rangle = z \quad \text{und} \quad \overline{\hat{a}^\dagger \hat{a}} = \langle z|\hat{a}^\dagger \hat{a}|z\rangle = |z|^2.$$

Ein solcher Zustand entspricht maximal den Anforderungen eines klassischen Teilchens, da für ein klassisches Teilchen \tilde{x} und \tilde{k} reelle Zahlen sind, nicht Operatoren, so dass

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{x} + i\tilde{k}) \text{ „}=\text{“ } z \quad \text{und} \quad \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{\tilde{x}^2 + \tilde{k}^2}{2} \text{ „}=\text{“ } |z|^2.$$

Die kohärenten Zustände haben folgende Eigenschaften:

- Die Observablen \tilde{x} und \tilde{k} haben den Erwartungswert

$$\bar{\tilde{x}} = \sqrt{2}\text{Re } z(t), \quad \bar{\tilde{k}} = \sqrt{2}\text{Im } z(t).$$

Beweis: Es gilt

$$\begin{aligned}
 \bar{x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle z | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | z \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle z | \hat{a} | z \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle z | \hat{a}^\dagger | z \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle z | \hat{a} | z \rangle + \langle z | \hat{a} | z \rangle^*) \\
 &= \sqrt{2} \operatorname{Re} z,
 \end{aligned}$$

und ähnlich für \bar{k} .

- $|z\rangle$ ist ein \hat{a} -Eigenzustand, mit Eigenwert z , d.h. $\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle$.

Beweis: Berechne das Skalarprodukt von $(\hat{a} - z)|z\rangle$ mit sich selbst:

$$\begin{aligned}
 \|(\hat{a} - z)|z\rangle\|^2 &= \langle z | (\hat{a}^\dagger - z^*) (\hat{a} - z) | z \rangle \\
 &= \langle z | (\hat{a}^\dagger \hat{a} - z^* \hat{a} - z \hat{a}^\dagger + z z^*) | z \rangle \\
 &= \langle z | \hat{a}^\dagger \hat{a} | z \rangle - z^* \langle z | \hat{a} | z \rangle - z \langle z | \hat{a}^\dagger | z \rangle + z z^* \langle z | z \rangle \\
 &= |z|^2 - z^* z - z z^* + |z|^2 \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich, dass $(\hat{a} - z)|z\rangle = 0$.

- Man kann die kohärenten Zustände in der Basis der Energieeigenzustände entwickeln:

$$|z\rangle = e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle.$$

Beweis: Man findet, dass

$$\begin{aligned}
 \hat{a}|z\rangle &= e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} \hat{a}|n\rangle \\
 &= e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{(n-1)!}} |n-1\rangle \\
 &= z e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\
 &= z|z\rangle.
 \end{aligned}$$

- Normierung der kohärenten Zustände:

$$\langle z|z\rangle = e^{-|z|^2} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(z'^*)^{n'} z^n}{\sqrt{n'!n!}} \langle n'|n\rangle = e^{-|z|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|z|^{2n}}{n!} = 1.$$

- Zeitabhängigkeit der kohärenten Zustände:

$$|z(t)\rangle = e^{-i\omega t/2} |ze^{-i\omega t}\rangle.$$

Da der Operator \hat{a} in dem kohärenten Zustand den Erwartungswert z hat, sind die Erwartungswerte vom Ort x und Impuls p die gleichen wie in der klassischen Theorie. Konkret:

$$\overline{\tilde{x}(t)} = \sqrt{2}\operatorname{Re} z(t) = \sqrt{2}\operatorname{Re} ze^{-i\omega t}, \quad \overline{\tilde{k}(t)} = \sqrt{2}\operatorname{Im} z(t) = \sqrt{2}\operatorname{Im} ze^{-i\omega t}.$$

Dies sind die gleichen Oszillationen wie für den klassischen Oszillator.

Beweis: Für Energie-Eigenzustände gilt, dass

$$|n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = e^{-i\omega t/2 - i\omega n t} |n\rangle.$$

Damit findet man

$$\begin{aligned} |z(t)\rangle &= e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega t/2 - i\omega n t} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} e^{-\frac{|z|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ze^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \\ &= e^{-i\omega t/2} |ze^{-i\omega t}\rangle. \end{aligned}$$

- In den kohärenten Zuständen $|z\rangle$ sind die Streuungen des Ortes x und des Impulses p minimal, d.h., entsprechen denen im Grundzustand $|0\rangle$.

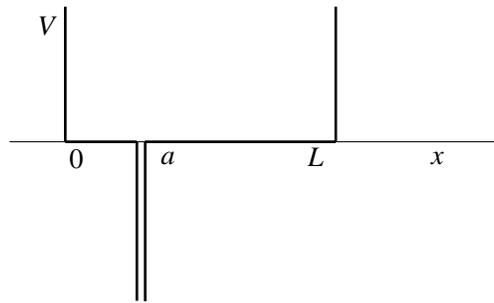
Beweis: Übung.

8 Doppelmulde

Um ein paar weitere interessante quantenmechanische Phänomene zu erklären betrachten wir nun das Potential einer "Doppelmulde",

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \text{ oder } x > L \\ -v_0\delta(x-a) & 0 < x < L \end{cases}$$

(Das Potential ist wie für ein Teilchen in einem Kasten der Größe L , aber mit einer (negativen) δ -Funktion Barriere.)



Die allgemeinen Lösungen für Energieeigenzustände zum Energie-Eigenwert $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ sind

$$\begin{aligned} 0 < x < a : \quad \psi(x) &= A \sin kx \\ a < x < L : \quad \psi(x) &= B \sin k(x - L). \end{aligned}$$

Die Anschlussbedingungen bei $x = a$ sind:

$$A \sin ka = B \sin k(a - L), \quad Ak \cos ka = Bk \cos k(a - L) + \frac{2mv_0}{\hbar^2} A \sin ka.$$

Nichttriviale Lösungen für A und B bestehen nur, wenn

$$\begin{aligned} \det \begin{pmatrix} \sin ka & \sin k(L - a) \\ k \cos ka - \frac{2mv_0}{\hbar^2} \sin ka & -k \cos k(L - a) \end{pmatrix} &= 0 \\ \Leftrightarrow -\frac{2mv_0}{\hbar^2 k} \sin ka \sin k(L - a) + \sin kL &= 0. \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde die Identität $\sin \alpha \cos \beta + \sin \beta \cos \alpha = \sin(\alpha + \beta)$ verwendet. Wir betrachten zuerst die Grenzübergänge von v_0 klein und v_0 groß: Ist v_0 klein, so werden die Energieeigenwerte von der Gleichung $\sin kL = 0$ bestimmt. Dies ist dieselbe Gleichung wie für ein Teilchen im Kasten ohne δ -Funktion Barriere. Ist v_0 dagegen groß, so sind die Energieeigenwerte von den Gleichungen $\sin ka = 0$ und $\sin k(L - a) = 0$ bestimmt: Wie für zwei Kästen der Breite a und $L - a$. Wir wollen diesen zweiten Grenzfall nun näher betrachten.

Aus der Gleichung

$$\frac{A}{B} = -\frac{\sin k(L - a)}{\sin ka}$$

schließt man: Wenn der Energieeigenwert aus der Gleichung $\sin ka = 0$ gefunden wird, so verschwindet B . Das Teilchen befindet sich dann im Bereich $0 < x < a$, also auf der linken Seite der Barriere. Wenn der Energieeigenwert aus der Gleichung $\sin k(L - a) = 0$ gefunden wird, so verschwindet A . Dann befindet sich das Teilchen im Bereich $a < x < L$, auf der rechten Seite.

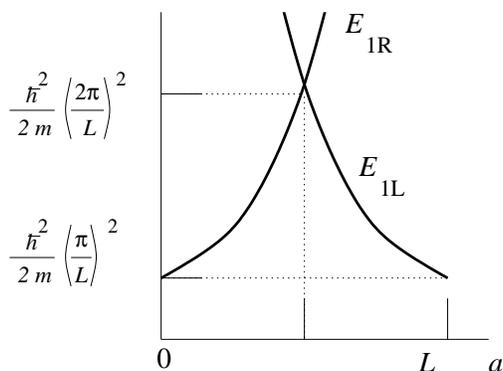
Ein sehr interessanter Fall tritt auf, wenn a so gewählt wird, dass beide Gleichungen $\sin ka = 0$ und $\sin k(L - a) = 0$ zur gleichen Zeit erfüllt sind. Um diese Situation zu untersuchen, beschränken wir uns auf den niedrigsten Energie-Eigenwert mit dem Teilchen im Bereich $0 < x < a$,

$$E_{1L}(a) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2,$$

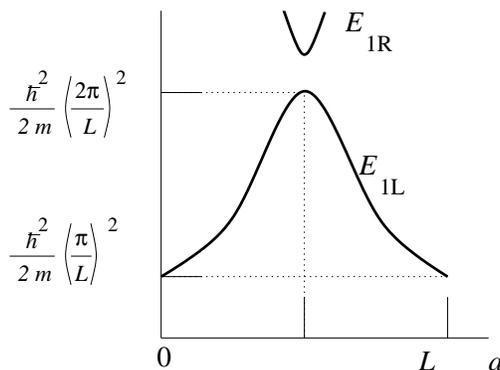
und auf den niedrigsten Energie-Eigenwert mit dem Teilchen im Bereich $a < x < L$,

$$E_{1R}(a) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L - a}\right)^2.$$

Im Limes $v_0 \rightarrow \infty$ sieht die a -Abhängigkeit dieser beiden Energie-Eigenwerte so aus:



Wenn das δ -Potential v_0 groß, aber nicht $\rightarrow \infty$: Dann wird die Entartung von E_{1R} und E_{1L} bei $a = \frac{L}{2}$ wird aufgehoben. Schematisch sieht dies so aus:



Für $a = L/2$ sind die Zustände nicht mehr in einem der beiden Teilbereiche lokalisiert, sondern sie sind symmetrische oder antisymmetrische Linearkombinationen der lokalisierten Zustände. Man kann dies so begründen:

1. Durch explizite Berechnung der Koeffizienten A und B für $a = \frac{L}{2}$. (gerade unter $x \rightarrow L - x$: $A = -B$, ungerade unter $x \rightarrow L - x$: $A = B$)
2. Für $a = L/2$ ist der Hamilton-Operator spiegelsymmetrisch um $x = a$. \Rightarrow Eigenzustände sind gerade/ungerade unter $x \rightarrow L - x$.

Die ungeraden Zustände haben $\psi(x) = 0$ für $x = a$. \Rightarrow Sie werden nicht vom δ -Potential beeinflusst und haben die gleiche Energie wie im Fall $v_0 = 0$.

Die geraden Zustände haben $\psi(x) \neq 0$ für $x = a$. Ihre Energie ist geändert im Vergleich zum Fall $v_0 = 0$

Wir wollen nun die beiden Energie-Eigenwerte E_1 genauer ausrechnen in der Nähe vom Entartungspunkt $a = L/2$ und die Koeffizienten A, B der Eigenzustände bestimmen, im Fall dass die Transparenz der Potentialbarriere klein ist (d.h. dass v_0 groß ist). Hierzu schreiben wir die Anschlussbedingungen als (wir multiplizieren die zweite Zeile des Gleichungssystems mit $-\hbar^2/2mv_0$):

$$\begin{pmatrix} \sin ka & \sin k(L-a) \\ \sin ka - \frac{\hbar^2 k}{2mv_0} \cos ka & \frac{\hbar^2 k}{2mv_0} \cos k(L-a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0.$$

Für eine δ -Barriere fanden wir für die Transmissionsamplitude $t(k)$:

$$t(k) = \frac{\hbar^2 k}{\hbar^2 k - imv_0},$$

so dass, für v_0 gross,

$$t(k) \rightarrow i \frac{\hbar^2 k}{mv_0} \equiv i\tau(k).$$

Die Anschlussbedingungen werden nun:

$$\begin{pmatrix} \sin ka & \sin k(L-a) \\ \sin ka - \frac{\tau(k)}{2} \cos ka & \frac{\tau(k)}{2} \cos k(L-a) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0.$$

Wir entwickeln um den Entartungspunkt, $E = E_0 + \delta E$, wobei

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2$$

der Energie-Eigenwert am Entartungspunkt $a = L/2$ im Limes $v_0 \rightarrow \infty$ ist. Wir benützen

$$\begin{aligned} k &= \frac{2\pi}{L} + \frac{dk}{dE} \delta E \\ &= \frac{2\pi}{L} + \frac{\delta E}{\hbar v} \end{aligned}$$

wobei

$$v = \left. \frac{dE}{\hbar dk} \right|_{k=\frac{2\pi}{L}} = \frac{2\pi\hbar}{mL}$$

die Geschwindigkeit ist, und schreiben

$$a = \frac{L}{2} + \delta a.$$

Für die Anschlussbedingungen findet man dann, zu erster Ordnung in δE , δa und $\tau \equiv \tau(k = \frac{2\pi}{L})$:

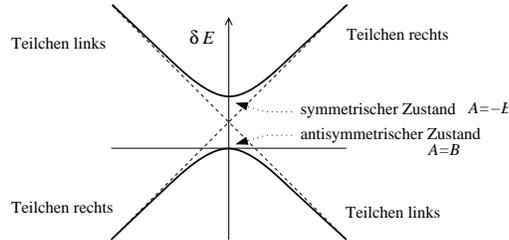
$$\begin{pmatrix} -\frac{2\pi\delta a}{L} - \frac{L\delta E}{2\hbar v} & \frac{2\pi\delta a}{L} - \frac{L\delta E}{2\hbar v} \\ \frac{\tau}{2} - \frac{2\pi\delta a}{L} - \frac{L\delta E}{2\hbar v} & \frac{\tau}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0.$$

Diese Gleichung kann nun in der Form einer Energie-Eigenwert-Gleichung geschrieben werden, in der die Matrix ein "effektiver Hamilton-Operator" wird. In diesem Schritt subtrahieren wir zunaechst die zweite Zeile von der ersten und vertauschen dann die beiden Zeilen. Ausserdem multiplizieren wir mit $\frac{2\hbar v}{L}$:

$$\begin{pmatrix} -\frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} + \frac{\hbar\tau v}{L} & -\frac{\hbar\tau v}{L} \\ -\frac{\hbar\tau v}{L} & \frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} + \frac{\hbar\tau v}{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \delta E \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

Die Energie-Eigenwerte sind nun:

$$\delta E_{\pm} = \frac{\hbar\tau v}{L} \pm \sqrt{\left(\frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar\tau v}{L}\right)^2}.$$



Man betrachtet

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} -\frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} + \frac{\hbar\tau v}{L} & -\frac{\hbar\tau v}{L} \\ -\frac{\hbar\tau v}{L} & \frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} + \frac{\hbar\tau v}{L} \end{pmatrix}$$

als Hamilton-Operator in einem zweidimensionalen Hilbertraum, in dem nur Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$, mit Teilchen links/rechts der Barriere, berücksichtigt werden. Der effektive Hamilton-Operator \tilde{H} stellt sich dann aus drei Beiträgen zusammen:

1. Energie der Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$ mit undurchlässiger Barriere

$$\delta E_L = -\frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \right],$$

$$\delta E_R = \frac{4\pi\hbar v\delta a}{L^2} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{L-a}\right)^2 - \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \right].$$

2. Energieverschiebung der Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$ durch "Tunneln" durch die Potentialbarriere

$$\delta E_L = \delta E_R = +\frac{\hbar\tau v}{L}$$

3. Kopplung der Zustände $|L\rangle$ und $|R\rangle$ durch die Potentialbarriere. Die Kopplung führt dazu, dass die Entartung bei $a = \frac{L}{2}$ aufgehoben wird.

Auch wenn das Problem der Doppelmulde, in der Form wie es hier behandelt wird, sehr akademisch ist, gelten die qualitativen Beobachtungen allgemein:

- Eine Kopplung zwischen entarteten quantenmechanischen Zuständen hebt die Entartung auf, auch wenn diese Kopplung nur schwach ist.
- Die Energie-Eigenwerte und die stationären Zustände können in der Nähe des Entartungspunktes durch das Diagonalisieren einer d -dimensionalen Matrix gefunden werden, wobei d die Zahl der entarteten Zustände ist.

Dieser Abschnitt wurde nicht in einer Vorlesung besprochen und ist kein Prüfungsgegenstand.

9 Quasiklassische Näherung

Laut Korrespondenzprinzip soll die Quantenmechanik im klassischen Limes (Wellenlänge λ klein) mit der klassischen Mechanik übereinstimmen. Dies wird besonders deutlich in der von Wentzel, Kramers und Brillouin (1926) eingeführte Näherung für Wellenfunktionen in einem beliebigen Potential in einer Dimension (auch "Quasiklassische Näherung" genannt).

1. Idee: Die Schrödinger Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

hat die Lösung

$$\psi(x) = C \exp\left(\frac{\pm ip_x}{\hbar}\right) \quad p = \sqrt{2m(E - U)}$$

wenn $U(x) = U$ konstant.

Man "hofft" nun, dass eine ähnliche Lösung, mit einem Ortsabhängigen Impuls

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}$$

auch gilt, wenn U von x abhängt, falls die Ortsabhängigkeit "langsam genug" ist. Dies würde mit der klassischen Mechanik übereinstimmen, in der der Impuls eines Teilchens ortsabhängig ist.

2. Formale Anwendung dieser Idee:

Ansatz: $\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}W(x)}$. Da $\psi(x)$ der Schrödinger Gleichung genügt, finden wir:

$$(W')^2 - i\hbar W'' - 2m(E - U(x)) = 0.$$

Wir entwickeln W als Potenzreihe in \hbar :

$$W(x) = W_0(x) + \frac{\hbar}{i}W_1(x) + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 W_2(x) + \dots$$

und lösen die Gleichung für W für jede Ordnung in \hbar separat.

0. Ordnung: $(W'_0)^2 - 2m(E - U(x)) = 0$;

1. Ordnung: $2W'_0W'_1 + W''_0 = 0$, usw.

Um die Koeffizienten W_0 und W_1 zu bestimmen reichen diese zwei Gleichungen aus. Die Lösung ist:

$$W_0 = \begin{cases} \pm \int^x \sqrt{2m(E - U(x))} dx', & E > U(x), \\ \pm i \int^x \sqrt{2m(U(x) - E)} dx', & E < U(x). \end{cases}$$

Der Anfangspunkt der Integrale kann frei gewählt werden.

- Für den Fall $E > U(x)$ haben wir $p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}$. Damit gilt dann, dass

$$W_0 = \pm \int p dx.$$

Der Koeffizient 0. Ordnung W_0 spielt eine Rolle in der klassischen Mechanik: Die Gleichungen für W_0 ,

$$W'_0 = p, \quad \frac{1}{2m} W_0'^2 + U(x) = E$$

sind formal identisch zur Hamilton-Jacobi Gleichung. Damit ist

$$S = \int p dx - Et = W_0 - Et$$

die klassische Wirkung.

Aus der Gleichung für den Koeffizient der 1. Ordnung finden wir:

$$W'_1 = -\frac{1}{2} \frac{W_0''}{W_0'} = -\frac{1}{2} (\ln W_0')'$$

woraus folgt, dass

$$W_1 = -\frac{1}{2} \ln W_0' + \text{const.} = -\frac{1}{2} \ln p(x) + \text{const.}$$

Damit ergibt sich das Endergebnis:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right),$$

wobei C_1, C_2 beliebige Konstanten sind.

- Für den Fall $E < U(x)$ schreiben wir

$$K(x) = \sqrt{\frac{2m(U(x) - E)}{\hbar^2}}.$$

Damit ergibt sich:

$$\psi = \frac{A_1}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(\int^x K(x') dx'\right) + \frac{A_2}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(-\int^x K(x') dx'\right),$$

mit A_1, A_2 beliebigen Konstanten.

3. In dieser Näherung haben wir $\hbar W''$ im Vergleich zu W'^2 vernachlässigt. Da $W \approx W_0$, ist diese Näherung daher gerechtfertigt, wenn $|\hbar W_0''| \ll |W_0'|^2$, d.h. wenn

$$\left| \frac{\hbar W_0''}{(W_0')^2} \right| = \hbar \left| \left(\frac{1}{W_0'} \right)' \right| \ll 1.$$

Aus $|W_0'| = p(x)$ folgt dann, dass die Näherung gerechtfertigt ist, wenn

$$\left| \left(\frac{\hbar}{p(x)} \right)' \right| = \left| \frac{\lambda'}{2\pi} \right| \ll 1$$

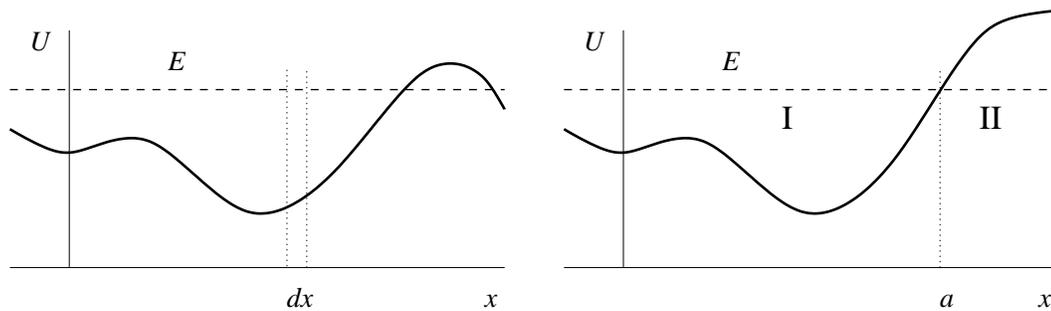
d.h. wenn

$$\frac{d}{dx} \lambda(x) \ll 1$$

Die Wellenlänge λ darf sich nur wenig ändern als Funktion des Ortes x . [Für ($E < U$) muss man die Wellenlänge λ durch die charakteristische Länge $\xi(x) = 1/K(x)$ ersetzen.]

4. Quasiklassische Interpretation vom Faktor $1/\sqrt{p}$ (für den Fall $E > U$):

Die Zeit dt , die das Teilchen im Intervall dx verbringt $\propto 1/p$. Daraus ergibt sich, dass die Dichte oder die Wahrscheinlichkeit $|\psi|^2 \propto 1/p$.



5. Betrachten wir nun die Situation, dass das Potential $U(x) < E$ für $x < a$ und $U(x) > E$ für $x > a$. Wir betrachten nun die Gültigkeit der WKB Lösungen für $x < a$ und $x > a$ getrennt.

Region I: "klassisch erlaubt". Die WKB Näherung ist gültig, wenn $E - U(x)$ groß genug.

Region II: "klassisch verboten". Die WKB gültig, wenn $U(x) - E$ groß genug.

In der Nähe von dem "klassischen Umkehrpunkt" $x = a$, gilt

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{sm(E - U(x))}} \rightarrow \infty \text{ wenn } x \rightarrow a.$$

Die WKB Näherung ist daher nicht gültig in der Nähe von dem klassischen Umkehrpunkt.

Frage: in Region I gilt:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx'\right).$$

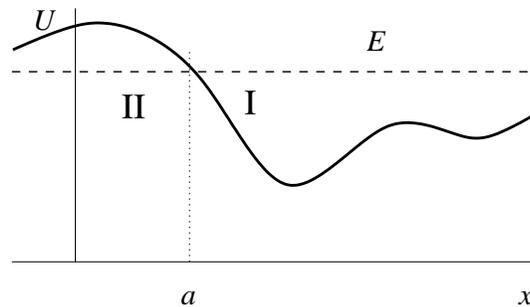
In Region II gilt:

$$\psi = \frac{A_1}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(\int_a^x K(x') dx'\right) + \frac{A_2}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(-\int_a^x K(x') dx'\right).$$

Gibt es eine Beziehung zwischen den Koeffizienten C_1, C_2, A_1, A_2 ?

Antwort:

$$C_1 = e^{-i\pi/4} \left(\frac{A_1}{2} + iA_2\right), \quad C_2 = e^{i\pi/4} \left(\frac{A_1}{2} - iA_2\right).$$



Im umgekehrten Fall (wobei $U(x) < E$ für $x > a$ und $U(x) > E$ für $x < a$), gilt in Region I (klassisch erlaubt):

$$\psi(x) = \frac{A_1}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(\int_x^a K(x') dx'\right) + \frac{A_2}{\sqrt{\hbar K(x)}} \exp\left(-\int_x^a K(x') dx'\right)$$

und in Region II (klassisch verboten):

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right)$$

Nun sind die Anschlussbedingungen:

$$C_1 = e^{-\frac{i\pi}{4}} \left(\frac{A_1}{2} + iA_2\right), \quad C_2 = e^{\frac{i\pi}{4}} \left(\frac{A_1}{2} - iA_2\right).$$

Wir beweisen die Anschlussbedingungen nun für den ersten Fall ($U'(a) > 0$). Man braucht eine exakte Lösung der Schrödinger Gleichung in der Nähe von $x = a$, da die WKB Näherung dort nicht gilt. Um a herum kann man $U(x)$ in $(x - a)$ entwickeln:

$$U(x) \approx U(a) + U'(a)(x - a) + \dots$$

Es gilt $U(a) = E$. Dann

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U'(a)(x - a)\right] \psi(x) = 0.$$

Diese Gleichung ist als "Airy Gleichung" bekannt und die zwei linear unabhängigen Lösungen werden durch die Airy-Funktionen

$$\text{Ai} \left[(x - a) \left(\frac{U'(a)2m}{\hbar} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad \text{und} \quad \text{Bi} \left[(x - a) \left(\frac{U'(a)2m}{\hbar} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

gegeben. Das asymptotische Verhalten der Airy Funktionen für grossen Werten des Arguments ist in der mathematischen Literatur bekannt:

$$\begin{aligned} \text{Ai}(y) &\sim \frac{\exp\left(-\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}}\right)}{2\sqrt{\pi}y^{\frac{1}{4}}}, & \text{Bi}(y) &\sim \frac{\exp\left(\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}}\right)}{\sqrt{\pi}y^{\frac{1}{4}}}, \\ \text{Ai}(-y) &\sim \frac{\sin\left(-\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}y^{\frac{1}{4}}}, & \text{Bi}(-y) &\sim \frac{\cos\left(\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}y^{\frac{1}{4}}}, \end{aligned}$$

für $y \rightarrow \infty$. Die allgemeine Lösung für $x \approx a$ ist nun

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{6}} \times \left\{ B_1 \text{Ai} \left[(x-a) \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + B_2 \text{Bi} \left[(x-a) \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \right\},$$

wobei B_1 und B_2 beliebige Koeffizienten sind. Einsetzen des asymptotischen Verhaltens der Airy Funktionen für $x \gg a$ und $x \ll a$ gibt dann:

$$\begin{aligned} \psi(x) \stackrel{x \gg a}{\sim} & \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} \left\{ \frac{1}{2} B_1 \frac{\exp \left(-\frac{2}{3} (x-a)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)}{(x-a)^{\frac{1}{4}}} \right. \\ & \left. + B_2 \frac{\exp \left(\frac{2}{3} (x-a)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)}{(x-a)^{\frac{1}{4}}} \right\}, \\ \psi(x) \stackrel{x \ll a}{\sim} & \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{-\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left\{ \frac{B_2 - iB_i}{2} \frac{\exp \left(\frac{2}{3} (a-x)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{i\pi}{4} \right)}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} \right. \\ & \left. + \frac{B_2 + iB_i}{2} \frac{\exp \left(-\frac{2}{3} (a-x)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2mU'(a)}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{i\pi}{4} \right)}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} \right\}. \end{aligned}$$

Vergleichen wir dies nun mit der WKB Lösung für $x \gg a$, dann finden wir:

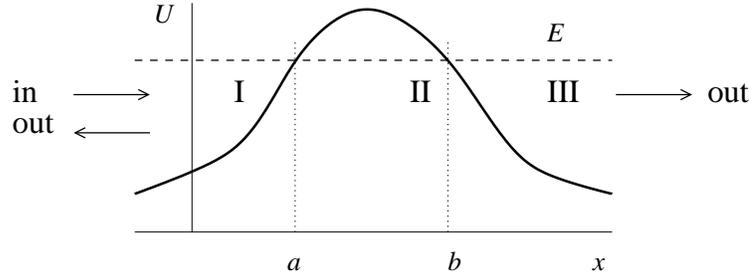
$$\begin{aligned} K(x) &= \sqrt{\frac{2mU'(a)(x-a)}{\hbar^2}} \Rightarrow \int_a^x K(x') dx' = \frac{2}{3} (x-a)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{2mU'(a)}{\hbar^2}} \\ \Rightarrow A_1 &= B_2, \quad A_2 = \frac{1}{2} B_1. \end{aligned}$$

Vergleichen wir die Asymptotik der Airy-Funktion-Lösung um $x = a$ herum mit der WKB Lösung für $x \ll a$ dann finden wir:

$$\begin{aligned} p(x) &= \sqrt{2mU'(a)(x-a)} \Rightarrow \frac{1}{\hbar} \int_x^a p(x') dx' = -\frac{2}{3} (a-x)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{2mU'(a)}{\hbar^2}} \\ \Rightarrow C_2 &= \left(\frac{B_2 - iB_i}{2} \right) e^{\frac{i\pi}{4}}, \quad C_1 = \left(\frac{B_2 + iB_i}{2} \right) e^{-\frac{i\pi}{4}}. \end{aligned}$$

Hieraus gehen die WKB-Anschlussbedingungen direkt hervor.

Beispiel: Tunneln durch eine Potentialbarriere. Drei Regionen werden unterschieden: $x < a$ (Region I), $a < x < b$ (Region II, klassisch verboten: "unter der Potentialbarriere"), $x > b$ (Region III). Wir suchen eine Lösung der Schrödinger Gleichung, wobei das Teilchen von links (negativem x) kommt. Die zugehörige allgemeine Lösung ist



$$\begin{aligned}
 \text{I: } \psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{p(x)}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx'} + \frac{r}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_x^a p(x') dx'}, \\
 \text{II: } \psi(x) &= \frac{A_1}{\sqrt{\hbar K(x)}} e^{\int_a^x K(x') dx'} + \frac{A_2}{\sqrt{\hbar K(x)}} e^{-\int_a^x K(x') dx'} \\
 &= \frac{A_1 e^{\int_a^b K(x') dx'}}{\sqrt{\hbar K(x)}} e^{-\int_x^b K(x') dx'} + \frac{A_2 e^{-\int_a^b K(x') dx'}}{\sqrt{\hbar K(x)}} e^{\int_x^b K(x') dx'}, \\
 \text{III: } \psi(x) &= \frac{t}{\sqrt{p(x)}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx'}.
 \end{aligned}$$

Hier sind r und t Reflektions bzw. Transmissionsamplituden. Aus den WKB-Anschlussbedingungen bei $x = b$ folgt, dass

$$\begin{aligned}
 t &= \left(\frac{1}{2} A_2 e^{-\int_a^b K(x') dx'} - i A_1 e^{\int_a^b K(x') dx'} \right) e^{i\pi/4}, \\
 0 &= \left(\frac{1}{2} A_2 e^{-\int_a^b K(x') dx'} + i A_1 e^{\int_a^b K(x') dx'} \right) e^{-i\pi/4},
 \end{aligned}$$

woraus folgt, dass

$$A_1 = \frac{1}{2} t e^{i\pi/4} e^{-\int_a^b K(x') dx'}, \quad A_2 = t e^{-i\pi/4} e^{\int_a^b K(x') dx'}.$$

Da A_1 exponentiell kleiner ist als A_2 , kann A_1 für die Betrachtung der Anschlussbedingungen bei $x = a$ vernachlässigt werden. Man findet dann:

$$A_2 = e^{i\pi/4} \Rightarrow t = ie^{-\int_a^b K(x')dx'} = ie^{-\int_a^b dx' \sqrt{(2m/\hbar^2)(U(x')-E)}}.$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit wird dann

$$T = |t|^2 = e^{-2 \int_a^b dx' \sqrt{(2m/\hbar^2)(U(x')-E)}}.$$

10 Quantenmechanik in 3 Dimensionen

10.1 Freies Teilchen

Die Operatoren $H = \hat{p}^2/2m$, p_x , p_y , p_z sind alle unter einander vertauschbar: Einergie-Eigenzustände können aus gemeinsamen Eigenzuständen dieser Operatoren gebildet werden. Die Impuls-Eigenzustände sind nicht entartet. Der Impuls-Eigenzustand zum Eigenwert \mathbf{p} ist: $|\mathbf{p}\rangle$, mit der Wellenfunktion

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Der Zustand $|\mathbf{p}\rangle$ ist Energieeigenzustand zum Eigenwert $E(\mathbf{p}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$

- Normierung: $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p'_x) \delta(p_y - p'_y) \delta(p_z - p'_z)$
- Vollständigkeit: $\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = \hat{1}$
- Entartung: Jeder Energieeigenwert $E > 0$ ist ∞ -fach entartet, da alle \mathbf{p} mit gleicher Norm die gleiche Energie geben. Bemerkung: Da die Energieeigenwerte entartet sind, gibt es noch andere Möglichkeiten, die Energieeigenzustände zu bilden. Ein weiteres Beispiel, Energieeigenzustände, die auch Drehimpulseigenzustände sind, folgt später.

10.2 Teilchen im kugelsymmetrischen Potential $V(r)$

Nun sind p_x, p_y, p_z nicht mehr erhalten. Aber: \hat{H} kommutiert mit den Komponenten des Drehimpulses \mathbf{l} ,

$$\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} :$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(r), \quad [\hat{H}, \hat{l}_x] = [\hat{H}, \hat{l}_y] = [\hat{H}, \hat{l}_z] = 0.$$

Beweis: In Aufgabe 3.2 wurde bewiesen, dass $[\hat{l}_z, \hat{r}] = 0$, wobei der Operator \hat{r} Multiplikation mit $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ darstellt. Hieraus folgt, dass auch $[\hat{l}_x, \hat{r}] = [\hat{l}_y, \hat{r}] = 0$, und dass $[\hat{l}_x, V(\hat{r})] = [\hat{l}_y, V(\hat{r})] = [\hat{l}_z, V(\hat{r})] = 0$ für eine beliebige Funktion $V(r)$.

Die Komponenten $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ sind untereinander jedoch nicht vertauschbar, da

$$\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y \right] = i\hbar \hat{l}_z, \quad \text{zyklisch.}$$

Deshalb sind die Komponenten des Drehimpulses nicht kommensurabel. Man kann nur eine Komponente festlegen. Normalerweise wählt man l_z . Es gibt aber einen aus \hat{l}_x und \hat{l}_y gebildeten Operator, der mit \hat{l}_z und mit \hat{H} kommutiert: $\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2$. Da \hat{l}_z mit sich selbst kommutiert, kann man anstatt $l_x^2 + l_y^2$ auch den Operator

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

nehmen.

Beweis: Siehe Aufgabe 3.2.

Zusammenfassend: Die Observablen H, l_z und l^2 sind kommensurabel. Energieeigenzustände können deshalb aus den gemeinsamen l_z, l^2 -Eigenzustände gebildet werden.

10.3 Eigenzustände und Spektrum der Operatoren \hat{l}_z, \hat{l}^2

Der Drehimpuls $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ hat die Dimension \hbar . Hieraus folgt, dass die Operatoren \hat{l}_z und \hat{l}^2 und (und auch \hat{l}_x und \hat{l}_y) in Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) nur auf die (dimensionslosen) Winkel θ und ϕ wirken.

Explizit findet man durch den Übergang auf Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) mit $x = r \cos \phi \sin \theta, y = r \sin \phi \sin \theta, z = r \cos \theta$, dass

$$\hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_r r \psi(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla \psi(\mathbf{r}) = -i\hbar \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \psi(\mathbf{r}),$$

wobei

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \\ \sin \phi \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\phi = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}$$

die Einheitsvektoren zu den Koordinaten r, θ bzw. ϕ sind. Aus den Orthonormalitätsrelationen $\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\phi, \mathbf{e}_\theta \times \mathbf{e}_\phi = \mathbf{e}_r$ und $\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_r = \mathbf{e}_\theta$ folgt dann, dass

$$\hat{\mathbf{l}} = -i\hbar \left(\mathbf{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Hieraus folgt dass

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Die Operatoren \hat{l}_x und \hat{l}_y lassen sich bequemer durch die linearen Kombinationen $\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$ darstellen,

$$\hat{l}_\pm = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Schliesslich findet man so auch, dass

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right).$$

Da die Operatoren \hat{l}_z und \hat{l}^2 nur auf die Winkelkoordinaten θ und ϕ wirken, kann man das Eigenwertproblem in Hilbertraum \mathcal{H}^Y der Funktionen $Y(\theta, \phi)$ auf der Kugelfläche lösen, wobei das Skalarprodukt für Funktionen $Y(\theta, \phi)$ als

$$(Y', Y) = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y'(\theta, \phi)^* Y(\theta, \phi).$$

definiert ist.

Wir werden nun zuerst die wichtigsten Ergebnisse zum Spektrum und zu den Eigenfunktionen der Operatoren \hat{l}_z, \hat{l}^2 zusammenfassen. Die Herleitung wird danach besprochen.

- Die Eigenwerte des Operators \hat{l}^2 sind

$$\hbar^2 l(l+1), \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots$$

Die ganze Zahl l wird “Nebenquantenzahl” genannt.

- Die Eigenwerte des Operators \hat{l}_z sind

$$\hbar m, \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

Die ganze Zahl m wird “Magnetische Quantenzahl” genannt.

- Die Eigenwertpaare (m, l) sind nicht entartet und die zugehörige Eigenfunktion auf der Kugelfläche wird $Y_{lm}(\theta, \phi)$ geschrieben. Diese Funktionen werden “Kugelflächenfunktion” oder “spherical harmonics” genannt.

Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen:

1. Explizit gilt:

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

Explizite Ausdrücke für $l = 0, 1, 2$:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} & Y_{20}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{10}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta & Y_{2\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} & Y_{2\pm 2}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned}$$

Bemerkung: Für $m = 0$ gilt:

$$Y_{l0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta),$$

wobei P_l das Legendre Polynom ist,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

2. Normierung:

$$(Y_{l'm'}, Y_{lm}) = \delta_{l'l'} \delta_{mm'}.$$

3. Die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ und $Y_{l,-m}$ sind verwandt:

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi)^* (-1)^m.$$

4. Vollständigkeit: Jede Funktion $Y(\theta, \phi)$ auf der Kugelfläche kann in den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ entwickelt werden,

$$Y(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (Y_{lm}, Y) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

5. Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Paritätsoperators P ,

$$P Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi).$$

6. Eine \hat{l}^2 -Eigenfunktion zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, \dots$ wird eine “s-”, “p-”, “d-”, “f-” Funktion genannt:

$l =$	0	1	2	3	4	5	\dots
Abkürzung	s	p	d	f	g	h	\dots

7. Ein wichtiges mathematisches Ergebnis, das hier leider nicht bewiesen werden kann, ist das Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen: Seien \mathbf{e} und \mathbf{e}' zwei (normierte) Raumrichtungen, die durch Polarwinkel (θ, ϕ) bzw. (θ', ϕ') definiert werden, d.h.

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}' = \begin{pmatrix} \cos \phi' \sin \theta' \\ \sin \phi' \sin \theta' \\ \cos \theta' \end{pmatrix},$$

dann gilt:

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta', \phi')^* Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \alpha)$$

wobei $\cos \alpha = \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'$, α ist der Winkel zwischen \mathbf{e} und \mathbf{e}' , und $P_l(y)$ ein Legendre-Polynom.

In dem Beweis dieser Behauptungen spielen die Operatoren

$$\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$$

eine wichtige Rolle.

Nun folgen die Beweise:

- In Polarkoordinaten gilt, dass $\hat{l}_z = -i\hbar \partial / \partial \phi$. Das Spektrum von \hat{l}_z folgt dann aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{l}_z Y(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} = m\hbar Y(\theta, \phi),$$

wobei m (a priori) eine reelle Zahl ist. Die allgemeine Lösung ist:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi},$$

wobei $\Theta(\theta)$ eine willkürliche Funktion von θ ist, mit der Normierung

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta |\Theta(\theta)|^2 = 1.$$

Da $Y(\theta, \phi) = Y(\theta, \phi + 2\pi)$ muss gelten: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

- Das Spektrum von \hat{l}^2 lässt sich mit einer algebraischen Methode bestimmen. Hierzu gibt es folgende Behauptungen, die getrennt bewiesen werden:

1. Alle Eigenwerte des Operators \hat{l}^2 sind nicht-negativ. Sie können deshalb als $\hbar^2 l(l+1)$ geschrieben werden, wobei $l \geq 0$ (a priori) eine reelle Zahl ist.
2. Wenn $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar m$ Eigenwerte von \hat{l}^2 und \hat{l}_z sind, die zum gleichen Eigenzustand gehören, dann gilt

$$|m| \leq l.$$

3. Eine eventuelle Eigenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ mit $m = -l$ genügt der Gleichung

$$\hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = 0.$$

Es gibt eine (und nur eine) Lösung dieser Gleichung:

$$Y_{l,-l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{e^{-il\phi} \sin^l \theta}{2^l l!}.$$

Hieraus folgt, dass das Eigenwertpaar $(l, m = -l)$ nicht entartet ist (im Hilbertraum \mathcal{H}^Y der Kugelflächenfunktionen).

4. Sei $Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine normierte Eigenfunktion von \hat{l}^2 und \hat{l}_z zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar m$, und sei $m > -l$, dann ist

$$\frac{1}{\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}} \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi)$$

eine normierte Eigenfunktion der Operatoren \hat{l}^2 und \hat{l}_z zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar(m-1)$.

Hieraus folgt, dass nur Eigenwerte $\hbar m$ mit $m - (-l)$ ganzzahlig auftreten können, und dass solche Eigenwerte nicht entartet sind. Da m ganzzahlig ist, muss l auch ganzzahlig sein.

5. Eine eventuelle Eigenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ mit $m = l$ genügt der Gleichung

$$\hat{l}_+ Y_{lm}(\theta, \phi) = 0.$$

Es gibt eine (und nur eine) Lösung dieser Gleichung:

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{e^{il\phi} \sin^l \theta}{2^l l!}.$$

Hieraus folgt, dass das Eigenwertpaar $(l, m = l)$ nicht entartet ist (im Hilbertraum \mathcal{H}^Y der Kugelflächenfunktionen).

6. Sei $Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine normierte Eigenfunktion von \hat{l}^2 und \hat{l}_z zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar m$, mit $m < l$, dann ist

$$\frac{1}{\hbar \sqrt{(l-m)(l+m+1)}} \hat{l}_+ Y_{lm}(\theta, \phi)$$

eine normierte Eigenfunktion zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar(m+1)$.

Hieraus folgt, dass alle Eigenwerte $m = -l, m = -l+1, \dots$, bis zu $m = l$ tatsächlich auftreten, und dass es eine explizite Konstruktion der Eigenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ gibt.

Zusammenfassend: Die Eigenwerte des Operators \hat{l}^2 sind von der Form $\hbar^2 l(l+1)$, mit $l \geq |m|$ ganzzahlig. Diese Eigenwerte sind nicht entartet. Die Eigenfunktionen werden durch

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\hbar^{l+m}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!(l+m)!}} \hat{l}_+^{l+m} Y_{l,-l}(\theta, \phi)$$

gegeben. (Diese Gleichung legt auch den unbestimmten Phasenfaktor in $Y_{lm}(\theta, \phi)$ fest.)

Wichtige Bemerkung: Es gilt für die sogenannten "Leiteroperatoren" \hat{l}_\pm , dass

$$\begin{aligned} \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \hbar Y_{l,m-1}(\theta, \phi), \\ \hat{l}_+ Y_{lm}(\theta, \phi) &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \hbar Y_{l,m+1}(\theta, \phi). \end{aligned}$$

Nun folgen die Beweise der einzelnen Behauptungen:

1. Sei Y_l eine \hat{l}^2 -Eigenfunktion zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$. Dann

$$\begin{aligned} \hbar^2 l(l+1) &= \left(Y_l, \hat{l}^2 Y_l \right) \\ &= \left(Y_l, \hat{l}_x^2 Y_l \right) + \left(Y_l, \hat{l}_y^2 Y_l \right) + \left(Y_l, \hat{l}_z^2 Y_l \right) \\ &= \left(\hat{l}_x Y_l, \hat{l}_x Y_l \right) + \left(\hat{l}_y Y_l, \hat{l}_y Y_l \right) + \left(\hat{l}_z Y_l, \hat{l}_z Y_l \right) \\ &\geq 0. \end{aligned}$$

2. Aus $(\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) \geq 0$ mit $\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y$ und Y_{lm} Eigenfunktion zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar m$, folgt:

$$(Y_{lm}, \hat{l}_+ \hat{l}_- Y_{lm}) \geq 0,$$

mit $\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y = \hat{l}_-^\dagger$. Es gilt:

$$\hat{l}_+ \hat{l}_- = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 - i[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 + \hbar \hat{l}_z.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
 (Y_{lm}, \hat{l}_+ \hat{l}_- Y_{lm}) &= \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m(m-1) \\
 &= \hbar^2 (l+m)(l-m+1) \\
 &\geq 0 \\
 &\Rightarrow -l \leq m \leq l+1.
 \end{aligned}$$

Ebenso findet man aus $(\hat{l}_+ Y_{lm}, \hat{l}_+ Y_{lm}) \geq 0$, dass

$$-l-1 \leq m \leq l.$$

3. Es gibt $m = -l$, nur wenn

$$(Y_{lm}, \hat{l}_+ \hat{l}_- Y_{lm}) = (\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) = 0 \Leftrightarrow \hat{l}_- Y_{lm} = 0.$$

Mit

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

und

$$\hat{l}_- = \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

folgt, dass (mit $m = -l$):

$$-\frac{d\Theta}{d\theta} + l \cot \theta \Theta = 0.$$

Diese Gleichung hat die Lösung $\Theta(\theta) = \text{const} \cdot (\sin \theta)^l$.

4. • $\hat{l}_z \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = (\hat{l}_- \hat{l}_z + [\hat{l}_z, \hat{l}_-]) Y_{lm}(\theta, \phi)$.

Es gilt

$$\begin{aligned}
 [\hat{l}_z, \hat{l}_-] &= [\hat{l}_z, \hat{l}_x] - i[\hat{l}_z, \hat{l}_y] \\
 &= i\hbar \hat{l}_y - \hbar \hat{l}_x \\
 &= -\hbar \hat{l}_-.
 \end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass $\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine Eigenfunktion des Operators \hat{l}_z zum Eigenwert $\hbar(m-1)$ ist:

$$\begin{aligned}
 \hat{l}_z \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) &= (\hat{l}_- \hat{l}_z - \hbar \hat{l}_-) Y_{lm}(\theta, \phi) \\
 &= \hbar(m-1) Y_{lm}(\theta, \phi).
 \end{aligned}$$

- Da \hat{l}_- und \hat{l}^2 vertauschbar sind:

$$\hat{l}^2 \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = \hat{l}_- \hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Hieraus folgt, dass $\hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine Eigenfunktion des Operators \hat{l}^2 zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ ist:

$$\hat{l}^2 \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi).$$

- Normierung:

$$(\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) = (Y_{lm}, \hat{l}_+ \hat{l}_- Y_{lm}) = \hbar^2 (l(l+1) - m(m-1)) = \hbar^2 (l+m)(l-m+1).$$

5. wie für 3.

6. wie für 4.

10.4 Energie-Eigenwertprobleme in einem kugelsymmetrischen Potential

10.4.1 Allgemeine Theorie

Für ein Potential $V(r)$ sind \hat{l}_z und \hat{l}^2 erhalten. Damit können die Energie-Eigenfunktionen auch als \hat{l}_z - und \hat{l}^2 -Eigenfunktionen gewählt werden. Wir schreiben:

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Normierung: $\int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 = 1$.

In Kugelkoordinaten lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} E\psi(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \\ &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Mit

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

schreibt man die Schrödinger-Gleichung dann als

$$E\psi(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} \psi(\mathbf{r}).$$

Dieser Hamilton-Operator teilt sich auf in "radiale kinetische Energie" (r -Term), "Rotationsenergie" (l -Term), und Potentielle Energie ($V(r)$).

Einsetzen von $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ gibt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r).$$

Man bringt diese Gleichung in eine Form, die der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung sehr ähnlich ist, indem man $R(r) = \frac{1}{r} f(r)$ setzt, sodass

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) f(r) = Ef(r).$$

Normierung:

$$\int_0^\infty dr |f(r)|^2 = 1.$$

Diese Gleichung wird die “radiale Schrödinger-Gleichung” genannt. Die Kombination

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

ist als ein effektives Potential für die radiale Bewegung zu betrachten.

Bemerkung: Da die Transformation $R(r) = r^{-1}f(r)$ singularär ist für $r \rightarrow 0$, fordert man, dass $f(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$.

10.4.2 Freies Teilchen

Das Potential $V(r) = 0$ ist (trivialerweise) kugelsymmetrisch. Deshalb kann man die Energieeigenfunktionen in der Form $\psi(\mathbf{r}) = r^{-1}f(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ wählen, wobei

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) f(r) = Ef(r).$$

Da das effektive Potential nicht-negativ ist: Es gibt keine Lösungen für $E < 0$.

Für $E > 0$: Sei $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, dann

$$\left(-\frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} - 1 \right) f(r) = 0.$$

Dies ist eine Differentialgleichung 2. Ordnung: Es gibt zwei linear unabhängige Lösungen für jeden k -Wert und jedes l . Für $l = 0$ sind die Lösungen:

$$f_0(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(kr), \quad g_0(r) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(kr).$$

Für allgemeines l bestimmt man die Lösungen aus der Rekursionsformel

$$\begin{aligned} f_{l+1}(r) &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) f_l(r), \\ g_{l+1}(r) &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) g_l(r). \end{aligned}$$

Beweis: Aus $\frac{d^2}{dr^2} \frac{1}{r} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r^3}$ folgt:

$$\frac{d^2}{dr^2} f_l = \left(-k^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f_l.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) f_l &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) \left(\frac{d^2}{dr^2} f_l \right) + \frac{l+1}{kr^2} \left(\frac{2}{r} - 2 \frac{d}{dr} \right) f_l \\ &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) \left(-k^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f_l + \frac{2(l+1)}{kr^2} \left(\frac{1}{r} - \frac{d}{dr} \right) f_l \\ &= \left(-k^2 + \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} \right) \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) f_l, \end{aligned}$$

und das Gleiche für g_l .

Diese Lösungen haben folgende Eigenschaften:

- Explizit, für $l = 0, 1$:

$$\begin{aligned} f_0(r) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin kr, \\ g_0(r) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos kr, \\ f_1(r) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\sin kr}{kr} - \cos kr \right), \\ g_1(r) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\sin kr + \frac{\cos kr}{kr} \right). \end{aligned}$$

- Asymptotisch, für $kr \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} f_l(r) &\rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \\ g_l(r) &\rightarrow -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \end{aligned}$$

- Asymptotisch, für $kr \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} f_l(r) &\rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(kr)^{l+1}}{\prod_{\nu=1}^l (2\nu+1)} \\ g_l(r) &\rightarrow -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(kr)^l \prod_{\nu=1}^l (2\nu+1) \end{aligned}$$

Man definiert

$$\begin{aligned}
 j_l(kr) &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{f_l(kr)}{r} && \text{“sphärische Besselfunktion”} \\
 y_l(kr) &= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{g_l(kr)}{r} && \text{“sphärische Neumannfunktion”} \\
 \Rightarrow f_l(r) &= kr \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) && g_l(r) = kr \sqrt{\frac{2}{\pi}} y_l(kr)
 \end{aligned}$$

Dann sind

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Energie-Eigenfunktionen für ein freies Teilchen in Kugelkoordinaten. Die Normierung ist:

$$(\psi_{klm}, \psi_{k'l'm'}) = \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Bemerkung: Wir haben nun zwei Sätze Energie-Eigenfunktionen für ein freies Teilchen in drei Dimensionen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} k j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Beide Sätze sind vollständig, d.h. es ist möglich, Basisfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als lineare Kombination von Basisfunktionen $\psi_{klm}(r, \theta, \phi)$ zu schreiben. Insbesondere können die Funktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als Linearkombination der Basisfunktionen $\psi_{klm}(r, \theta, \phi)$ geschrieben werden:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \sum_{l,m} e^{i\pi \frac{l}{2}} Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{k}}, \phi_{\mathbf{k}}) \psi_{klm}(\mathbf{r})$$

wobei $\theta_{\mathbf{k}}$ und $\phi_{\mathbf{k}}$ die Polarwinkel für die Richtung \mathbf{k} darstellen. (Ohne Beweis.) Spezieller Fall, $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{ikz} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\pi \frac{l}{2}} j_l(kr) P_l(\cos \theta).$$

10.4.3 Teilchen im Coulomb-Potential: Wasserstoffatom

Wir besprechen nun ein vereinfachtes Modell für das Wasserstoffatom und für die "Ein-Elektron-Ionen" wie He^+ , Li^{2+} usw. Die Vereinfachungen dieses Modells sind:

- Spin wird nicht berücksichtigt,
- es ist eine nicht-relativistische Theorie,
- die elektromagnetische Wechselwirkung wird durch das Coulomb-Potential ersetzt,
- die Protonenmasse $\rightarrow \infty$, so dass nur ein Teilchen (das Elektron) betrachtet werden muss.

Die Ladung des Atomkerns wird mit Ze bezeichnet. Mit diesen Vereinfachungen lautet der Hamilton Operator für das Elektron:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Das Potential $V(r) = -Ze^2/r$ ist Kugelsymmetrisch. Deshalb sucht man Energie-Eigenfunktionen der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} f(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

wobei $f(r)$ der radialen Schrödinger-Gleichung genügt:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right\} f(r) = E f(r).$$

Die charakteristische Länge für dieses Problem ist der "Bohrsche Radius"

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

Die charakteristische Energie ist $e^2/a_0 \approx 27.2 \text{ eV}$. Mithilfe von a_0 und $e^2/a_0 Z$ führen wir nun "atomare Dimensionen" ein:

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= \frac{r}{a_0}, \\ \tilde{E} &= \frac{E}{e^2/a_0}, \\ \tilde{f} &= \sqrt{a_0} f. \end{aligned}$$

Die Normierungsbedingung für die Funktion \tilde{f} lautet nun:

$$\int_0^\infty d\tilde{r} \left| \tilde{f}(\tilde{r}) \right|^2 = 1.$$

Die radiale Schrödingergleichung lautet

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\tilde{r}^2} + \frac{l(l+1)}{2\tilde{r}^2} - \frac{Z}{\tilde{r}} \right\} \tilde{f} = \tilde{E} \tilde{f}.$$

Wir erwarten gebundene Zustände und diskrete Energie-Eigenwerte für $E < 0$, und nicht-gebundene Zustände und ein kontinuierliches Spektrum für $E > 0$. Wir beschränken uns hier auf das Spektrum und die Eigenzustände für $E < 0$. Zuerst fassen wir die wichtigsten Ergebnisse zusammen; die mathematische Herleitung folgt danach.

Die Lösung für die radialen Energie-Eigenfunktionen \tilde{f} ist:

$$\tilde{f}_{nl}(\tilde{r}) = -\frac{1}{n} \left(\frac{2Z\tilde{r}}{n} \right)^{l+1} \sqrt{\frac{Z(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\tilde{r}}{n} \right) e^{-\tilde{r} \frac{Z}{n}}$$

wobei $\mathcal{L}_r^s(x)$ das “zugeordnete Laguerre Polynom” vom Grad $r - s$ ist:

$$\mathcal{L}_r^s(x) = \frac{d^s}{dr^s} L_r(x),$$

mit $L_r(x)$ “Laguerre Polynom”, und

$$n = 1, 2, \dots, l + 1$$

eine ganze Zahl. Die zugehörige Energie-Eigenwert $\tilde{E}_{nl} = -Z^2/2n^2$.

In physikalischen Einheiten:

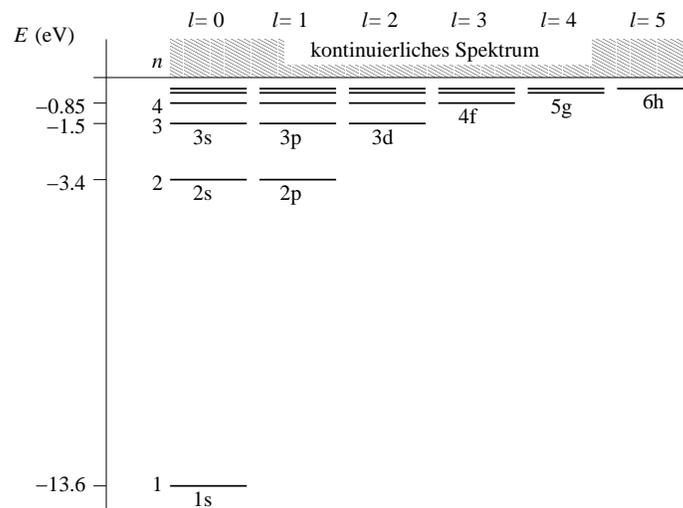
$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(\mathbf{r}) &= Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}(r), \\ R_{nl}(r) &= -\frac{2a_0^{-\frac{3}{2}}}{n^2} \sqrt{\frac{Z^3(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{rZ}{na_0}}, \\ E_n &= -\frac{(Ze)^2}{2a_0 n^2}. \end{aligned}$$

Die drei auftretenden Quantenzahlen sind:

- n : "Hauptquantenzahl", $n = 1, 2, \dots$,
- l : "Nebenquantenzahl", $l = 0, 1, \dots, n - 1$,
- m : "magnetische Quantenzahl", $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Die Energie-Eigenwerte E_n sind n^2 -fach entartet: Zu jedem n gehören die l -Werte $l = 0, \dots, n - 1$. Zu jeem l gehören $2l + 1$ m -Werte. Die Entartung ist dann $\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2$.

Die Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) werden schematisch so dargestellt ($e^2/2a_0 \approx 13.6$ eV):

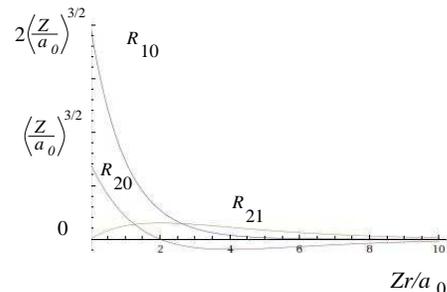


Einfachste Beispiele der radialen Wellenfunktionen:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}},$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}.$$



Nun folgen die Beweise: Für $\tilde{E} < 0$ führt man die Variable

$$x = 2\tilde{r}\sqrt{-2\tilde{E}}$$

ein. Dann lautet die radiale Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{Z}{x\sqrt{-2\tilde{E}}} - \frac{1}{4} \right\} \tilde{f} = 0.$$

Wir suche Lösungen, die normierbar sind, und die regulär für $x \rightarrow 0$ sind. Diese beiden Anforderungen werden nun separat untersucht.

- Normierbarkeit wird durch das Verhalten der Lösungen für x gross bestimmt. Asymptotisch gilt, für $x \rightarrow \infty$:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \right) \tilde{f} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{f}(x) \sim Ae^{-\frac{1}{2}x} + Be^{\frac{1}{2}x},$$

mit beliebigen Konstanten A und B . Da f normierbar sein muss, muss gelten, dass $B = 0$.

- Asymptotisch gilt, für $x \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \right) \tilde{f} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{f}(x) \sim Cx^{l+1} + Dx^{-l}.$$

Da f regulär sein muss für $x \rightarrow 0$, muss gelten, dass $D = 0$. [Bemerkung: Der Fall $l = 0$ ist spezial. Hier geht man zurück zur ursprünglichen Schrödingergleichung. Einsetzen von $R(r) = f(r)/r \propto 1/r$ gibt dann in der kinetischen Energie einen Beitrag $\Delta(1/r) \propto \delta(\mathbf{r})$, was eine Lösung der Eigenwertgleichung im Punkt $\mathbf{r} = 0$ ausschliesst.]

Das asymptotische Verhalten der Lösungen für x klein und x gross motiviert nun folgenden Ansatz:

$$\tilde{f}(x) = x^{l+1} \mathcal{L}(x) e^{-\frac{1}{2}x},$$

wobei $\mathcal{L}(x)$ eine Funktion von x ist mit endlichem Limes für $x \downarrow 0$ und die schnell genug klein wird bei grossem x , sodass die Normierung von f gewährleistet ist. Einsetzen in die radiale Schrödinger-Gleichung gibt:

$$\left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + (2l+2)(-x) \frac{d}{dx} + \left(\frac{Z}{\sqrt{-2\tilde{E}}} - l - 1 \right) \right\} \mathcal{L}(x) = 0$$

Wir versuchen nun eine Lösung für $\mathcal{L}(x)$ zu finden, in der Form einer Potenzreihe,

$$\mathcal{L}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k.$$

Das gibt dann die Rekursionsbeziehungen

$$c_{k+1} = c_k \frac{k - \left(\frac{Z}{\sqrt{-2\tilde{E}}} - l - 1 \right)}{(k+1)(2l+2+k)} \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Wenn die Potenzreihe nicht bei endlichem k abbricht — sodass $\mathcal{L}(x)$ ein Polynom in x ist —, gilt asymptotisch für $k \rightarrow \infty$:

$$c_{k+1} \approx \frac{c_k}{k} \quad \Rightarrow \quad c_k \sim \frac{1}{k!}.$$

Dann $\mathcal{L}(x) \sim e^x$, und $f(x)$ ist nicht normierbar. Daher: Die Potenzreihe muss bei endlichem k abbrechen und $\mathcal{L}(x)$ ist ein Polynom.

Sei $n_r = 0, 1, 2, \dots$ der Grad dieses Polynoms. Dann muss gelten, dass $c_{n_r} = 0$. Hieraus folgt, dass

$$n_r = \frac{Z}{\sqrt{-2\tilde{E}}} - l - 1.$$

Solche Polynome werden, bei geeigneter Wahl des Koeffizienten c_0 , “zugeordnete Laguerre Polynome” $\mathcal{L}_{n_r+2l+1}^{2l+1}$ genannt. Wenn wir einführen $n = n_r + l + 1$ mit $n = l + 1, l + 1, \dots$, dann finden wir nun:

$$\tilde{E} = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \mathcal{L}(x) \equiv \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}(x).$$

11 Zeitunabhängige Störungsrechnung

Sei $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1$ ein Hamiltonoperator, sodass

- das Spektrum und die Energie-Eigenzustände von \hat{H}_0 bekannt sind,
- λ ein kleiner, dimensionsloser Parameter ist.

Dann können die Energie-Eigenzustände und das Spektrum von \hat{H} in einer Potenzreihe in λ entwickelt werden:

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \\ |\psi\rangle &= |\psi^{(0)}\rangle + \lambda |\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

Hier ist $E^{(0)}$ ein Eigenwert zum Hamilton-Operator \hat{H}_0 und $|\psi^{(0)}\rangle$ ein zugehöriger Eigenzustand. Wir haben hier ein Energieniveau und einen Eigenzustand herausgegriffen und den Einfluss der Störung angegeben. Nun werden wir die Koeffizienten $E^{(j)}$ und $|\psi^{(j)}\rangle$ in der Potenzreihenentwicklung explizit berechnen.

[Bemerkung: Eine solche Potenzreihenentwicklung ist vor allem relevant, wenn die "Störung" $\lambda\hat{H}_1$ klein ist, und die Potenzreihen konvergent sind.]

11.1 Störungstheorie für einen nicht-entarteten Eigenwert $E_n^{(0)}$

Sei $\{|\psi_k^{(0)}\rangle\}$ eine orthonormale Basis aus \hat{H}_0 -Eigenzuständen

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle.$$

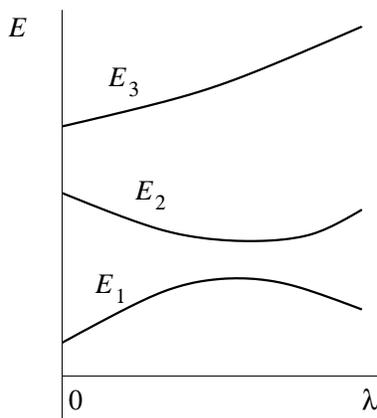
Sei $E_n^{(0)}$ ein nicht-entarteter Eigenwert mit Eigenzustand $|\psi_n^{(0)}\rangle$. Sei $E_n(\lambda)$ der Eigenwert des Hamilton-Operators $\hat{H}(\lambda)$, der im Limes $\lambda \rightarrow 0$ zu $E_n^{(0)}$ geht und sei $|\psi_n(\lambda)\rangle$ der zugehörige Eigenzustand:

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi_n(\lambda)\rangle &= E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle, \\ E_n(\lambda) &\xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} E_n^{(0)}, \\ |\psi_n(\lambda)\rangle &\xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned}$$

(Letzteres folgt, da $E_n^{(0)}$ nicht entartet ist!) Wir wählen die “Normierung” von $|\psi_n(\lambda)\rangle$ als

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n(\lambda) \rangle = 1.$$

Bemerkung: Am Ende der Berechnung werden wir dann $\langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle$ ausrechnen und $|\psi_n(\lambda)\rangle$ wie üblich normieren.



Mit den Potenzreihen

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned}$$

wird die Energie-Eigenwert-Gleichung $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$ nun als

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots \right) \\ &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned}$$

geschrieben. Diese Gleichung wird nun für jede Ordnung in λ separat gelöst.

0. Ordnung: $\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$

1. Ordnung: $\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}_1|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$

2. Ordnung: $\hat{H}_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}_1|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$

usw.

0. Ordnung: Der Gleichung der 0. Ordnung wird genügt, weil E_n^0 ein Eigenwert des Operators \hat{H}_0 ist. (Trivial.)
1. Ordnung: Um die Gleichung der 1. Ordnung zu untersuchen, nimmt man das Skalarprodukt mit $|\psi_n^{(0)}\rangle$ und allen anderen Basiszuständen $|\psi_k^{(0)}\rangle$ mit $k \neq n$. Das Skalarprodukt mit $|\psi_n^{(0)}\rangle$ gibt:

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Aus $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 = \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)}$, $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$ und $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ folgt dann, dass

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Das Skalarprodukt mit $|\psi_k^{(0)}\rangle$ mit $k \neq n$ gibt:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Aus $\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 = \langle \psi_k^{(0)} | E_k^{(0)}$ und $\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0$ folgt dann, dass

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Hiermit findet man, dass

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle.$$

2. Ordnung: Um die Gleichung der 2. Ordnung zu untersuchen, nimmt man wieder Skalarprodukte mit $|\psi_n^{(0)}\rangle$ und mit $|\psi_k^{(0)}\rangle$ (wobei $k \neq n$) und setzt die 1. Ordnung-Ergebnisse ein. Man findet dann:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

usw.

Zusammenfassend: Bis zum 2. Ordnung in λ werden die Energie-Eigenwerte durch

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

gegeben. Bis zum 1. Ordnung in λ werden die zugehörigen Energie-Eigenkets durch

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_k^{(0)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

gegeben. Bis zum 1. Ordnung in λ ist der Ket $|\psi_n\rangle$ normiert, $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 + \mathcal{O}(\lambda^2)$. (Mit der angegebenen Genauigkeit gilt sowohl $\langle \psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle = 1$ als auch $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n(\lambda) \rangle = 1$.)

Beispiel: Berechnen Sie die Eigenwerte der hermiteschen 2×2 -Matrix

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

bis auf 2. Ordnung in λ . Die \hat{H}_0 -Eigenvektoren sind

$$|e_1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |e_2^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte sind $E_1^{(0)} = 0$, $E_2^{(0)} = 2$. Dan findet man:

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \langle e_1^{(0)} | H_1 | e_1^{(0)} \rangle = 0, \\ E_2^{(1)} &= \langle e_2^{(0)} | H_1 | e_2^{(0)} \rangle = 0, \\ E_1^{(2)} &= \frac{|\langle e_2^{(0)} | H_1 | e_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = -\frac{1}{2}, \\ E_2^{(2)} &= \frac{|\langle e_1^{(0)} | H_1 | e_2^{(0)} \rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} = \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} E_1(\lambda) &= -\frac{1}{2}\lambda^2 + \dots \\ E_2(\lambda) &= 2 + \frac{1}{2}\lambda^2 + \dots, \end{aligned}$$

Die Störungstheorie stimmt mit den exakten Eigenwerte

$$E_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 + \lambda^2}$$

überein.



11.2 Störungstheorie für einen entarteten Energie-Eigenwert $E_n^{(0)}$

Sei $E_n^{(0)}$ ein g -fach entartet Eigenwert des Operators \hat{H}_0 und sei $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$, $\alpha = 1, \dots, g$ ein Satz orthonormaler Eigenzustände, der den Vektorraum der \hat{H}_0 -Eigenzustände zum Eigenwert $E_n^{(0)}$ erzeugt,

$$\hat{H}_0|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle.$$

Die Störungstheorie für nichtentartete Eigenwerte kann aus zwei Gründen nicht direkt angewandt werden:

- Die Störung \hat{H}_1 kann die Entartung aufheben. Ein Eigenzustand $|\psi_{n\alpha}(\lambda)\rangle$ (der in diesem Fall nicht mehr frei gewählt werden kann) muss dann im Limes $\lambda \rightarrow 0$ nicht unbedingt einen der Basiszustände $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$ annähern, sondern kann auch einer Linearkombination dieser Basiszustände gleichen.
- Die Energie-Nenner in der Gleichung für $|\psi_n^{(1)}\rangle$ usw. führen zu Divergenzen, wenn der Eigenwert $E_n^{(0)}$ entartet ist.

Beide Einwände werden behoben, wenn die Basiszustände so gewählt werden, dass

$$\langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha'}^{(0)} \rangle = 0 \text{ wenn } \alpha \neq \alpha'.$$

Um dies zu erreichen, muss man das Eigenwertproblem für die hermitesche $g \times g$ Matrix

$$(H_1)_{\alpha\alpha'} = \langle \psi_{n\alpha}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{n\alpha'}^{(0)} \rangle$$

lösen. Diese Matrix wird Störungsmatrix genannt. Wenn die Basiszustände als Eigenzustände der Störungsmatrix gewählt werden, kann man die Ergebnisse der Störungstheorie für nicht-entartete Eigenwerte auch auf entartete Eigenwerte anwenden.

Beispiel: Berechnen Sie die Eigenwerte des hermiteschen 2×2 Matrices

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

bis auf 1. Ordnung in λ .

Der \hat{H}_0 -Eigenwert $E_1 = 1$ ist zweifach entartet. Die Eigenvektoren sind

$$|e_{11}^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |e_{12}^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Mit diesen Vektoren als Basisvektoren ist \hat{H}_1 nicht diagonal. Eine Wahl der \hat{H}_0 -Eigenvektoren zum Eigenwert $E_1 = 1$ für die H_1 diagonal ist, ist

$$|e'_{11}{}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad |e'_{12}{}^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

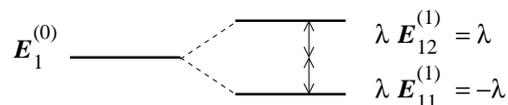
Nun gilt $\langle e'_{12}{}^{(0)} | H_1 | e'_{11}{}^{(0)} \rangle = 0$ und

$$\begin{cases} \langle e'_{11}{}^{(0)} | H_1 | e'_{11}{}^{(0)} \rangle = -1, \\ \langle e'_{12}{}^{(0)} | H_1 | e'_{12}{}^{(0)} \rangle = 1. \end{cases}$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{cases} E_{11}^{(1)} = -1 \Rightarrow E_{11} = 1 - \lambda + O(\lambda^2), \\ E_{12}^{(1)} = 1 \Rightarrow E_{12} = 1 + \lambda + O(\lambda^2). \end{cases}$$

Die exakten Eigenwerte sind $E_{11,12} = 1 \pm \lambda$.



11.3 Anwendung: Linearer Stark-Effekt

Energie-Eigenwerte der gebundenen Zustände des H-Atoms in einem statischen, homogenen elektrischen Feld $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_z$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}, \quad \hat{H}_1 = eEz.$$

(Bemerkung: Der Parameter λ wird hier nicht explizit geschrieben. Die Störung \hat{H}_1 in dieser Gleichung spielt die Rolle von $\lambda\hat{H}_1$ in der allgemeinen Theorie.)

Ziel der Berechnung: Energie-Eigenwerte zur 1. Ordnung in E .

- Grundzustand: $|nlm\rangle = |100\rangle$, $E_1^{(0)} = -e^2/2a_0$.

$$\begin{aligned}\langle 100|\hat{H}_1|100\rangle &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 (Eez) \\ &= \frac{Ee}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-2r/a_0} r \cos\theta \\ &= 0.\end{aligned}$$

\Rightarrow keine Verschiebung der Grundzustandsenergie E_1 zur 1. Ordnung im elektrischen Feld E .

- Erster angeregter Zustand. Dieser Zustand ist vierfach entartet. Die Eigenzustände sind:

$$|nlm\rangle = \begin{cases} |200\rangle, \\ |211\rangle, \\ |21-1\rangle, \\ |210\rangle. \end{cases}$$

Berechnung der Störungsmatrix $\langle nlm|\hat{H}_1|n'l'm'\rangle$:

– $\langle nlm|z|n'l'm'\rangle = 0$ wenn $m \neq m'$, weil aus $[\hat{l}_z, \hat{z}] = 0$ folgt, dass

$$\begin{aligned}0 &= \langle nlm|[\hat{l}_z, \hat{z}]|n'l'm'\rangle \\ &= \langle nlm|\hat{l}_z\hat{z}|n'l'm'\rangle - \langle nlm|\hat{z}\hat{l}_z|n'l'm'\rangle \\ &= (m - m')\hbar\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle.\end{aligned}$$

– $\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle = 0$ wenn $(-1)^{l+l'} = 1$ weil $\hat{P}\hat{z} = -\hat{z}\hat{P}$, wobei \hat{P} der Paritätsoperator ist. Hieraus folgt dann, dass

$$\begin{aligned}0 &= \langle nlm|\hat{P}\hat{z} + \hat{z}\hat{P}|n'l'm'\rangle \\ &= (-1)^l\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle + (-1)^{l'}\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle \\ &= [(-1)^l + (-1)^{l'}]\langle nlm|\hat{z}|n'l'm'\rangle.\end{aligned}$$

(Hier wurde benutzt, dass $\hat{P}|nlm\rangle = (-1)^l|nlm\rangle$.)

Damit sind die einzigen Matrixelemente der Störungsmatrix die möglicherweise nicht-null sind die Elemente

$$\langle 200|\hat{H}_1|210\rangle = \langle 210|\hat{H}_1|200\rangle^*.$$

Explizite Berechnung gibt:

$$\begin{aligned} \langle 200 | \hat{H}_1 | 210 \rangle &= \frac{1}{16\pi a_0^3} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \cos \theta \\ &\quad \times E r \cos \theta \\ &= -3eEa_0. \end{aligned}$$

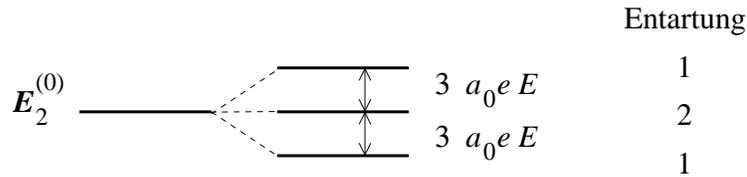
Damit ist die Störungsmatrix:

$nlm \quad nl'm'$	200	21 - 1	210	211
200	0	0	$-3eEa_0$	0
21 - 1	0	0	0	0
210	$-3eEa_0$	0	0	0
211	0	0	0	0

Die Eigenzustände der Störungsmatrix sind

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle), \quad |211\rangle, \quad |21(-1)\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle),$$

mit den zugehörigen Eigenwerte $-3ea_0E$, 0 , 0 bzw. $3ea_0E$. Bis zu 1. Ordnung in E findet man, dann folgende Aufspaltung des Energie-Eigenwerts E_2 :



11.4 Anwendung: “Normaler Zeeman-Effekt”

Energie-Eigenwerte eines Teilchen im Zentralpotential $V(r) = -Ze^2/r$ und konstantem homogenen Magnetfeld $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$.

In der klassischen Mechanik: Die Hamilton-Funktion mit Magnetfeld gleicht der Hamilton-Funktion ohne Magnetfeld, wenn man substituiert $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Man macht nun die gleiche Substitution für den quantenmechanischen Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \right)^2 + V(\hat{r}) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} [\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}] + \frac{e}{2mc^2} A(\hat{\mathbf{r}})^2 + V(\hat{r}). \end{aligned}$$

Für ein homogenes Magnetfeld \mathbf{B} wählen wir

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}(\mathbf{r} \times \mathbf{B}).$$

Ziel der Berechnung: Energie-Eigenwerte zur 1. Ordnung in B . Dann:

- können wir den Term $(e^2/2mc^2)A(\mathbf{r})^2$ vernachlässigen,
- sind $\hat{\mathbf{p}}$ und $\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})$ vertauschbar, da $\nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$. Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned} -\frac{e}{2mc}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}) &= \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{p}} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \\ &= \frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}) \\ &= -\frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{l}} \\ &\equiv -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned}$$

wobei

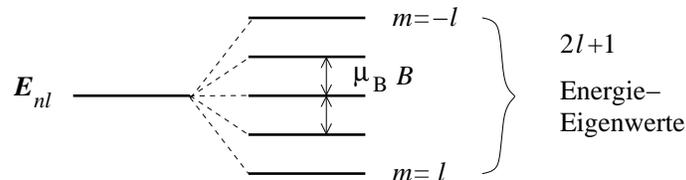
$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{l}}, \quad \gamma = \frac{e}{2mc}$$

der Operator zum magnetischen Moment ist. (Wir haben benutzt, dass $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ für beliebige Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} .) Hier wird γ das ‘‘gyromagnetische Verhältnis’’ genannt.

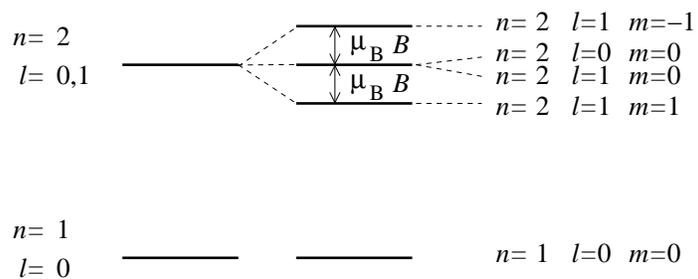
Diese Störung ist diagonal in der Standard-Basis $|nlm\rangle$ der Energie-Eigenzustände. Das Magnetfeld hebt die Entartung der Energie-Eigenwerte nach der magnetischen Quantenzahl m auf. Die Verschiebung des Energieniveaus E_n ist dann

$$\Delta E_{n,m} = -\mu_B m B,$$

mit $\mu_B = e\hbar/2mc$: ‘‘Bohr-Magneton’’.



Die Aufspaltung der ersten Zwei Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatom ist dann wie unten angezeigt:

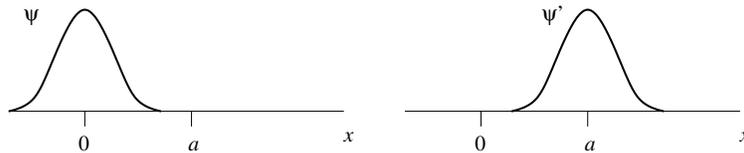


12 Translation und Rotation

12.1 Translation (Verschiebung)

Verschiebung des quantenmechanischen Systems um eine Strecke \mathbf{a} , $|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$ (oder äquivalent: Verschiebung des Koordinatenursprungs über eine Strecke $-\mathbf{a}$):

$$\{ |\mathbf{r}\rangle \rightarrow |\mathbf{r}'\rangle = |\mathcal{T}_\mathbf{a}\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle,$$



Sei nun $|\psi\rangle$ ein beliebiger Zustand, und sei $|\psi'\rangle$ dieser Zustand nach Verschiebung des ganzen Systems um die Strecke \mathbf{a} . Man findet den verschobenen Zustand $|\psi'\rangle$ dadurch, dass man den Zustand $|\psi\rangle$ in der Ortsbasis entwickelt,

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r}\rangle,$$

und die Basisvektoren $|\mathbf{r}\rangle$ verschiebt. Nach der Verschiebung sieht der Zustand dann so aus:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}) |\mathbf{r}\rangle.$$

Hieraus folgt, dass die Wirkung einer Verschiebung auf eine Wellenfunktion durch die Gleichung

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathcal{T}_\mathbf{a}^{-1}\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})$$

gegeben wird.

Da die Beziehung zwischen dem Zustand $|\psi\rangle$ und dem verschobenen Zustand $|\psi'\rangle$ linear ist, muss es einen linearen Operator $\hat{T}_\mathbf{a}$ geben, sodass

$$|\psi'\rangle = \hat{T}_\mathbf{a}|\psi\rangle, \quad \hat{T}_\mathbf{a}: \text{Translationsoperator.}$$

Wir werden nun beweisen, dass

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}.$$

Bemerkung: Der Operator $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ ist unitär:

$$\hat{T}_{\mathbf{a}}^\dagger = \hat{T}_{\mathbf{a}}^{-1} = \hat{T}_{-\mathbf{a}}.$$

Zwei Beweise:

1. Mit Zustandsfunktion, durch die Potenzreihe der Exponentialfunktion und die Taylor-Entwicklung:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}\psi(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-\mathbf{a}\cdot\nabla)^n \psi(\mathbf{r}) \\ &= \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}).\end{aligned}$$

2. Mit Eigenzuständen $|\mathbf{r}\rangle$ des Ortsoperators $\hat{\mathbf{r}}$: $|\mathbf{r}\rangle$ ist Ortseigenzustand zum Eigenwert \mathbf{r} . Wir beweisen nun, dass $\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle$, d.h. $\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle$ ist Ortseigenzustand zum Eigenwert $\mathbf{r} + \mathbf{a}$

- Aus $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ folgt, dass $[\hat{x}, \hat{p}_x^n] = in\hbar\hat{p}_x^{n-1}$, sodass $[\hat{x}, e^{-ia_x\hat{p}_x/\hbar}] = a_x e^{-ia_x\hat{p}_x/\hbar}$. Ebenso findet man, dass (mit $\hat{\mathbf{r}}$ anstatt \hat{x}):

$$[\hat{\mathbf{r}}, e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}] = \mathbf{a}e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}.$$

Hieraus folgt dann, dass $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}] = \mathbf{a}\hat{T}_{\mathbf{a}}$. Nun:

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = \left(\hat{T}_{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{r}} + [\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}]\right)|\mathbf{r}\rangle = (\hat{T}_{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{r}} + \hat{T}_{\mathbf{a}}\mathbf{a})|\mathbf{r}\rangle = (\mathbf{r} + \mathbf{a})\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle.$$

Wichtige Bemerkung: Manchmal wird der quantenmechanische Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ durch die Beziehung

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} \equiv e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}$$

definiert, d.h. $\hat{\mathbf{p}}$ ist der ‘‘Erzeuger’’ der Translationen. Aus dieser Definition kann man dann herleiten, dass

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

und dass $\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r})$. (Wir haben letztere Gleichung als Definition des Impulsoperators verwendet.)

Erläuterung: Wir beweisen zuerst, dass aus $\hat{T}_{\mathbf{a}} \equiv e^{-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar}$ folgt, dass $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$. Hierzu bemerken wir, dass aus $\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle$ folgt, dass $\hat{\mathbf{r}}\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle = (\mathbf{r} + \mathbf{a})|\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle = (\mathbf{r} + \mathbf{a})\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle$. Ganz allgemein gilt auch, dass

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle = \left(\hat{T}_{\mathbf{a}}\hat{\mathbf{r}} + [\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}]\right)|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle + [\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}]|\mathbf{r}\rangle.$$

Kombinieren gibt dann:

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}]|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{a}\hat{T}_{\mathbf{a}}|\mathbf{r}\rangle.$$

Da dies für beliebige Basisvektoren $|\mathbf{r}\rangle$ gilt, muss

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{T}_{\mathbf{a}}] = \mathbf{a}\hat{T}_{\mathbf{a}}$$

auch als Operator-Identität gültig sein. Wenn man in dieser Gleichung $\hat{T}_{\mathbf{a}}$ in \mathbf{a} entwickelt und den Beitrag der 1. Ordnung betrachtet, findet man, dass

$$-\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{a}\hat{\mathbf{p}}] = \mathbf{a}.$$

Wähle $\mathbf{a} = a\mathbf{e}_i$, $i = x, y, z$, und man findet $[\hat{x}, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$.

Wir beweisen nun, dass $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$: Aus $\hat{T}_{\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})$ folgt, nach Entwickeln des Exponenten $\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}/\hbar}$ und nach einer Taylor-Entwicklung von $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{a})$, dass

$$(1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{a}\mathbf{p} + \dots)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{a} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) + \dots$$

Da diese Gleichung für beliebige Verschiebung \mathbf{a} erfüllt sein muss, folgt dass $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$.

Die Definition des Impulses durch $\hat{T}_{\mathbf{a}} \equiv e^{-i\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}/\hbar}$ gilt auch dann, wenn die Zustände $|\psi\rangle$ nicht durch eine Funktion $\psi(\mathbf{r})$ dargestellt werden! (Dies ist z.B. der Fall in Vielteilchensysteme.)

12.2 Rotation

Drehung des quantenmechanischen Systems um einen Winkel η um eine Achse \mathbf{e} (oder äquivalent: Drehung des Koordinatensystems um $-\eta$):

$$|r\rangle \rightarrow |\mathbf{r}'\rangle = |\mathcal{R}_{\eta}\mathbf{r}\rangle$$

wobei \mathcal{R}_{η} der Rotationsmatrix ist.

Beispiel: Eine Rotation um einen Winkel η um die z -Achse wird durch die Rotationsmatrix

$$\mathcal{R}_{\eta} = \begin{pmatrix} \cos \eta & -\sin \eta & 0 \\ \sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

beschrieben.

Eine Rotation bildet einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ auf einen Zustand $|\psi'\rangle$ ab,

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle.$$

Die Wellenfunktion des Zustandes $|\psi'\rangle$ ist dann

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(\mathcal{R}_\eta^{-1}\mathbf{r}).$$

Die Beziehung zwischen $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ ist linear: Rotationsoperator $|\psi'\rangle = \hat{R}_\eta|\psi\rangle$. Es gilt:

$$\hat{R}_\eta = e^{-i\eta\mathbf{e}\cdot\hat{\mathbf{l}}/\hbar},$$

wobei $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ der Drehimpuls-Operator ist.

Beweis: Man wählt Koordinaten so, dass $\mathbf{e} = \mathbf{e}_z$. Dann gilt

$$\mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{l}} = \hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

In Kugelkoordinaten, mit Potenzreihe des Exponenten und Taylor-Entwicklung:

$$\hat{R}_\eta \psi(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\eta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^n \psi(r, \theta, \phi) = \psi(r, \theta, \phi - \eta).$$

Nun kehren wir die Theorie um und definieren den Drehimpuls-Operator $\hat{\mathbf{j}}$ durch die Beziehung

$$\hat{R}_\eta = e^{-i\eta\mathbf{e}\hat{\mathbf{j}}/\hbar}.$$

Für einen ‘Massenpunkt’ in der Schrödingertheorie gilt

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}.$$

Wir benützen das Symbol ‘ \mathbf{j} ’ in der allgemeinen Beziehung zwischen \hat{R}_η und den Drehimpuls-Operator, weil \mathbf{j} und \mathbf{l} im allgemeinen Fall nicht die gleichen Operatoren sind. Diese Definition des Drehimpulses ist allgemein gültig, auch für quantenmechanische Systeme ohne klassisches Äquivalent oder für Vielteilchensysteme.

Was kann man aus dieser Definition herleiten?

- Rotationen sind nicht vertauschbar. In drei Dimensionen gilt für eine Rotation über Winkel η um Achse $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$:

$$R_{\eta,x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \eta & -\sin \eta \\ 0 & \sin \eta & \cos \eta \end{pmatrix},$$

$$R_{\eta,y} = \begin{pmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{pmatrix},$$

$$R_{\eta,z} = \begin{pmatrix} \cos \eta & -\sin \eta & 0 \\ \sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Für Rotationswinkel $\eta \ll 1$ gilt:

$$R_{\eta,y}^{-1} R_{\eta,x}^{-1} R_{\eta,y} R_{\eta,x} = R_{-\eta^2,z} + O(\eta^3)$$

und zyklisch weiter. Hieraus folgt, dass

$$e^{i\eta\hat{j}_y/\hbar} e^{i\eta\hat{j}_x/\hbar} e^{-i\eta\hat{j}_y/\hbar} e^{-i\eta\hat{j}_x/\hbar} = e^{i\eta^2\hat{j}_z/\hbar},$$

bis auf Korrekturen der Ordnung η^3 . Entwickeln in η gibt

$$\hat{1} + \frac{\eta^2}{\hbar^2} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] = \hat{1} + i\frac{\eta^2}{\hbar} \hat{j}_z,$$

sodass

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = i\hbar\hat{j}_z$$

und zyklisch weiter. Zusammenfassend: Mit der Definition $\hat{R}_\eta = e^{-i\eta\hat{\mathbf{j}}/\hbar}$ folgen die Kommutationsrelationen des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{j}}$ aus den Eigenschaften der Drehungen!

Bemerkung: Der allgemeine Drehimpuls $\hat{\mathbf{j}}$ hat die gleichen Kommutatoren wie der Drehimpuls $\hat{\mathbf{I}}$ in der Schrödingertheorie.

- Spektrum. Nur eine Komponente von $\hat{\mathbf{j}}$ — wir nehmen \hat{j}_z — und $\hat{\mathbf{j}}^2$ sind vertauschbar. Daher können wir gemeinsame Eigenzustände von $\hat{\mathbf{j}}^2$ und \hat{j}_z bestimmen.

Eigenwerte von \hat{j}_z werden $m\hbar$ geschrieben, Eigenwerte von $\hat{\mathbf{j}}^2$ werden $\hbar^2 j(j+1)$ geschrieben:

$$\begin{aligned} \hat{j}_z |jm\rangle &= \hbar m |jm\rangle, \\ \hat{\mathbf{j}}^2 |jm\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle. \end{aligned}$$

Dann gilt:

1. Die möglichen j -Werte sind $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$; nicht alle j -Werte müssen auftreten.
2. Die möglichen m -Werte (zu einem j -Wert) sind $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.
3. Die Entartung aller m -Werte (zu einem bestimmten j -Wert) ist gleich. Eigenzustände mit dem gleichen j -Wert aber unterschiedlichen m -Werten können durch wiederholte Anwendung der Leiteroperatoren $\hat{j}_\pm = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$ erzeugt werden,

$$\begin{aligned} \hat{j}_+ |jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j-m)(j+m+1)} |j, m+1\rangle, \\ \hat{j}_- |jm\rangle &= \hbar\sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j, m-1\rangle. \end{aligned}$$

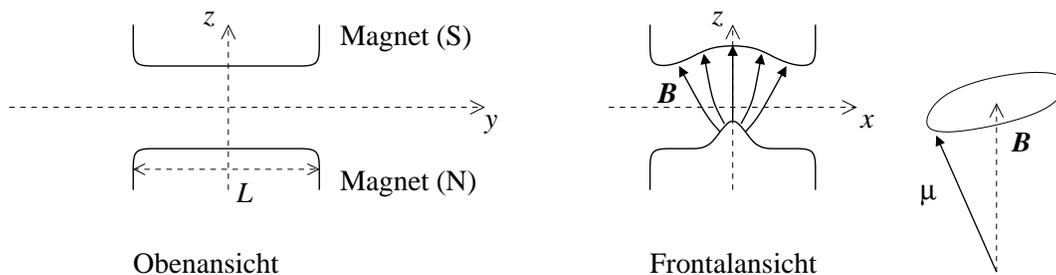
Beweis: Wie im Fall vom Bahn-Drehimpuls, beweist man, dass $-j \leq m \leq j$, und man beweist die Eigenschaften der Leiteroperatoren \hat{j}_{\pm} . (In diesen Beweisen wurden nur die Kommutatoren der Drehimpulskomponenten \hat{l}_x , \hat{l}_y und \hat{l}_z genutzt. Daher können diese Beweise direkt auf den allgemeinen Fall angewandt werden.) Im Unterschied zu dem Fall vom Bahn-Drehimpuls, muss nicht gelten, dass m ganzzahlig ist, da dies mithilfe von Koordinaten bewiesen wurde. Stattdessen geht man wie folgt vor: Sei (j, m) ein Eigenwertpaar zu $(\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z)$ mit $-j \leq m \leq j$. Damit wiederholte Anwendung von \hat{j}_+ nicht zu beliebig hohem m führen kann, muss $j - m$ ganzzahlig sein. Ebenso, damit wiederholte Anwendung von \hat{j}_- nicht zu beliebig negativem m führen kann, muss $j + m$ auch ganzzahlig sein. Hieraus folgt, dass $2j = (j + m) + (j - m)$ ganzzahlig ist, d.h., j ist ganzzahlig, oder j ist ganzzahlig $+1/2$. Wenn j ganzzahlig ist, ist m auch ganzzahlig, und wenn j ganzzahlig $+1/2$ ist, dann ist m auch ganzzahlig $+1/2$.

Wichtige Bemerkung: Es wurde nicht bewiesen, dass alle mögliche j -Werte auftreten. Es wurde nur bewiesen, dass die einzig möglichen j -Werte ganze Zahlen oder ganze Zahlen $+1/2$ sind.

Für einen Massenpunkt (=in der Schrödingertheorie) gilt $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{I}}$, und nur der Fall j und m beide ganzzahlig tritt auf. Aufgrund der allgemeinen Definition des Drehimpulses kann man j ganzzahlig $+1/2$ im Allgemeinen jedoch nicht ausschließen.

13 Spin

13.1 Stern-Gerlach-Experiment



Ein Atomstrahl durchläuft ein inhomogenes Magnetfeld. Energie eines Atoms im Magnetfeld:

$$H_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B},$$

mit $\boldsymbol{\mu}$ magnetisches Moment des Atoms. Der Atomstrahl trifft auf das Magnetfeld in der Nähe von $x = z = 0$ (siehe Figur). Hier gilt: $\mathbf{B} = B_z \mathbf{e}_z$. Wenn $\boldsymbol{\mu}$ nicht in die z -Richtung zeigt, d.h. wenn $\mu_x, \mu_y \neq 0$, dann präzessioniert das magnetische Moment um die z -Achse mit Larmor-Frequenz $\omega_0 = \gamma B = \mu B / \hbar$. Durch diese Präzession oszillieren die zum Magnetfeld \mathbf{B} senkrechten Komponenten μ_x, μ_y des magnetischen Moments mit Mittelwert 0, während μ_z konstant bleibt. (Dies erfordert, dass die Geschwindigkeit v der Atome $\ll \omega_0 L$.) In guter Näherung gilt daher

$$\hat{H}_B = -\mu_z B_z.$$

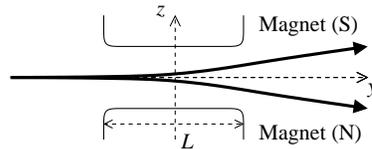
Nun ist die auf die Atome wirkende Kraft:

$$\mathbf{F} = -\nabla (-\mu_z B_z) = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

Hiermit ermöglicht das Stern-Gerlach-Experiment eine Messung von μ_z .

Da μ_z proportional zum Drehimpuls l_z ist, kann eine Messung von μ_z nur diskrete Ergebnisse haben. Man erwartet also, dass der Atomstrahl beim durchlaufen des Magnetfeldgradienten in eine diskrete Zahl von Strahlen aufgeteilt wird.

- Erwartung auf Grund der Schrödinger Theorie: Ein Magnetfeld spaltet die Energie-Eigenzustände mit Nebenquantenzahl l in $(2l + 1)$ Niveaus auf, mit Abstand $\mu_B B$ zwischen den Niveaus (Normaler Zeeman Effekt). Der Atomstrahl wird beim Durchlaufen des inhomogenen Magnetfeldes in $(2l + 1)$ Strahlen aufgespaltet. Dies ist immer eine ungerade Zahl.
- Experimentelle Beobachtung: Häufig (bei ungerader Ladungszahl Z) findet man eine Aufspaltung in eine gerade Zahl der Niveaus. Insbesondere findet man eine Aufspaltung in zwei Strahlen im Fall eines Atomstrahls mit H-Atomen im Grundzustand (Phipps und Taylor, Illinois, 1927; Das Ursprüngliches Experiment wurde 1922, Frankfurt, mit Ag-Atomen ausgeführt). Außerdem ist (für z.B. H) die Aufspaltung der Strahlen mit einer Energie-Aufspaltung $2\mu_B B$ zwischen den Niveaus, nicht $\mu_B B$, konsistent.



Lösung: Uhlenbeck & Goudsmit (Leiden, 1925): “Das Elektron rotiert um seine eigene Achse mit dem Drehimpuls $\hbar/2$. Für diesen Wert des Drehimpulses gibt es nur zwei Orientierungen für den Drehimpulsvektor. Das gyromagnetische Verhältnis ist für die Eigenrotation doppelt so groß wie für die Umlaufbewegung.”

In anderen Worten:

- Das Elektron hat einen inneren Drehimpuls \mathbf{j} der Größe $j = \frac{1}{2}$, sodass j_z nur die Werte $\pm \frac{\hbar}{2}$ annehmen kann.
- Das zu dem inneren Drehimpuls gehörenden magnetischen Moment μ ist

$$\mu = \frac{e}{mc} \mathbf{j}.$$

Um Verwechslungen des inneren Drehimpulses mit dem Drehimpuls der Umlaufbewegung zu vermeiden,

- wird der innere Drehimpuls Spin genannt und mit dem Symbol \mathbf{s} angedeutet, und

- wird der Drehimpuls für die Umlaufbewegung Bahndrehimpuls genannt und mit dem Symbol \mathbf{l} angedeutet.

Das magnetische Moment eines Elektron in einem gebundenen Zustand ist dann

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B (\mathbf{l} + g\mathbf{s}),$$

mit $g = 2$; Der gesamte Drehimpuls des Elektrons ist $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$.

Für den Spin \mathbf{s} gibt es kein Äquivalent in der klassischen Theorie.

13.2 Eigenschaften des Spin- $\frac{1}{2}$ Operators $\hat{\mathbf{s}}$

Wir betrachten nun ein Teilchen mit Spin $1/2$, für das die drei Komponente des inneren Drehimpulses \mathbf{s} die einzigen relevante Freiheitsgraden sind. So ein System wird kurz als “ein Spin $1/2$ ” angedeutet.

- Der Operator \hat{s}_z bildet einen kompletten Satz hermitescher Operatoren, da \hat{s}_x und \hat{s}_y nicht mit \hat{s}_z vertauschbar sind und es auch keine nicht-triviale Kombinationen dieser Operatoren gibt, die mit \hat{s}_z vertauschbar sind. Deshalb bilden die Eigenzustände des Operators \hat{s}_z eine Basis für die Drehimpuls-Zustände.
- Aus der allgemeinen Theorie für Drehimpulsoperatoren \mathbf{j} angewendet auf den Fall $j = 1/2$ folgt: Die zwei Eigenwerte von \hat{s}_z sind $m\hbar$ mit $m = \pm 1/2$. Die zugehörigen Eigenzustände sind nicht entartet (weil der Operator \hat{s}_z einen kompletten Satz hermitescher Operatoren darstellt), und sie werden mit

$$|m = 1/2\rangle \equiv |\uparrow\rangle \quad \text{“Spin up”}, \tag{1}$$

$$|m = -1/2\rangle \equiv |\downarrow\rangle \quad \text{“Spin down”} \tag{2}$$

bezeichnet.

- Deshalb gilt $\hat{s}_z^2 = (m\hbar)^2 = (1/4)\hbar^2$, unabhängig von m . Ebenso: $\hat{s}_x^2 = \hat{s}_y^2 = (1/4)\hbar^2$ und $\hat{\mathbf{s}}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = (3/4)\hbar^2$. Letzteres ist mit dem Ergebnis $\hat{\mathbf{s}}^2 = 1/2(1/2 + 1)\hbar^2$ der allgemeinen Theorie in übereinstimmung.
- Aus der allgemeinen Theorie für Drehimpulsoperatoren \mathbf{j} angewendet auf den Fall $j = 1/2$ folgt: $[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$, zyklisch.

- $\hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$ und umgekehrt:

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}(\hat{s}_+ + \hat{s}_-), \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2i}(\hat{s}_+ - \hat{s}_-).$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt, dass

$$\begin{aligned} \hat{s}_+|\uparrow\rangle &= 0, & \hat{s}_+|\downarrow\rangle &= \hbar|\uparrow\rangle, \\ \hat{s}_-|\uparrow\rangle &= \hbar|\downarrow\rangle, & \hat{s}_-|\downarrow\rangle &= 0. \end{aligned}$$

- Ein allgemeiner Zustand eines Spin 1/2 wird durch die Koeffizienten a_\uparrow , a_\downarrow der \hat{s}_z -Eigenzustände festgelegt,

$$|\psi\rangle = a_\uparrow|\uparrow\rangle + a_\downarrow|\downarrow\rangle.$$

Alternativ, kann ein solcher Zustand durch den Vektor

$$\begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix}$$

dargestellt werden. Solche Vektoren werden ‘‘Spinoren’’ genannt. Die Wirkung der Operatoren \hat{s}_x , \hat{s}_y , \hat{s}_z kann dann als Matrix-Multiplikation mit den Spinoren dargestellt werden. Aus $\hat{s}_+|\uparrow\rangle = 0$ und $\hat{s}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle$ folgt dann, dass $\hat{s}_+(a_\uparrow|\uparrow\rangle + a_\downarrow|\downarrow\rangle) = \hbar a_\downarrow|\uparrow\rangle$, oder, in Matrix-Notation:

$$\begin{aligned} \hat{s}_+ \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} &= \hbar \begin{pmatrix} a_\downarrow \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\uparrow \\ a_\downarrow \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \hat{s}_+ \text{ ‘‘=’’ } &\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Ebenso:

$$\hat{s}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_z = \hbar \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

13.3 Pauli-Spinmatrizen

Führen wir die Pauli-Spinmatrizen ein durch

$$s_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x, \quad s_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y, \quad s_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z,$$

so ergibt sich

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Die drei Pauli-Matrizen werden häufig auch in einem drei-dimensionalen Vektor $\boldsymbol{\sigma}$ kombiniert,

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}.$$

(Bemerkung: $\boldsymbol{\sigma}$ ist ein drei-dimensionaler Vektor, dessen Elemente 2×2 Matrizes sind!)

Eigenschaften der Pauli-Matrizen:

- $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1$,
- $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ und zyklisch,
- $\{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x\sigma_y + \sigma_y\sigma_x = 0$ und zyklisch (“Antikommutator”),
- $\text{tr } \sigma_x = 0$ und zyklisch,
- $\det \sigma_x = -1$ und zyklisch,
- Für beliebige Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} : $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \hat{1}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$.

13.4 Räumliche Freiheitsgrade und Spin

Pauli-Schrödinger-Theorie des Elektrons:

- Die Operatoren $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ für den inneren Drehimpuls des Elektrons sind mit allen Operatoren für die räumlichen Freiheitsgrade (\mathbf{r}, \mathbf{p} und deren Ableitungen wie $\mathbf{l}, V(r)$ usw.) vertauschbar;
- Die Operatoren \hat{s}_z, \mathbf{r} bilden einen maximalen Satz vertauschbarer Operatoren.
 \Rightarrow Die Zustände $|\mathbf{r}, \uparrow\rangle$ und $|\mathbf{r}, \downarrow\rangle$ bilden eine (δ -Funktion normierte) Basis für den Hilbertraum.
 $|\mathbf{r}, \uparrow\rangle$ ist Eigenzustand zu $\hat{\mathbf{r}}$ mit Eigenwert \mathbf{r} und zu \hat{s}_z mit Eigenwert $\frac{1}{2}\hbar$. $|\mathbf{r}, \downarrow\rangle$ ist $\hat{\mathbf{r}}$ -Eigenzustand zum Eigenwert \mathbf{r} und \hat{s}_z -Eigenzustand zum Eigenwert $-\frac{1}{2}\hbar$.

Ein allgemeiner Zustand $|\psi\rangle$ wird dann durch

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r} (\psi_\uparrow(\mathbf{r})|\mathbf{r}, \uparrow\rangle + \psi_\downarrow(\mathbf{r})|\mathbf{r}, \downarrow\rangle)$$

gegeben, wobei

$$\psi_\uparrow(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \uparrow | \psi \rangle, \quad \psi_\downarrow(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \downarrow | \psi \rangle.$$

Die beiden Funktionen $\psi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})$ bilden eine "Spinor-Zustandsfunktion"

$$\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.$$

Normierung:

$$\int d\mathbf{r} (|\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + |\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2) = 1.$$

In der Spinor-Notation wird die Wirkung der Spin-Operatoren \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z durch die Pauli-Matrizen gegeben. Die weiteren Operatoren werden auch als 2×2 Matrizen dargestellt.

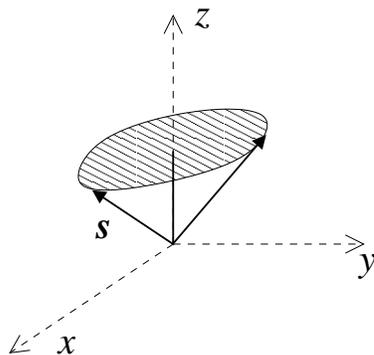
Beispiele:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} &\rightarrow \hat{\mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \hat{H} &\rightarrow \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{1}} \cdot \mathbf{B} \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}. \end{aligned}$$

13.5 Weitere Eigenschaften des Spin 1/2

1. Die Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ sind zwar Eigenzustände der z -Komponente \hat{s}_z des Spin-Operators \mathbf{s} , sie stellen aber keine Zustände dar, in der der Drehimpuls nur in die z -Richtung zeigt.

Denn: \hat{s}_x^2 und $\hat{s}_y^2 = \frac{1}{4}\hbar^2$ in den Zuständen $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ (so wie in jedem Zustand). Man kann das graphisch so darstellen:



2. Der Operator $\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}$ stellt die Komponente des Spin \mathbf{s} in der Richtung eines beliebigen Einheitsvektors \mathbf{e} dar. Wenn wir schreiben

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix},$$

dann findet man, dass der Operator $\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{e}$ in Spinor-Notation durch die 2×2 Matrix

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{e} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\phi} \\ \sin \theta e^{i\phi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

dargestellt wird. Die Eigenwerte dieser Matrizen sind $\pm\hbar/2$ und die Eigenzustände sind (bis auf einen beliebigen Phasenfaktor):

$$\begin{aligned} \cos(\theta/2) |\uparrow\rangle + \sin(\theta/2) e^{i\phi} |\downarrow\rangle & \quad \text{zum Eigenwert } \hbar/2, \\ \sin(\theta/2) e^{-i\phi} |\uparrow\rangle - \cos(\theta/2) |\downarrow\rangle & \quad \text{zum Eigenwert } -\hbar/2. \end{aligned}$$

Insbesondere sind die Eigenzustände zu \hat{s}_x und \hat{s}_y :

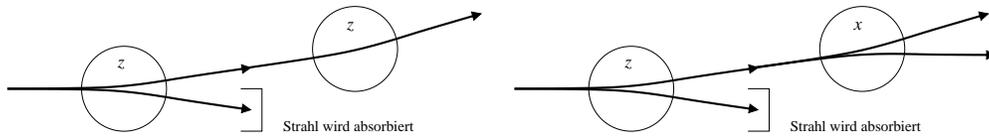
$$\hat{s}_x : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) & \text{zum Eigenwert } \hbar/2, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) & \text{zum Eigenwert } -\hbar/2, \end{cases}$$

$$\hat{s}_y : \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle + i|\downarrow\rangle) & \text{zum Eigenwert } \hbar/2, \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} (i|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) & \text{zum Eigenwert } -\hbar/2. \end{cases}$$

13.5.1 Anwendung: Sequentielles Durchlaufen eines Stern-Gerlach-Apparates

Wir betrachten nun einen Atomstrahl, der mehrere Stern-Gerlach Magneten sequentiell durchläuft. Durch rotieren des Apparats, kann nicht nur die z -Komponente des Spins s_z gemessen werden, sondern auch s_x . (Da \hat{s}_x und \hat{s}_z nicht vertauschbar sind, ist es nicht möglich, beide Komponente gleichzeitig, d.h. im gleichen Magnet, zu messen.)

Der erste Stern-Gerlach Apparat ist so ausgerichtet, dass eine Messung von s_z stattfindet. (Magnetfeld \mathbf{B} in der z -Richtung im Zentrum des Magnets und Gradient $\partial B_z/\partial z \neq 0$.) Der eintretende Atomstrahl wird dann in zwei Strahlen mit gleicher Intensität aufgespaltet. Der Atomstrahl mit Atomen mit $s_z = -\hbar/2$ wird absorbiert, der Atomstrahl mit Atomen mit $s_z = \hbar/2$ wird in ein zweites Stern-Gerlach weitergeleitet.



Wir vergleichen nun den Fall, in dem der zweite Apparat ebenso eine Messung von s_z ausführt, und den Fall, in dem der zweite Apparat eine Messung von s_x ausführt. (Im letzten Fall: Magnetfeld \mathbf{B} im zweiten Apparat in der x -Richtung im Zentrum des Magnets und Gradient $\partial B_x/\partial x \neq 0$.)

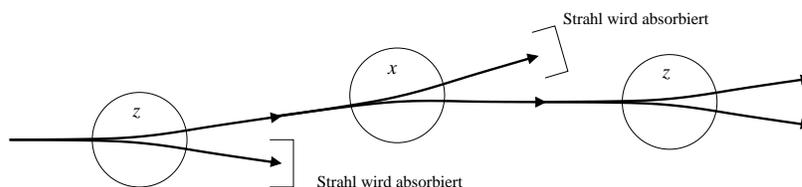
1. Nach dem Durchlaufen des 1. Stern-Gerlach Apparates gibt es nur H-Atome im s_z -Eigenzustand mit Eigenwert $\frac{1}{2}\hbar$. Deshalb erfolgt keine weitere Aufspaltung des Atomstrahls wenn das zweite Stern-Gerlach Apparat wiederholt s_z misst.
2. Im Fall, dass der 2. Stern-Gerlach Apparat die x -Komponente s_x misst, ist es hilfreich, die Spin-Zustände der Elektronen, die sich nach dem Durchlaufen des 1. Stern-Gerlach Magnets im "oberen", durchgelassenen Strahl befinden, in der Basis von \hat{s}_x -Eigenspinoren $|\pm\rangle_x$ zu schreiben. Die \hat{s}_x -Eigenzustände $|\pm\rangle_x$ sind

$$|\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_z \pm |\downarrow\rangle_z), \quad \text{zu dem Eigenwert } \pm\hbar/2,$$

wobei $|\uparrow\rangle_z$ der \hat{s}_z -Eigenspinor zum Eigenwert $\hbar/2$ ist. Hieraus folgt, dass

$$|\uparrow\rangle_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle_x + |-\rangle_x).$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine s_x -Messung in diesem Zustand das Ergebnis $\pm\hbar/2$ gibt ist je 1/2. Deshalb wird der Atomstrahl beim Durchlaufen in zwei Atomstrahlen mit gleicher Intensität aufgespaltet.



3. Wenn einer von diesen Atomstrahlen nun in einen dritten Stern-Gerlach Apparat, der wieder s_z misst, geführt wird, so wird der Atomstrahl wieder in zwei Strahlen mit gleicher Intensität aufgespalten. Der Grund ist, dass die Atome in einem der beiden \hat{s}_x Eigenzustände $|\pm\rangle_x$ sind nach der Messung von s_x im 2. Stern-Gerlach Apparat. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Messung von s_z das Ergebnis $\pm\hbar/2$ gibt ist je 1/2 (für beide Strahlen separat).

13.5.2 Anwendung: Larmor Präzession

Betrachte ein Spin 1/2 in einem (homogenen) Magnetischen Feld $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$.

- Die klassische Bewegungsgleichung ist:

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0,$$

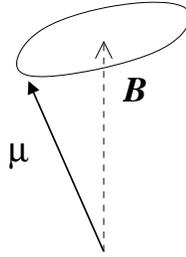
wobei

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{eg}{2mc} \mathbf{s}$$

mit $g = 2$ das klassische magnetische Moment ist. Hieraus folgt, dass

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{eg}{2mc} \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 = \omega_L \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{e}_z.$$

Diese Gleichung beschreibt eine Präzession mit Larmor Frequenz $\omega_L = egB_0/2mc = \gamma B_0$. ($\gamma = eg/2mc$: gyromagnetisches Verhältnis.)



- Quantenmechanisch, wird dieser Spin durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B} = -\frac{egB_0}{2mc} \hat{s}_z = -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \sigma_z$$

beschrieben, wobei $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \hat{\mathbf{s}}$ der quantenmechanische Operator zum magnetischen Moment ist und $\omega_L = egB_0/2mc$ die Larmor Frequenz. Die Energie-Eigenzustände sind die \hat{s}_z -Eigenzustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ und die zugehörigen Energie-Eigenwerte sind $-\hbar\omega_L/2$ bzw. $\hbar\omega_L/2$, mit $\omega_L = egB_0/2mc$. Die Zeitabhängigkeit der Energie-Eigenzustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ wird dann durch

$$|\uparrow(t)\rangle = e^{i\frac{\omega_L t}{2}} |\uparrow\rangle, \quad |\downarrow(t)\rangle = e^{-i\frac{\omega_L t}{2}} |\downarrow\rangle$$

gegeben.

Wenn wir zum Zeitpunkt $t = 0$ den Spin-Zustand als Eigenzustand von $\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{e}$, mit \mathbf{e} ein beliebiger Einheitsvektor, wählen, d.h.

$$|\psi(t=0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} |\downarrow\rangle,$$

wobei θ und ϕ die Polarwinkel zu \mathbf{e} sind, dann finden wir

$$|\psi(t)\rangle = \left(\cos \frac{\theta}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{i(\phi - \omega_L t)} |\downarrow\rangle \right) e^{i\frac{\omega_L t}{2}}.$$

Dieser Zustand beschreibt eine Präzession des Spins um die z -Achse mit Frequenz ω_L .

Bemerkung: Der oben herausgezogene Phasenfaktor $e^{i\frac{\omega_L t}{2}}$ ist ohne physikalische Bedeutung.

13.5.3 Anwendung: Magnetische Resonanz

Zum zeitunabhängigen Feld \mathbf{B}_0 in z -Richtung, addieren wir nun ein schwaches, zirkular polarisiertes Magnetfeld $\mathbf{B}_1(t)$ senkrecht zu \mathbf{B}_0 :

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 [\cos(\omega_1 t)\mathbf{e}_x - \sin(\omega_1 t)\mathbf{e}_y].$$

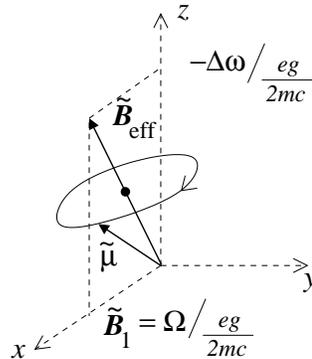
- Klassisch gilt wieder die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \frac{eg}{2mc}\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}(t).$$

Diese Gleichung lässt sich am Besten im Referenzsystem lösen, in dem \mathbf{B}_1 zeitunabhängig ist. Dieses Referenzsystem rotiert mit einer Winkel-Geschwindigkeit $-\omega_1$ um die z Achse. Das magnetische Moment im mit-rotierenden Referenzsystem wird mit $\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ bezeichnet und genügt der Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\boldsymbol{\mu}}}{dt} &= \left[\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} + \omega_1 \mathbf{e}_z \times \boldsymbol{\mu}(t) \right] \text{im mit-rotierenden Referenzsystem} \\ &= \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \times (\Omega \mathbf{e}_x - \Delta\omega \mathbf{e}_z). \end{aligned}$$

Hier ist $\Omega = egB_1/2mc$ die ‘‘Rabi Frequenz’’ und $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_L$. Diese Gleichung beschreibt eine Präzession um ein ‘‘effektives Magnetfeld’’ $\tilde{\mathbf{B}}_{\text{eff}} = (\Omega \mathbf{e}_x - \Delta\omega \mathbf{e}_z)/(eg/2mc)$ mit Frequenz $\Omega' = \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2}$. Resonanz tritt auf, wenn $\Delta\omega = 0$. In diesem Fall findet die Präzession (im mit-rotierenden Referenzsystem) um die x Achse statt, und rotiert ein ursprünglich in der positiven z -Richtung ausgerichtetes magnetisches Moment ganz bis zur negativen z Richtung und zurück. Diese Rotation findet für beliebig schwache Felder $\mathbf{B}_1(t)$ statt. Experimentell wird Resonanz dadurch festgestellt, dass die Energie des zeit-abhängigen Magnetfeldes \mathbf{B}_1 bei der Frequenz $\omega_1 = \omega_L$ am stärksten absorbiert wird.



Erläuterung: Die Rotation des mit-rotierenden Referenzsystems wird durch die Rotationsmatrix $\mathcal{R}_{\eta(t)}$ beschrieben, wobei

$$\mathcal{R}_\eta = \begin{pmatrix} \cos \eta & -\sin \eta & 0 \\ \sin \eta & \cos \eta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und $\eta(t) = -\omega_1 t$. Man überprüft, dass $\mathbf{B}_1(t) = B_1 \mathcal{R}_{-\omega_1 t} \mathbf{e}_x$, so dass $\tilde{\mathbf{B}}_1 = \mathcal{R}_{\omega_1 t} \mathbf{B}_1(t) = B_1 \mathbf{e}_x$ zeitunabhängig ist. Dann gilt $\tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) = \mathcal{R}_{\omega_1 t} \boldsymbol{\mu}(t)$, und damit auch:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\boldsymbol{\mu}}}{dt} &= \frac{d}{dt} \mathcal{R}_{\omega_1 t} \boldsymbol{\mu}(t) \\ &= \frac{d\mathcal{R}_{\omega_1 t}}{dt} \boldsymbol{\mu}(t) + \mathcal{R}_{\omega_1 t} \frac{d\boldsymbol{\mu}(t)}{dt} \\ &= \omega_1 \begin{pmatrix} -\sin(\omega_1 t) & -\cos(\omega_1 t) & 0 \\ \cos(\omega_1 t) & -\sin(\omega_1 t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \boldsymbol{\mu}(t) + \frac{eg}{2mc} \mathcal{R}_{\omega_1 t} (\boldsymbol{\mu}(t) \times \mathbf{B}(t)) \\ &= \omega_1 \mathbf{e}_z \times \mathcal{R}_{\omega_1 t} \boldsymbol{\mu}(t) + \frac{eg}{2mc} (\mathcal{R}_{\omega_1 t} \boldsymbol{\mu}(t)) \times (\mathcal{R}_{\omega_1 t} \mathbf{B}(t)) \\ &= \omega_1 \mathbf{e}_z \times \tilde{\boldsymbol{\mu}} + \frac{eg}{2mc} \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \times \tilde{\mathbf{B}} \\ &= \tilde{\boldsymbol{\mu}}(t) \times (\omega_L \mathbf{e}_z + \Omega \mathbf{e}_x - \omega_1 \mathbf{e}_z). \end{aligned}$$

- In der quantenmechanische Beschreibung eines Spin 1/2 ändert sich durch das Zufügen des zeit-abhängigen Magnetfeldes $\mathbf{B}_1(t)$ der Hamilton-Operator des Spins um

$$\hat{H}_1 = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_1(t) = -\frac{egB_1}{2mc} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_1 t} \\ e^{-i\omega_1 t} & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \hbar \Omega \begin{pmatrix} 0 & e^{i\omega_1 t} \\ e^{-i\omega_1 t} & 0 \end{pmatrix},$$

wobei $\Omega = egB_1/2mc$ die Rabi Frequenz ist. Wir schreiben nun die Lösung der Schrödinger-Gleichung als

$$|\psi(t)\rangle = a_\uparrow(t) |\uparrow\rangle + a_\downarrow(t) |\downarrow\rangle$$

Dann finden wir aus der Schrödinger Gleichung $i\hbar d|\psi(t)\rangle/dt = \hat{H}|\psi(t)\rangle$, dass:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} a_\uparrow(t) &= -\frac{\omega_L}{2} a_\uparrow(t) - \frac{\Omega}{2} e^{i\omega_1 t} a_\downarrow(t), \\ i \frac{d}{dt} a_\downarrow(t) &= -\frac{\Omega}{2} e^{-i\omega_1 t} a_\uparrow(t) + \frac{\omega_L}{2} a_\downarrow(t). \end{aligned}$$

Um diese Gleichungen zu lösen, setzen wir

$$\begin{aligned} b_{\uparrow}(t) &= a_{\uparrow}(t)e^{-i\omega_1 t/2}, \\ b_{\downarrow}(t) &= a_{\downarrow}(t)e^{i\omega_1 t/2}. \end{aligned}$$

Bemerkung: Diese Transformation gleicht einer Transformation in das Ruhesystem des Feldes $\mathbf{B}_1(t)$.

Die Bewegungsgleichung für die Amplituden $b_{\uparrow}(t)$ and $b_{\downarrow}(t)$ wird dann:

$$\begin{aligned} i\frac{d}{dt}b_{\uparrow}(t) &= \frac{\Delta\omega}{2}b_{\uparrow}(t) - \frac{\Omega}{2}b_{\downarrow}(t), \\ i\frac{d}{dt}b_{\downarrow}(t) &= -\frac{\Omega}{2}b_{\uparrow}(t) - \frac{\Delta\omega}{2}b_{\downarrow}(t), \end{aligned}$$

mit $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_L$. Wir lösen diese Gleichungen nun mit $|\psi(t=0)\rangle = |\uparrow\rangle$, d.h.

$$b_{\uparrow}(0) = 1, \quad b_{\downarrow}(0) = 0.$$

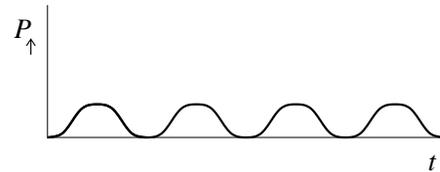
Die Lösung ist:

$$\begin{aligned} b_{\uparrow}(t) &= \cos\frac{\Omega't}{2} - \frac{i(\Delta\omega)}{\Omega'}\sin\frac{\Omega't}{2}, \\ b_{\downarrow}(t) &= \frac{i\Omega}{\Omega'}\sin\frac{\Omega't}{2}, \end{aligned}$$

wobei $\Omega' = \sqrt{(\Delta\omega)^2 + \Omega^2}$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Messung des Spins zum Zeitpunkt t den Wert $-\hbar/2$ gibt, ist dann

$$P_{\downarrow}(t) = \frac{\Omega^2}{\Omega^2 + (\Delta\omega)^2} \sin^2\frac{\Omega't}{2}$$



Wenn $\Delta\omega = 0$, d.h. wenn die Frequenz ω_1 des zeit-abhängigen Magnetfeldes \mathbf{B}_1 und die Larmorfrequenz des Feldes \mathbf{B}_0 gleich sind, kann sogar $P_{\downarrow} = 1$ auftreten, auch für beliebig schwache Felder $\mathbf{B}_1(t)$!

Bemerkung: Der Fall eines schwachen zeitabhängigen Feldes $\mathbf{B}_1(t)$ mit linearer Polarisierung,

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega_1 t) \mathbf{e}_x,$$

lässt sich dadurch lösen, dass man ein solches Feld als Linearkombination zweier Felder mit zirkularer Polarisierung, d.h. mit Frequenzen ω_1 und $-\omega_1$, betrachtet. Die Resonanzbedingung $\Delta\omega = 0$ kann nur für eine Frequenz erfüllt werden, und die Komponente des zeitabhängigen Feldes mit der entgegengesetzten Frequenz kann vernachlässigt werden. Diese Annäherung wird die “rotierende-Welle Annäherung” genannt (“rotating wave approximation”).

14 Feinstruktur

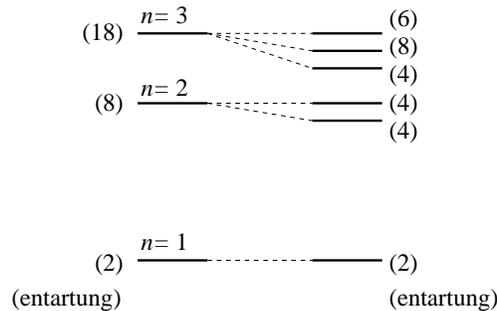
14.1 Relativistische Korrekturen zum Wasserstoffspektrum

Der Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms,

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

wirkt nicht auf den Spin-Freiheitsgrad des Elektrons. Wenn Spin einbezogen wird, wird die Entartung der Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms verdoppelt im Vergleich zur im Abschnitt 10.4.3 behandelten Theorie. Die Eigenzustände werden $|nlmm_s\rangle$ geschrieben, wobei der Spin-Quantenzahl $m_s = \pm 1/2$. Der zugehörige Energie-Eigenwert $E_n = e^2/na_0$ und die Entartung ist nun $2n^2$.

Wir haben gesehen, dass ein Magnetfeld die Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms aufspaltet (Zeeman-Effekt.) Aber auch ohne Magnetfeld findet man bei genauer experimenteller Betrachtung, dass die Energieniveaus des H-Atomies aufgespalten sind.



Diese Aufspaltung wird von drei weiteren Beiträgen zum Hamilton-Operator erklärt, die ihren Ursprung in der relativistischen Dirac-Theorie des Elektrons haben. Diese sind:

1. Eine relativistische Korrektur zur kinetischen Energie

$$\hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{1}{8} \frac{(\hat{\mathbf{p}}^2)^2}{m^3 c^2},$$

2. Spin-Bahn-Kopplung

$$\hat{H}_{\text{so}} = \frac{1}{2m^2c^2} \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r),$$

Bemerkung: Im Ruhesystem des Elektrons kreist das Proton um das Elektron und jenes spürt ein Magnetfeld $\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E}/c$. Die Zeeman-Energie des Elektrons ist dann

$$-\frac{e}{mc} \mathbf{s} \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{mc^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E})$$

mit

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\frac{\mathbf{r}}{re} \frac{dV}{dr}$$

und $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ folgt dann:

$$\text{Zeeman-Energie} = \frac{1}{m^2c^2} \mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{l}} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}.$$

Diese heuristische Herleitung ist um Faktor 2 zu groß. Grund: Ruhesystem des Elektrons ist kein Inertialsystem. Lösung: Exakte Herleitung aus der Dirac-Gleichung (QM2).

3. Der sogenannte "Darwin-Term"

$$\hat{H}_{\text{D}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V = \frac{\pi\hbar Z e^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}).$$

Um den Effekt dieser drei Korrekturen zu verstehen, kann man Störungstheorie anwenden. Da die (ungestörte) Energieniveaus entartet sind, braucht man Störungstheorie für entartete Niveaus.

- Die Operatoren \hat{H}_{rel} und \hat{H}_{D} enthalten aber keine Operatoren \mathbf{l}, \mathbf{s} , sodass sie diagonal sind in der Eigenbasis $|nlmm_s\rangle$. Die Energieverschiebung durch \hat{H}_{rel} ist dann

$$\langle nlmm_s | \hat{H}_{\text{rel}} | nlmm_s \rangle = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right),$$

mit

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

die sogenannte "Feinstrukturkonstante". Die Energie-Verschiebung durch H_{D} ist

$$\langle nlmm_s | H_{\text{D}} | nlmm_s \rangle = -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l,0}.$$

Beide Verschiebungen hängen nicht von den Quantenzahlen m und m_s ab.

- Um die Energieverschiebung durch \hat{H}_{so} zu bestimmen, ist es nötig, das $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ -Eigenwertproblem bei fester Hauptquantenzahl n zu lösen, damit Störungstheorie für entartete Energie-Eigenwerte angewendet werden kann. Da $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ mit $\hat{\mathbf{l}}^2$ und $\hat{\mathbf{s}}^2$ vertauschbar ist, kann man sich bei der Lösung des $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ -Eigenwertproblems weiter auf Zustände mit festen Quantenzahlen l und s beschränken. (Hier ist s die Quantenzahl, die zur Eigenwert $\hbar^2 s(s+1)$ des Operators $\hat{\mathbf{s}}^2$ gehört. Für Elektronen gilt immer, dass $s = 1/2$.) Aus der Identität

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \left[(\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}})^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2 \right]$$

geht hervor, dass man äquivalent das Eigenwertproblem des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ bei festem n , l und s lösen kann. Wir werden dieses Problem nun in einer allgemeinen Fragestellung lösen.

14.2 Addition von Drehimpulsen

Wir betrachten nun ein abstraktes quantenmechanisches System, wofür der Drehimpuls \mathbf{j} die Summe von zwei unabhängigen Beiträgen \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 ist,

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{j}}_1 + \hat{\mathbf{j}}_2.$$

Die Drehimpulse \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 gehören zu verschiedenen Freiheitsgraden (z.B. Spin und Bahn), sodass

$$[\hat{\mathbf{j}}_1, \hat{\mathbf{j}}_2] = 0.$$

Die Summe \mathbf{j} ist auch als Drehimpuls zu betrachten (im Sinne der allgemeinen Theorie), da der Kommutator

$$[\hat{\mathbf{j}}_x, \hat{\mathbf{j}}_y] = i\hbar \hat{j}_z \quad \text{und zyklisch.}$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt dann, dass die Eigenwerte des Operators \hat{j}^2 der Form $\hbar^2 j(j+1)$ sind, mit j ganzzahlig oder ganzzahlig $+1/2$, und dass die Eigenwerte des Operators \hat{j}_z der Form $\hbar m$ sind, mit $m = -j, -j+1, \dots, j$.

Beweis: Aus $[\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] = i\hbar \hat{j}_{1z}$ und $[\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = i\hbar \hat{j}_{2z}$ folgt, dass

$$[\hat{\mathbf{j}}_x, \hat{\mathbf{j}}_y] = [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{1x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{1y}] + [\hat{\mathbf{j}}_{2x}, \hat{\mathbf{j}}_{2y}] = i\hbar \hat{\mathbf{j}}_{1,z} + i\hbar \hat{\mathbf{j}}_{2,z} = i\hbar \hat{j}_z.$$

Es gibt nun zwei mögliche Weisen Zustände zu enumerieren:

1. Als "Produktzustände"

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle,$$

die Eigenzustände der Operatoren $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$ sind.

2. Als Zustände $|jmj_1j_2\rangle$, die Eigenzustände der Operatoren \hat{j}^2 , \hat{j}_z , \hat{j}_1^2 und \hat{j}_2^2 sind.

Bemerkung: Das dies überhaupt möglich ist, folgt aus der Tatsache, dass $\hat{\mathbf{j}}_1^2$ und $\hat{\mathbf{j}}_2^2$ sind mit $\hat{\mathbf{j}}$ vertauschbar sind:

$$[\mathbf{j}, \mathbf{j}_1^2] = [\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_1^2] + [\mathbf{j}_2, \mathbf{j}_1^2] = 0 \quad \text{usw.}$$

Problemstellung: Welche j -Werte treten auf (bei j_1, j_2 gegeben)? Laut allgemeiner Theorie sind die zugehörige m -Werte dann $m = -j, \dots, j$. Gibt es noch weitere Entartungen?

Ergebnis:

- Die möglichen Werte von j sind $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$.
- Es gibt keine weitere Entartung. Bemerkung: Da wir nun zwei verschiedene Bases haben, kann man Basiszustände der 2. Form als Linearkombination von Basiszustände der 1. Form schreiben:

$$|jmj_1j_2\rangle = \sum_{m_1; m_2=m-m_1} |j_1m_1j_2m_2\rangle \langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle.$$

Die Koeffizienten $\langle j_1m_1j_2m_2|jmj_1j_2\rangle$ werden ‘‘Clebsch-Gordon Koeffizient’’ genannt. Es gibt Tabellen in den meisten QM-Büchern.

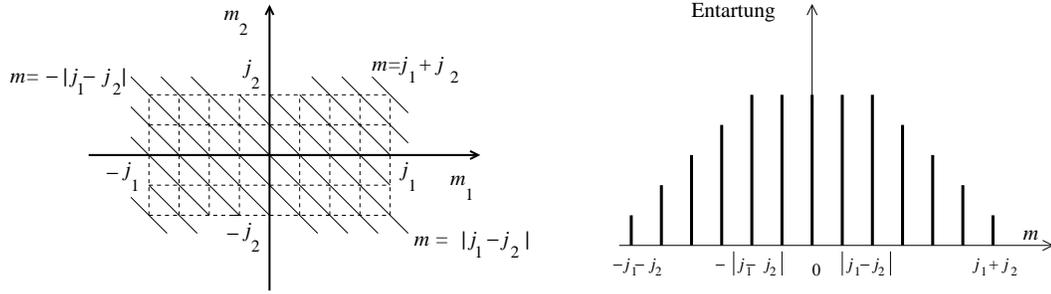
Begründung: Die letzte Behauptung folgt daraus, dass die Operatoren \hat{j}^2 , \hat{j}_z , \hat{j}_1^2 und \hat{j}_2^2 einen kompletten Satz bilden. (Dies folgt aus der Tatsache, dass man aus den Operatoren $\hat{\mathbf{j}}_1$ und $\hat{\mathbf{j}}_2$ keine nicht-triviale Operatoren bilden kann, die mit diesen Operatoren vertauschbar sind.)

Um die erste Behauptung zu beweisen, lösen wir das $\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_z$ -Eigenwertproblem bei festen Quantenzahlen j_1 und j_2 . Wir bestimmen zuerst die möglichen Eigenwerte des Operators j_z und deren Entartung.

Eine Basis für dieses Eigenwertproblem besteht aus den Zuständen $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$. Die Zahl der Basiszustände ist $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Da $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$ sind die möglichen \hat{j}_z -Eigenwerte sind $m\hbar$ mit $m = m_1 + m_2$. Der maximale \hat{j}_z -Eigenwert ist $\hbar m$ mit $m = j_1 + j_2$, $m_1 = j_1$ und $m_2 = j_2$. Dieser Eigenwert ist nicht entartet, da es nur eine mögliche Kombination der Quantenzahlen m_1 und m_2 gibt um diesen Eigenwert zu erreichen.

Wir schauen uns nun der nächstgrösste \hat{j}_z -Eigenwert an. Dieser Eigenwert ist $\hbar m$ mit $m = j_1 + j_2 - 1$. Er ist zweifach entartet, weil $m = (j_1 - 1) + j_2$ und $m = j_1 + (j_2 - 1)$. In dieser Weise findet man, dass die Entartung der \hat{j}_z -Eigenwerte immer um eins zunimmt, wenn die Quantenzahl m um eins

abnimmt. Dies geht so weiter bis zur Quantenzahl $m = |j_1 - j_2|$, mit Entartung $\min(j_1, j_2) + 1$. Für $|m| \leq |j_1 - j_2|$ bleibt die Entartung dann unverändert. Für $m < -|j_1 - j_2|$ nimmt die Entartung dann wieder Schrittweise ab, bis zum niedrigsten m -Wert, $m = -j_1 - j_2$, der nicht entartet ist. Die Figur unten zeigt eine Illustration der Entartungen für den Fall $j_1 = 4, j_2 = 2$.



Nun bestimmen wir die möglichen Eigenwerte $\hbar^2 j(j+1)$ von \hat{j}^2 . Wir fangen mit dem Eigenzustand zu $m = j_1 + j_2$ an. Dieser Eigenzustand ist nicht entartet. Er ist: $|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$. Es gilt

$$\hat{j}_+ |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle = (\hat{j}_{1+} + \hat{j}_{2+}) |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle = 0.$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt dann, dass $|j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle$ ist ein $\hat{\mathbf{j}}^2$ -Eigenzustand zum Eigenwert $\hbar^2 j(j+1)$ ist, mit $j = j_1 + j_2$. Zusammenfassend:

$$|(j_1 + j_2)(j_1 + j_2) j_1 j_2\rangle = |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle.$$

In der allgemeinen Theorie haben wir gesehen, dass dieser Zustand der oberste "Tritt" einer "Leiter" ist, der aus den $2(j_1 + j_2) + 1$ Zustände besteht, die durch mehrfachen Anwendung des Operators \hat{j}_- erzeugt werden,

$$\hat{j}_- |j m j_1 j_2\rangle = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)} |j(m-1) j_1 j_2\rangle, \quad m > -j.$$

Insbesondere ist der Zustand

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \hat{J}_- |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle &= \frac{1}{\hbar \sqrt{2(j_1 + j_2)}} \left(\hat{j}_{1-} |j_1 j_1\rangle |j_2 j_2\rangle + |j_1 j_1\rangle \hat{j}_{2-} |j_2 j_2\rangle \right) \\ &= \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1 j_1\rangle |j_2(j_2 - 1)\rangle + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1(j_1 - 1)\rangle |j_2 j_2\rangle \end{aligned}$$

ein gemeinsamer Eigenzustand zu den Operatoren \mathbf{j}^2 und \hat{j}_z mit Eigenwerten $\hbar^2 j(j+1)$ und $\hbar m$, wobei $j = j_1 + j_2$ und $m = j_1 + j_2 - 1$. Da der \hat{j}_z -Eigenwert $\hbar(j_1 + j_2 - 1)$ zweifach entartet ist, muss

es noch einen zweiten (orthogonalen) Zustand mit \hat{j}_z -Eigenwert $(j_1 + j_2 - 1)\hbar$ geben. Für unser Beweis ist es nicht wichtig diesen Zustand genau zu kennen, aber man findet ohne viel Rechnerei, dass es sich um den Zustand

$$\sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1 j_1\rangle|j_2(j_2 - 1)\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1(j_1 - 1)\rangle|j_2 j_2\rangle$$

handelt. Man überprüft nun, dass \hat{j}_+ diesen Zustand vernichtet (entweder durch explizite Berechnung, oder durch die Begründung, dass wenn dies nicht der Fall wäre, wir einen zweiten Zustand mit \hat{j}_z -Eigenwert $\hbar(j_1 + j_2)$ haben sollten, den es aber nicht gibt). Hieraus folgt, dass dieser Zustand ein Eigenzustand des Operators \mathbf{j}^2 , zum Eigenwert $\hbar^2 j(j + 1)$ mit $j = j_1 + j_2 - 1$. Explizit finden wir also:

$$|(j_1 + j_2 - 1)(j_1 + j_2 - 1)j_1 j_2\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1 j_1\rangle|j_2(j_2 - 1)\rangle - \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1(j_1 - 1)\rangle|j_2 j_2\rangle.$$

Durch wiederholte Anwendung des Leiteroperators $\hat{j}_- = \hat{j}_{1-} + \hat{j}_{2-}$ erzeugen wir dann die weiteren Zustände $|(j_1 + j_2 - 1)m j_1 j_2\rangle$ mit $m = -(j_1 + j_2 - 1), \dots, (j_1 + j_2 - 1)$.

Dieser gleiche Argument kann nun für jeden kleineren \hat{j}_z Eigenwert $\hbar m$ wiederholt werden, bis zu $m = |j_1 - j_2|$.

14.3 Anwendung auf die Spin-Bahn-Kopplung

Wir wenden nun diese allgemeine Ergebnisse auf den Fall $\mathbf{j}_1 = \mathbf{l}$ und $\mathbf{j}_2 = \mathbf{s}$ an. Wir finden so, dass die möglichen Eigenwerte $\hbar^2 j(j+1)$ des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{j}^2 durch

$$j = \begin{cases} l \pm \frac{1}{2} & (\text{wenn } l \geq 1) \\ \frac{1}{2} & (\text{wenn } l = 0) \end{cases}$$

gegeben werden. Die zugehörigen Eigenzustände werden mit $|jml\rangle$ mit $m = -j, \dots, j$ angedeutet. Der Spin-Bahn Hamilton Operator \hat{H}_{SO} ist diagonal in dieser Basis, und mithilfe der Gleichung

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2)$$

finden wir, dass

$$\begin{aligned} \langle njml | \hat{H}_{\text{SO}} | njml \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \\ &\quad \times \frac{1}{2m^2c^2} \int dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{e^2}{r} \right) \\ &= \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \times \begin{cases} l & (j = l + \frac{1}{2}), \\ -l - 1 & (j = l - \frac{1}{2}) \end{cases} \end{aligned}$$

für $l > 0$ und

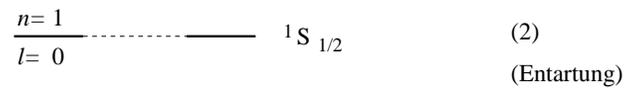
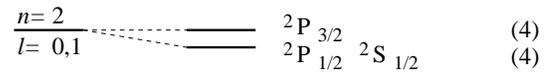
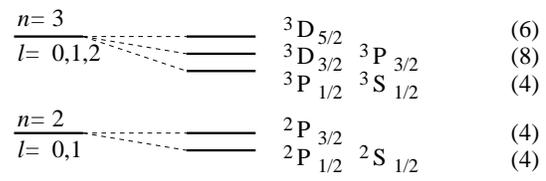
$$\langle njml | \hat{H}_{\text{SO}} | njml \rangle = 0$$

für $l = 0$.

Alle drei Korrekturen zusammen ergibt dann:

$$\Delta E_{n,j=l\pm\frac{1}{2},l} = \frac{e^2 Z^2}{2a_0 n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)$$

Dieser Energie-Eigenwert wird mit ${}^n l_j$ bezeichnet, wobei für den Nebenquantenzahl l die spektroskopische Notation $l = \text{S, P, D, F, } \dots$ verwendet wird.



15 Zeitabhängige Störungstheorie

15.1 Übergangswahrscheinlichkeit

Betrachten wir nun den abstrakten Fall eines Teilchens mit Hamilton Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t),$$

wobei $\hat{H}_1(t)$ eine "relativ kleine" Störung ist.

Beispiele:

- \hat{H}_0 ist Hamilton-Operator für zwei isolierte Systeme; \hat{H}_1 beschreibt eine (schwache) Wechselwirkung.
- \hat{H}_0 ist Hamilton-Operator für ein isoliertes System; \hat{H}_1 beschreibt den Einfluss eines elektrischen oder magnetischen Feldes.

Annahme: Das Spektrum des Operators \hat{H}_0 ist bekannt und diskret:

$$\hat{H}_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist das System in einem \hat{H}_0 -Eigenzustand $|\psi_i\rangle$.

Problemstellung: Was ist die Wahrscheinlichkeit, dass das System bei einer Messung zu einem späteren Zeitpunkt t in einem anderen \hat{H}_0 -Eigenzustand $|\psi_f\rangle$ gefunden wird? Diese Wahrscheinlichkeit wird als $P_{fi}(t)$ geschrieben.

Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{fi}(t)$ kann wie folgt aus einer exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung berechnet werden: Sei $|\psi(t)\rangle$ die Lösung der Schrödinger-Gleichung

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

mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ und $|\psi(0)\rangle = |\psi_i\rangle$, dann gilt:

$$P_{fi}(t) = |\langle\psi_f|\psi(t)\rangle|^2.$$

Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist meistens unmöglich. Deshalb: Entwicklung in Potenzen von \hat{H}_1 . Dieses Verfahren wird nun beschrieben. Es wird "zeitabhängige Störungstheorie" genannt und wurde von Dirac entwickelt.

Für einen allgemeinen Zustand $\psi(t)$ gilt, dass man diese in den Basiszuständen $|\psi_k\rangle$ entwickeln kann

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |\psi_k\rangle \quad \text{mit } c_k(t) = \langle \psi_k | \psi(t) \rangle.$$

Ohne Störung \hat{H}_1 gilt

$$c_k(t) = c_k(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t},$$

da

$$c_k(t) = \langle \psi_k | \psi(t) \rangle = \langle \psi_k | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} | \psi(0) \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} \langle \psi_k | \psi(0) \rangle.$$

Daher schreibt man (mit Störung \hat{H}_1)

$$c_k(t) = \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t}.$$

(Ohne Störung \hat{H}_1 wäre \tilde{c}_k zeitunabhängig.)

Aus der Schrödinger-Gleichung folgt nun, dass einerseits

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) |\psi(t)\rangle \\ &= \sum_k E_k \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} |\psi_k\rangle + \sum_k \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} \hat{H}_1 |\psi_k\rangle, \end{aligned}$$

während andererseits

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} |\psi_k\rangle \\ &= i\hbar \sum_k \frac{\partial \tilde{c}_k}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} |\psi_k\rangle + \sum_k E_k \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{E}_k t} |\psi_k\rangle. \end{aligned}$$

Man nimmt nun ein Skalarprodukt mit $\langle \psi_n |$:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{c}_n}{\partial t} = \sum_k \tilde{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_k) t} \langle \psi_n | \hat{H}_1 | \psi_k \rangle.$$

Man sucht nun eine Lösung mit $\tilde{c}_n(0) = \delta_{ni}$; die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit ist dann

$$P_{fi}(t) = |\tilde{c}_f(t)|^2.$$

Diese Lösung kann gefunden werden als Entwicklung von Potenzen in \hat{H}_1 . Man schreibt

$$\tilde{c}_n(t) = \tilde{c}_n^{(0)}(t) + \tilde{c}_n^{(1)}(t) + \dots,$$

wobei $\tilde{c}_n^{(j)}$ proportional ist zu $(\hat{H}_1)^j$. Ohne Störung \hat{H}_1 galt, dass $\tilde{c}_n(t)$ zeitunabhängig ist. Daraus folgt, dass $\tilde{c}_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}$. Für $\tilde{c}_n^{(1)}$ findet man dann

$$\frac{d\tilde{c}_n^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \langle \psi_n | \hat{H}_1(t) | \psi_k \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_k)t} \tilde{c}_k^{(0)}(t)$$

(Rechts erscheint der 0. Ordnung Koeffizient $\tilde{c}_k^{(0)}(t)$, da es schon einen expliziten Faktor \hat{H}_1 gibt.) Mit $\tilde{c}_k^{(0)}(t) = \delta_{ki}$ folgt hieraus dann, dass

$$\tilde{c}_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_n | \hat{H}_1(t') | \psi_i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_i)t'}.$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{fi}(t)$ ergibt sich dann, dass

$$P_{fi}(t) = \left| \tilde{c}_f^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar} \left| \int_0^t dt' \langle \psi_f | \hat{H}_1(t') | \psi_i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'} \right|^2.$$

15.2 Beispiel: Harmonischer Oszillator in einem zeit-abhängigen elektrischen Feld $E(t)$

Als einfaches Beispiel betrachten wir nun einen ein-dimensionalen harmonischen Oszillator der Masse m , Frequenz ω und Ladung e in einem zeit-abhängigen elektrischen Feld $E(t)$. Der Hamilton-Operator ist dann

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t), \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad \hat{H}_1(t) = -eE(t)\hat{x}.$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist der Oszillator in dem \hat{H}_0 -Eigenzustand $|n_i\rangle$. Die Matrixelemente der Störung \hat{H}_1 sind, in der \hat{H}_0 -Eigenbasis:

$$\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle = -eE(t) \langle n' | \hat{x} | n \rangle.$$

Mit

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}},$$

ergibt dies

$$\langle n' | \hat{H}_1 | n \rangle = \frac{-eE(t)x_0}{2} \left(\sqrt{2n} \delta_{n',n-1} + \sqrt{2(n+1)} \delta_{n',n+1} \right).$$

Hieraus folgt, dass nur Übergangswahrscheinlichkeiten zu Zustände $|n_f\rangle$ mit $n_f = n_i \pm 1$ nicht null sind (in 1. Ordnung). Mit $E_{n_i \pm 1} - E_{n_i} = \pm \hbar \omega$ findet man dann, dass

$$P_{n_i+1, n_i}(t) = \frac{(n_i+1)e^2}{2\hbar m \omega} \left| \int_0^t dt' E(t') e^{i\omega t'} \right|^2,$$

$$P_{n_i-1, n_i}(t) = \frac{n_i e^2}{2\hbar m \omega} \left| \int_0^t dt' E(t') e^{-i\omega t'} \right|^2,$$

Bemerkungen: Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{n_i+1, n_i}(t)$ ist klein, wenn E klein ist. Dies bleibt so für beliebig lange Zeit t , es sei denn $E(t)$ ist proportional to $e^{\pm i\omega t}$. In dem Fall ist das Feld mit dem Übergang $|n_i\rangle \rightarrow |n_f\rangle$ resonant, und wächst die Übergangswahrscheinlichkeit mit der Zeit t an.

15.3 Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

Unter bestimmten (häufig auftretenden) Bedingungen hat $P_{\text{fi}}(t)$ die Form

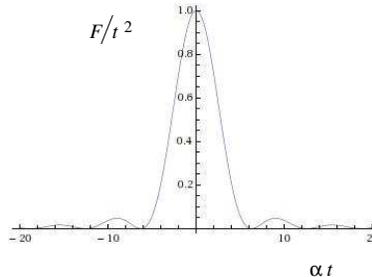
$$P_{\text{fi}}(t) = \Gamma_{\text{fi}} t,$$

wobei Γ_{fi} die “Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit” ist. Um das Ergebnis für die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{\text{fi}}(t)$ in diese Form zu bringen, brauchen wir zuerst einen mathematischen Hilfssatz:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int_0^t dt' e^{i\alpha t'} \right|^2 = 2\pi t \delta(\alpha).$$

Beweis: Sei $F(\alpha, t) = \left| \int_0^t dt' e^{i\alpha t'} \right|^2$. Dann gibt explizite Berechnung, dass

$$F(\alpha, t) = 4 \frac{\sin^2\left(\frac{\alpha t}{2}\right)}{\alpha^2}.$$



Aus

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha, t) = 2t \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\sin^2 x}{x^2} = 2\pi t$$

folgt, dass $F(\alpha, t)/2\pi t$ eine Darstellung der δ -Funktion ist, im Limes $t \rightarrow \infty$.

Bemerkung: Da die δ -Funktion nur "in einem Integral" definiert ist, hat dieser Hilfssatz nur eine Bedeutung, wenn die Funktion $F(\alpha, t) = \left| \int_0^t dt' e^{i\alpha t'} \right|^2$ über α integriert wird.

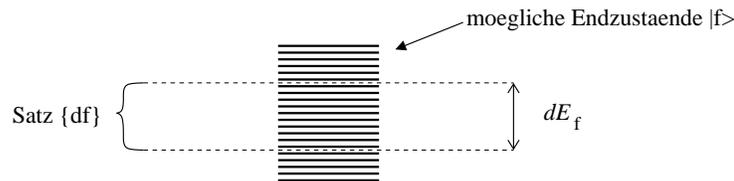
Für die weitere Berechnung müssen wir nun zwischen zwei Fälle unterscheiden.

1. Fall: Der Hamilton-Operator \hat{H}_0 hat ein diskretes Spektrum, aber die Energie-Eigenwerte liegen sehr dicht aufeinander. Wir betrachten $P_{fi}(t)$ für einen Satz $\{df\}$ möglicher Endzustände $|f\rangle$, für den Fall, dass

- es nur Sinn macht $\sum_{f \in \{df\}} P_{fi}(t)$ auszurechnen,
- die Matrixelemente $\langle f | \hat{H}_1 | i \rangle$ unabhängig von $|f\rangle$ sind für $f \in \{df\}$,
- die Energie-Eigenwerte E_f für f in $\{df\}$ so dicht aufeinander liegen, dass

$$\sum_{f \in \{df\}} A(E_f) \rightarrow \nu_{df}(E_f) dE_f,$$

wobei $\nu_{df}(E)$ die "Zustandsdichte" der Zustände in $\{df\}$ ist, und dE_f die "Größe" von dem Satz $\{df\}$ möglicher Endzustände im Energie-Raum. A ist eine willkürliche Funktion.



1a. \hat{H}_1 ist zeit-unabhängig:

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_i - E_f)t'} \right|^2$$

$$t \text{ groß} \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} t \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Hier haben wir die oben hergeleitete Identität benutzt. Dann folgt:

$$\Gamma_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_1 | \text{i} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu irgendeinem Zustand im Satz $\{df\}$ ist dann:

$$\Gamma_{\{df\},i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_1 | \text{i} \rangle \right|^2 \nu_{df}(E_i).$$

Dieses Ergebnis wurde von Fermi die “goldene Regel” genannt.

1b. \hat{H}_1 hat eine harmonische Zeitabhängigkeit,

$$\hat{H}_1(t) = \hat{H}_{1\omega} e^{-i\omega t} + \hat{H}_{1\omega}^\dagger e^{i\omega t}.$$

Dann folgt ähnlich wie im Fall 1a:

$$\Gamma_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega} | \text{i} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega}^\dagger | \text{i} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)$$

und daher

$$\Gamma_{\{df\},i} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega} | \text{i} \rangle \right|^2 \nu_{df}(E_i + \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega}^\dagger | \text{i} \rangle \right|^2 \nu_{df}(E_i - \hbar\omega).$$

Wenn $E_f > E_i$: Absorption;

Wenn $E_f < E_i$: Emission (stimuliert von der “Störung” \hat{H}_1).

2. Fall: \hat{H}_1 beschreibt eine inkohärente lineare Superposition von “Störungen” mit Frequenzen ω . Die “Dichte” der Frequenzen ist $\rho(\omega)$.

Für eine feste Frequenz kennen wir Γ_{fi} bereits (siehe Fall 1b, oben). Für die angelegte inkohärente Superposition finden wir dann:

$$\Gamma_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega} | \text{i} \rangle \right|^2 \rho(\omega_{\text{fi}}), \quad \text{mit } \omega_{\text{fi}} = \frac{E_f - E_i}{\hbar},$$

wenn $E_f > E_i$, und

$$\Gamma_{\text{fi}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \text{f} | \hat{H}_{1\omega}^\dagger | \text{i} \rangle \right|^2 \rho(\omega_{\text{fi}}), \quad \text{mit } \omega_{\text{fi}} = \frac{E_i - E_f}{\hbar},$$

wenn $E_f < E_i$.

15.4 Anwendung: Strahlungsübergänge in einem H-Atom

Wir betrachten nun ein Wasserstoffatom in einem zeitabhängigen elektrischen Feld $E(t)$,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad \hat{H}_1 = -e\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}},$$

Bemerkung: Man erwartet, dass Strahlungsfelder mit Frequenz $\omega \approx |E_f - E_i|/\hbar \lesssim e^2/a_0\hbar$ für Übergänge zwischen den Energieniveaus verantwortlich sind. Diese haben eine Wellenlänge $\lambda \gtrsim a_0\hbar c/e^2 = \frac{a_0}{\alpha}$ mit $\alpha \approx 1/137$ die Feinstrukturkonstante. Hieraus folgt, dass $\lambda \gg a_0$ und man kann, innerhalb des Atoms, das elektrische Feld als räumlich homogen betrachten. Diese Näherung ist als die "Dipolnäherung" bekannt, weil die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld als $\hat{H}_1 = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ geschrieben werden kann, wobei $\mathbf{D} = e\mathbf{r}$ das Dipolmoment des Atoms ist.

Wir schreiben nun (mit Polarisationsvektor ϵ):

$$\mathbf{E}(t) = \sum_{\omega} (E_{\omega} e^{-i\omega t} + E_{\omega}^* e^{i\omega t}) \epsilon,$$

wobei die Summe über Frequenzen mit dichte $\rho(\omega)$ ist. Die Energiedichte des elektrischen Feldes ist

$$u(\omega)d\omega = \frac{|E_{\omega}|^2}{2\pi} \rho(\omega)d\omega.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ist:

$$\begin{aligned} \Gamma_{fi}(\epsilon) &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| \langle f | \epsilon \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle \right|^2 u(\omega_{fi}) \quad (\text{Absorption}), \\ \Gamma_{if}(\epsilon) &= \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| \langle f | \epsilon \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle \right|^2 u(\omega_{if}) \quad (\text{stim. Emission}), \end{aligned}$$

wobei $\hat{\mathbf{D}} = e\hat{\mathbf{r}}$ der Operator zum Dipolmoment des Atoms ist. Wenn das Strahlungsfeld \mathbf{E} unpolarisiert und isotrop ist, sind alle Polarisationsvektoren ϵ gleich wahrscheinlich.

$$\Rightarrow \Gamma_{fi}^{(\text{abs})} = \Gamma_{if}^{(\text{st. em})} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left| \langle f | \hat{\mathbf{D}} | i \rangle \right|^2 u(\omega_{fi}).$$

Bemerkung: Diese Beschreibung betrifft Absorption und Emission insofern, als dass letztere durch das angewendete elektrische Feld stimuliert wird. Es gibt auch spontane Emission, ohne dass ein externes elektrisches Feld angelegt wird. Aus der Quantentheorie findet man, dass

$$\Gamma_{if}^{(\text{sp. Em.})} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{if}^3}{\hbar c^3} |\langle f | \mathbf{D} | i \rangle|^2.$$

Strahlungsübergänge zwischen zwei verschiedenen Energieniveaus im H-Atom sind nur möglich, wenn

$$|\langle f | \hat{\mathbf{D}} | i \rangle| \neq 0.$$

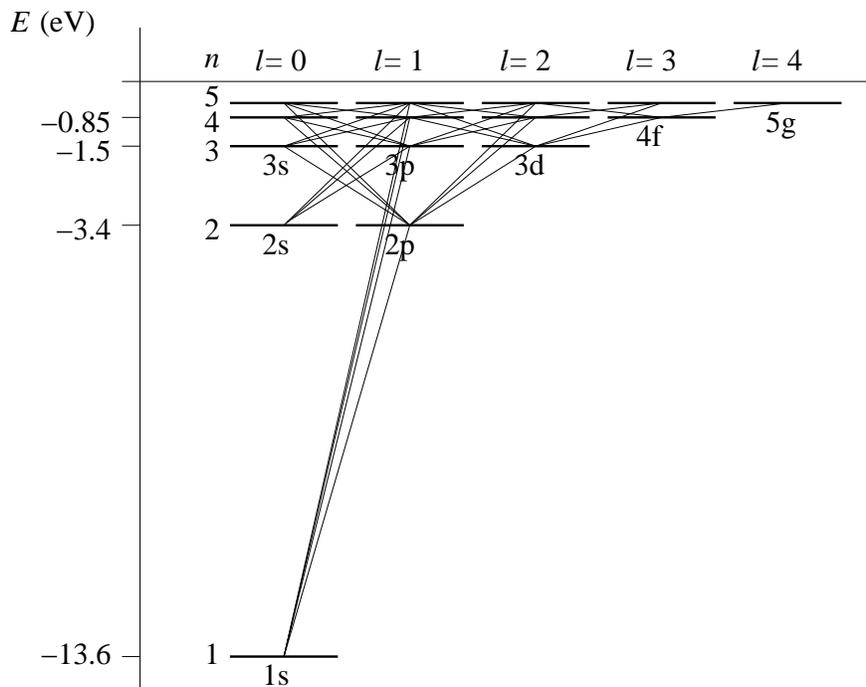
Die Zustände $|f\rangle$ und $|i\rangle$ werden von Quantenzahlen n, l, m, m_s beschrieben:

$$|f\rangle = |n_f l_f m_f m_{sf}\rangle \quad |i\rangle = |n_i l_i m_i m_{si}\rangle$$

Man findet, dass die Strahlungsübergänge nur möglich sind, wenn (“Auswahlregeln”)

$$\Delta m_s = m_{sf} - m_{si} = 0, \quad \Delta m = m_f - m_i = 0, \pm 1, \quad \Delta l = l_f - l_i = \pm 1.$$

Für Wasserstoff findet man so folgende mögliche Übergänge:



Um die Auswahlregeln zu beweisen, schreiben wir die drei Komponente \hat{D}_x , \hat{D}_y und \hat{D}_z des Dipoloperators $\hat{\mathbf{D}}$ als

$$\hat{D}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{D}_x + i\hat{D}_y), \quad \hat{D}_0 = \hat{D}_z, \quad \hat{D}_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{D}_x - i\hat{D}_y)$$

und berechnen die Kommutatoren

$$[\hat{l}_z, \hat{D}_q] = q\hbar\hat{D}_q, \quad [\hat{l}_+, \hat{D}_q] = (1 - \delta_{q,1})\hbar\hat{D}_{q+1}\sqrt{2}, \quad [\hat{l}_-, \hat{D}_q] = (1 - \delta_{q,-1})\hbar\hat{D}_{q-1}\sqrt{2}, \quad \text{mit } q = -1, 0, 1.$$

Dann finden wir, dass

$$\begin{aligned} \hbar m' \langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle &= \langle l' m' | \hat{l}_z \hat{D}_q | l m \rangle \\ &= \langle l' m' | (\hat{D}_q \hat{l}_z + \hbar q \hat{D}_q) | l m \rangle \\ &= (\hbar m + \hbar q) \langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle, \end{aligned}$$

mit $q = -1, 0, 1$. Hieraus folgt, dass

$$\langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle \neq 0 \quad \text{nur wenn } m' = m + q.$$

Da q nur die Werte $-1, 0$ und 1 annehmen kann, muss deshalb gelten, dass $\Delta m = 0, \pm 1$.

Für den Beweis, dass Matrixelemente $\langle l' m' | \hat{\mathbf{D}} | l m \rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $|l' - l| = 1$, beweisen wir zuerst, dass diese Matrixelemente nur dann nicht-null sind, wenn $l' \leq l + 1$. Hierzu nehmen wir an, dass es ein nicht-null Matrixelement $\langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle$ gibt mit $l' > l + 1$ und zeigen dann, dass dies zu einem Widerspruch führt. Betrachten wir dafür das Matrixelement $\langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle$ mit $l' > l + 1$ und mit dem höchsten m' -Wert, wofür $\langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle \neq 0$. Aus dem vorhergehenden wissen wir, dass $|m' - m| \leq 1$. Es muss auch gelten, dass $|m| \leq l$. Da $l' > l + 1$ folgt dann, dass $m' < l'$ und, deshalb, dass $(l' + m' + 1)(l' - m') \neq 0$. Nun gilt, dass

$$\begin{aligned} 0 &\neq \hbar \sqrt{(l' + m' + 1)(l' - m')} \langle l' m' | \hat{D}_q | l m \rangle \\ &= \langle l', m' + 1 | \hat{l}_+ \hat{D}_q | l m \rangle \\ &= \langle l', m' + 1 | (\hat{D}_q \hat{l}_+ + (1 - \delta_{q,1})\hbar\sqrt{2}\hat{D}_{q+1}) | l m \rangle \\ &= \hbar \sqrt{(l - m)(l + m + 1)} \langle l', m' + 1 | \hat{D}_q | l, m + 1 \rangle \\ &\quad + \hbar(1 - \delta_{q,1})\sqrt{2} \langle l', m' + 1 | \hat{D}_{q+1} | l, m \rangle. \end{aligned}$$

Da m' der höchste Wert war, wofür $\langle l' m' | \hat{\mathbf{D}} | l m \rangle \neq 0$, muss gelten, dass $\langle l', m' + 1 | \hat{D}_q | l, m + 1 \rangle = \langle l', m' + 1 | \hat{D}_{q+1} | l, m \rangle = 0$. Dies gibt den gesuchten Widerspruch. Ebenso beweist man, dass Matrixelemente $\langle l' m' | \hat{\mathbf{D}} | l m \rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $l \leq l' + 1$. Beide Ergebnisse kombinierend finden wir dann, dass Matrixelemente $\langle l' m' | \hat{\mathbf{D}} | l m \rangle$ nur dann nicht-null sind, wenn $|l' - l| \leq 1$.

Schliesslich betrachten wir Parität: Unter eine Inversion $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ gilt $\hat{\mathbf{D}} \rightarrow -\hat{\mathbf{D}}$ und $|l m \rangle \rightarrow (-1)^l |l m \rangle$. Deshalb können die Matrixelemente $\langle l' m' | D_q | l m \rangle$ nur dann nicht-null sein, wenn

$$(-1)^{l+l'} = -1.$$

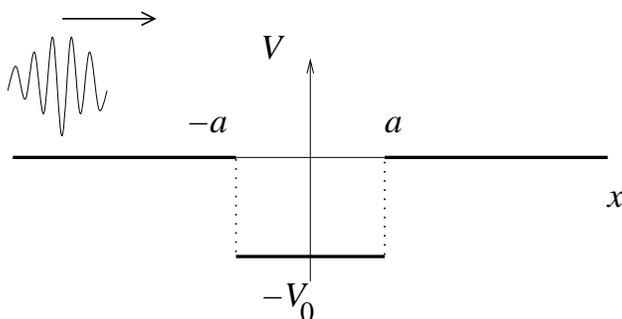
15.5 Anwendung: Streutheorie

In einem Streuproblem betrachtet man die Situation, dass ein Teilchen von einem Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

beschrieben wird, wobei $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m$ der Hamilton-Operator eines freien Teilchens ist und die Störung $\hat{H}_1 = V(\mathbf{r})$ ein Potential ist, das nur nicht-null ist in der Umgebung des "Streuzentrums", das wir im Ursprung unseres Koordinatensystems wählen. Ein freies Teilchen (Wellenpaket), das dem Streuzentrum nähert, kann durch das Streupotential \hat{H}_1 seinen Zustand (d.h. Energie, Bewegungsrichtung) ändern. Man sagt: Das Teilchen wird gestreut. Wir werden hier nur zeit-unabhängige Streupotentiale $V(\mathbf{r})$ betrachten. In diesem Fall ist die Energie erhalten und kann das Teilchen durch die Streuung nur seine Bewegungsrichtung ändern.

Ein Beispiel eines Streuproblems in einer Dimension ist der Potentialtopf. In diesem Fall wird das Streuproblem durch die Wahrscheinlichkeiten R und T dass das Teilchen reflektiert bzw. durchgelassen wird beschrieben. In 6.5 haben wir besprochen, wie man R und T quantenmechanisch berechnet. Ein wichtiger Punkt in dieser Berechnung war, dass sie mit Wellen anstatt Wellenpakete ausgeführt werden konnte.



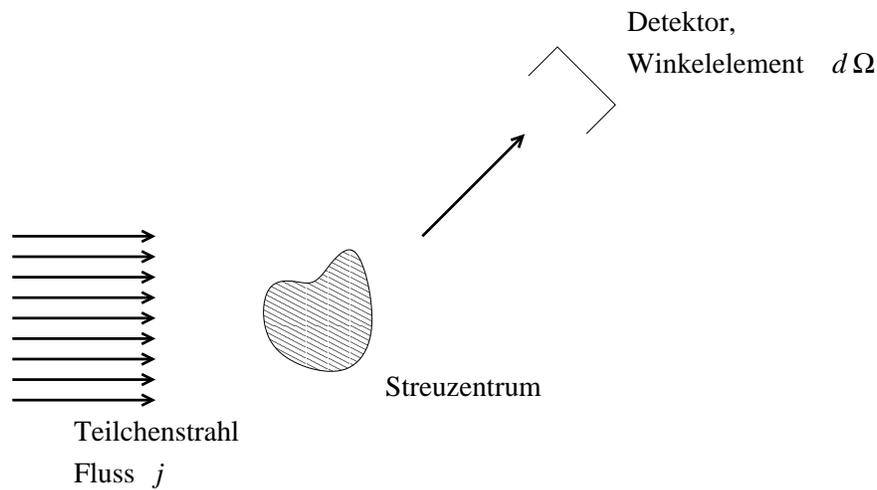
In drei Dimensionen wird ein Streuproblem durch den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ beschrieben. Dieser ist definiert als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\dot{N}(\Omega)}{j},$$

wobei $\dot{N}(\Omega)d\Omega$ die Zahl der Teilchen ist, die pro Zeiteinheit in einem Detektor mit Winkelement $d\Omega$ gemessen wird, und j der eingehende Fluss oder Stromdichte der einfallenden Teilchen, d.h. die Zahl der Teilchen pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit im einkommenden Teilchenstrahl. Der totale Streuquerschnitt ist als

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

definiert.



Wir berechnen nun $d\sigma/d\Omega$ in Störungstheorie. Das Streuzentrum wird “eingebettet” in einem Volumen L^3 mit periodischen Randbedingungen (damit alle Zustände normiert sind und wir die Ergebnisse der zeitabhängigen Störungstheorie anwenden können).

Anfangszustand:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{ikz} \longrightarrow$$

Endzustand:

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}_f z} \nearrow$$

Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass ein Teilchen $i \rightarrow f$ gestreut wird:

$$\Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i).$$

Hieraus folgt, dass

$$\dot{N}d\Omega = \sum_{\mathbf{f}; \mathbf{k}_f \text{ in } d\Omega} \Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{f} | \hat{H}_1 | \mathbf{i} \rangle \right|^2 \Omega(E) \frac{d\Omega}{4\pi},$$

wobei $\Omega(E)$ die totale Zustandsdichte und $\Omega(E)(d\Omega/4\pi)$ die Dichte der Zustände mit \mathbf{k} im Winkelement $d\Omega$ ist. Die Energie $E = E_i = E_f$. Wir wissen aus den Übungen, dass

$$\Omega(E) = \frac{L^3 m}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE}.$$

Der Fluss j wird von $j = \text{Geschwindigkeit} / \text{Volumen}$ gegeben, d.h.

$$j = \frac{\hbar k / m}{L^3}.$$

Alles kombinierend findet man dass der differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ durch

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= L^6 \left| \langle \mathbf{f} | \hat{H}_1 | \mathbf{i} \rangle \right|^2 \frac{m^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \\ &= \frac{m^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \left| \int d\mathbf{r} e^{ikz - i\mathbf{k}_f \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \right|^2 \end{aligned}$$

gegeben wird, wobei wir in der letzten Gleichung $\hat{H}_1 = V(\hat{\mathbf{r}})$ eingesetzt haben. Dieses Ergebnis ist als die Bornsche Näherung für den Streuquerschnitt bekannt.

Für ein kugelsymmetrisches Potential kann man diesen Ausdruck vereinfachen:

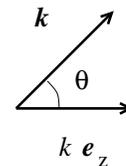
$$\int d\mathbf{r} e^{ikz - i\mathbf{k}_f \mathbf{r}} V(r) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{qz}} V(r),$$

mit $\mathbf{q} = k\mathbf{e}_z - \mathbf{k}_f$. Dann:

$$\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{qz}} V(r) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta' \int_0^\infty dr r^2 e^{iqr \cos\theta'} V(r) = \frac{4\pi}{9} \int_0^\infty dr r \sin(qr) V(r).$$

Für die Länge q des Vektors \mathbf{q} findet man, dass

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2},$$



wobei θ der Winkel zwischen $k\mathbf{e}_z$ und \mathbf{k}_f ist.

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2}{\hbar^4 q^2} \left| \int_0^\infty dr r \sin(qr) V(r) \right|^2.$$

Bemerkungen:

1. Wenn das Potential V nur nicht-null ist für $r \lesssim a$ und wenn $ka \ll 1$, dann findet man, dass

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \left| \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \right|^2$$

unabhängig von Ω und auch für nicht-kugelsymmetrische Potentiale $V(\mathbf{r})$.

2. Dieses Ergebnis ist eine Annäherung, die nur gültig ist für V schwach genug. Praktisch bedeutet das häufig, dass

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \ll \left(\frac{2\pi}{k} \right)^2 = (\text{Wellenlänge})^2.$$

3. Die Bornsche Näherung kann auch auf Streuprobleme in 1 Dimension angewendet werden. In diesem Fall findet man:

Reflektionswahrscheinlichkeit:

$$R = \frac{\dot{N}}{J} = \frac{\text{Zahl der reflektierten Teilchen pro Zeiteinheit}}{\text{Teilchenstrom} = \text{Zahl der einfallenden Teilchen pro Zeiteinheit}}$$

Mit

$$\psi_i(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \psi_f(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_f x}, \quad k_f = -k$$

findet man dann:

$$\dot{N} = \sum_{k_f \approx -k} \Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 \Omega(E) \frac{1}{2},$$

wobei

$$\Omega(E) = \frac{L}{m\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}}$$

die Zustandsdichte in einer Dimension ist, und der Faktor $1/2$ der relative Anteil der Zustände mit k_f negativ gibt. Der Strom der einfallenden Teilchen ist

$$J = \frac{\hbar k}{L} = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Länge}}.$$

Hieraus folgt, dass die Reflektionswahrscheinlichkeit

$$R = \frac{L^2 m^2}{\hbar^4 k^2} \left| \langle f | \hat{H}_1 | i \rangle \right|^2 = \frac{m^2}{k^2 \hbar^4} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) e^{2ikx} \right|^2.$$

In diesem Fall ist die Störungstheorie gültig, solange $R \ll 1$. (Im Limes $k \rightarrow 0$ divergiert R aber!)