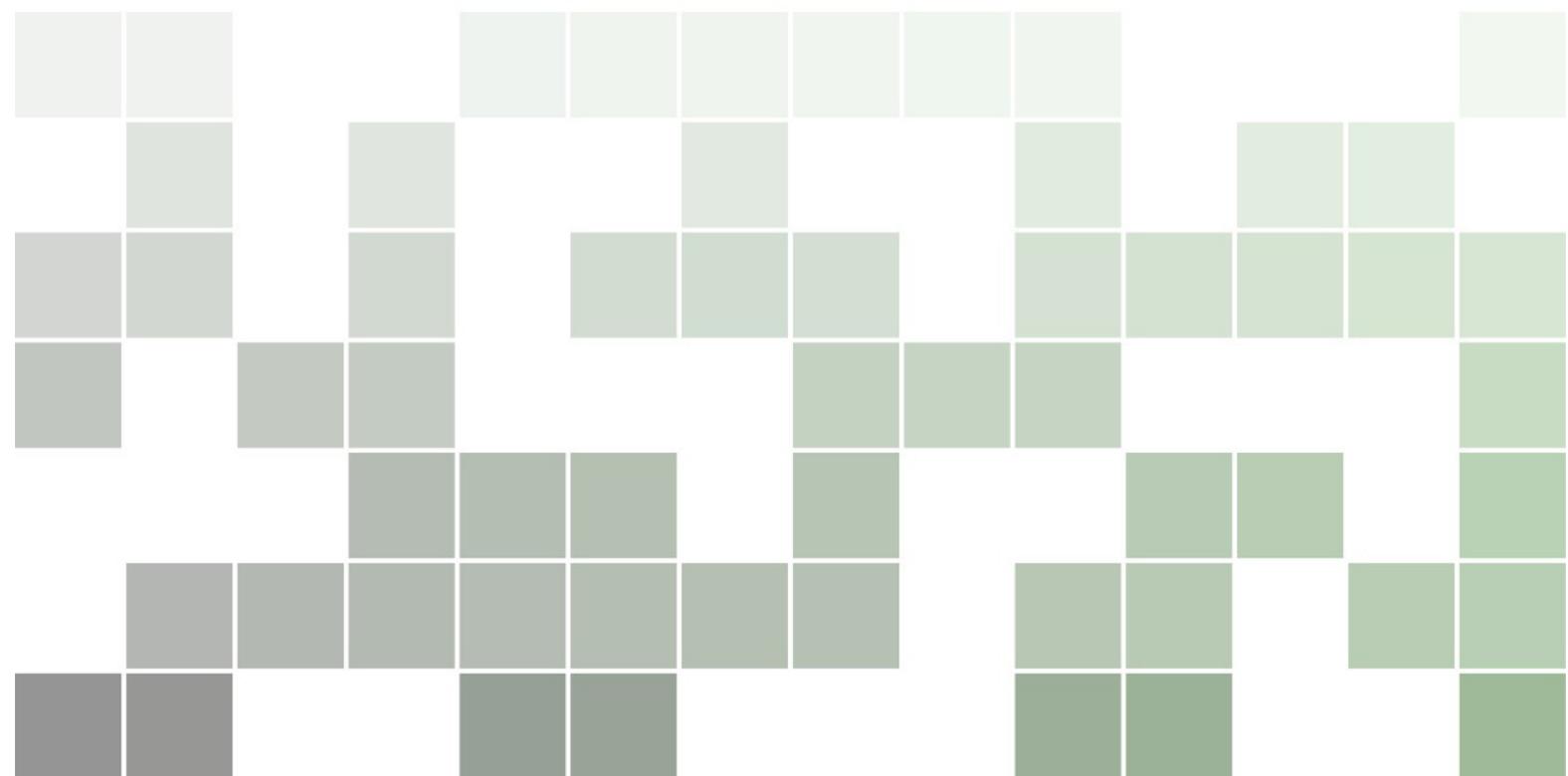


Quantenmechanik I

Nicolas Borghini

Version vom 6. August 2017



Nicolas Borghini

Universität Bielefeld, Fakultät für Physik

Homepage: <http://www.physik.uni-bielefeld.de/~borghini/>

Email: borghini at physik.uni-bielefeld.de

Inhaltsverzeichnis

I	Elemente der Linearalgebra	1
I.1	Komplexe Vektorräume endlicher Dimension	1
I.1.1	Wiederholungen zu Vektorräumen	1
I.1.2	Operatoren auf einem Vektorraum	3
I.1.3	Metrische Struktur auf einem komplexen Vektorraum	5
I.2	Bra-Ket-Notation	9
I.2.1	Vektoren und Skalarprodukt	9
I.2.2	Operatoren	10
I.2.3	Produkt aus einem Ket und einem Bra	11
I.2.4	Spektraldarstellung eines hermiteschen Operators	13
I.3	Hilbert-Räume unendlicher Dimension	14
II	Grundlagen der Quantenmechanik	15
II.1	Einleitung: Experimente mit einem Spin- $\frac{1}{2}$ -System	15
II.1.1	Stern-Gerlach-Versuch	15
II.1.2	Reihenschaltung von Stern-Gerlach-Versuchen	16
II.2	Postulate der Quantenmechanik (erster Teil)	19
II.2.1	Zustände und Observablen	19
II.2.2	Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik	19
II.2.3	Kompatible und inkompatible Observablen	21
II.3	Illustration der Postulate anhand des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems	25
II.3.1	Hilbert-Raum und Orthonormalbasis für das Spin- $\frac{1}{2}$ -System	25
II.3.2	Spin-Operatoren	26
II.3.3	Kompatible und inkompatible Observablen	29
II.4	Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems	31
II.4.1	Zeitentwicklungsoperator	31
II.4.2	Schrödinger-Gleichung	33
II.4.3	Zeitentwicklung von Erwartungswerten	35
II.4.4	„Bilder“ in der Quantenmechanik	36
III	Wellenmechanik	39
III.1	Grundlagen der Wellenmechanik	39
III.1.1	Wellenfunktion in Ortsdarstellung	39
III.1.2	Operatoren	42
III.1.3	Stationäre Schrödinger-Gleichung	45
III.2	Zusammenhang mit dem allgemeinen Formalismus	46
III.2.1	Ortsoperator	46
III.2.2	Wellenfunktion in Ortsdarstellung	47
III.2.3	Skalarprodukt und Matrixelemente	48
III.2.4	Impulsoperator	49
III.2.5	Hamilton-Operator	50
III.3	Freie Schrödinger-Gleichung	50
III.3.1	Ebene de Broglie-Welle	51
III.3.2	Wellenpaket	52
III.3.3	Impulsdarstellung	54

IV	Wellenmechanik in einer Raumdimension	.57
IV.1	Teilchen in einem endlichen Kastenpotential	58
IV.1.1	Gebundene Zustände	58
IV.1.2	Streuzustände	62
IV.2	Teilchen in einem unendlich hohen Kastenpotential	67
IV.3	Teilchen in einem periodischen Potential	69
IV.4	Eindimensionaler harmonischer Oszillator	70
IV.4.1	Analytische Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung	70
IV.4.2	Algebraische Lösung	74
V	Symmetrien in der Quantenmechanik	.80
V.1	Grundbegriffe über Symmetrien	80
V.1.1	Symmetrietransformationen	80
V.1.2	Infinitesimale Symmetrietransformationen	81
V.1.3	Transformation der Operatoren	82
V.1.4	Symmetrien und Hamilton-Operator	82
V.1.5	Alternative Definition der Generatoren	83
V.2	Raumtranslationen	83
V.2.1	Operation auf dem Hilbert-Raum eines quantenmechanischen Systems	83
V.2.2	Operation auf Vektoren von \mathbb{R}^3	85
V.2.3	Spektrum der Generatoren von Translationen	85
V.3	Drehungen	86
V.3.1	Operation auf Vektoren von \mathbb{R}^3	86
V.3.2	Operation auf Wellenfunktionen	87
V.3.3	Spektrum der Generatoren von Drehungen	88
V.3.4	Ortsdarstellung des Bahndrehimpulses	92
VI	Quantenmechanische Probleme in drei Raumdimensionen	.97
VI.1	Dreidimensionales Kastenpotential	97
VI.1.1	Endliches Kastenpotential	97
VI.1.2	Unendlicher dreidimensionaler Potentialtopf	97
VI.2	Teilchen in einem Zentralpotential	97
VI.2.1	Allgemeine Ergebnisse	97
VI.2.2	Coulomb-Potential	100
VI.3	Dreidimensionaler harmonischer Oszillator	104
VII	Kopplung quantenmechanischer Systeme	.105
VII.1	Kopplung zweier bewegter Teilchen	105
VII.1.1	Operatoren für die Schwerpunkts- und Relativbewegung	105
VII.1.2	Vereinfachung des Zwei-Körper-Problems	107
VII.2	Addition und Kopplung von Drehimpulsen	108
VII.2.1	Addition von Drehimpulsen	108
VII.2.2	Beispiel: Addition von zwei Spins $\frac{1}{2}$	113
VII.2.3	Kopplung von Drehimpulsen	116
VIII	Näherungsmethoden in der Quantenmechanik	.118
VIII.1	Stationäre Störungsrechnung	118
VIII.1.1	Grundlagen	118
VIII.1.2	Störungstheorie ohne Entartung	121
VIII.1.3	Störungstheorie eines entarteten Zustands	126
VIII.2	Ritz-Variationsverfahren	129
VIII.2.1	Grundzustand	129
VIII.2.2	Erweiterung	131

IX Statistischer Operator	133
IX.1 Alternative Beschreibung von reinen Zuständen	133
IX.1.1 Statistischer Operator für reine Zustände	133
IX.1.2 Neuformulierung der Postulate anhand des statistischen Operators	134
IX.2 Statistische Mischungen von Zuständen	136
IX.2.1 Definitionen	136
IX.2.2 Erwartungswerte	136
IX.2.3 Eigenschaften des statistischen Operators	137
IX.2.4 Zeitentwicklung	138
A Fourier-Transformation	140
A.1 Definition	140
A.2 Inverse Fourier-Transformation	140
A.3 Eigenschaften der Fourier-Transformation	141
A.3.1 Erste Eigenschaften	141
A.3.2 Satz von Parseval	143
A.3.3 Unschärferelation	143
A.4 Einige oft auftretende Fourier-Transformations-Paare auf \mathbb{R}	145
B Spezielle Funktionen und orthogonale Polynome	146
B.1 Orthogonale Polynome	146
B.1.1 Definition	146
B.1.2 Eigenschaften	147
B.2 Hermitesche Polynome	148
B.2.1 Definition	148
B.2.2 Einige Eigenschaften der Hermiteschen Polynome	148
B.3 Kugelflächenfunktionen und Legendre-Polynome	149
B.3.1 Kugelflächenfunktionen	149
B.3.2 Legendre-Polynome	151
B.4 Laguerre-Polynome	153
B.4.1 Laguerre-Polynome	153
B.4.2 Zugeordnete Laguerre-Polynome	154
B.5 Gamma-Funktion	155
Literaturverzeichnis	157

KAPITEL I

Elemente der Lineeralgebra

I.1 Komplexe Vektorräume endlicher Dimension

I.1.1 Wiederholungen zu Vektorräumen

I.1.1 a Erste Definitionen

Sei eine Menge \mathcal{V} versehen mit einer inneren Verknüpfung $+$: $\mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$, welche die folgenden Bedingungen erfüllt:

- Assoziativität: für alle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \in \mathcal{V}$ gilt $\vec{a} + (\vec{b} + \vec{c}) = (\vec{a} + \vec{b}) + \vec{c}$; (I.1a)

- \mathcal{V} besitzt ein neutrales Element $\vec{0}$ für $+$ (*Nullvektor*): für alle $\vec{a} \in \mathcal{V}$ gilt $\vec{a} + \vec{0} = \vec{a}$; (I.1b)

- jedes Element $\vec{a} \in \mathcal{V}$ hat ein inverses Element $(-\vec{a})$: $\vec{a} + (-\vec{a}) = (-\vec{a}) + \vec{a} = \vec{0}$; (I.1c)

- Kommutativität: für alle $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$ gilt $\vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a}$. (I.1d)

Sei auch ein kommutativer Körper $(\mathbb{K}, +, \times)$ und eine Verknüpfung $*$: $\mathbb{K} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$ mit den folgenden Eigenschaften:

- Distributivität (1): für alle $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$ und $\lambda \in \mathbb{K}$ gilt $\lambda * (\vec{a} + \vec{b}) = (\lambda * \vec{a}) + (\lambda * \vec{b})$; (I.1e)

- Distributivität (2): für alle $\vec{a} \in \mathcal{V}$ und $\lambda, \mu \in \mathbb{K}$ gilt $(\lambda + \mu) * \vec{a} = (\lambda * \vec{a}) + (\mu * \vec{a})$; (I.1f)

- Gruppenoperation: für alle $\vec{a} \in \mathcal{V}$ und $\lambda, \mu \in \mathbb{K}$ gilt $(\lambda \times \mu) * \vec{a} = \lambda * (\mu * \vec{a})$; (I.1g)

- das neutrale Element $1_{\mathbb{K}}$ für \times ist auch neutral für $*$: für alle $\vec{a} \in \mathcal{V}$ gilt $1_{\mathbb{K}} * \vec{a} = \vec{a}$. (I.1h)

Dann ist \mathcal{V} versehen mit der *Vektoraddition* $+$ und der *Skalarmultiplikation* $*$ ein *Vektorraum* über \mathbb{K} , dessen Elemente *Skalare* genannt werden.

Bemerkungen:

* Die Eigenschaften (I.1a)–(I.1d) besagen, dass \mathcal{V} versehen mit $+$ eine *kommutative* (oder *abelsche*^(a)) *Gruppe* ist.

* In der Praxis werden die Addition in \mathbb{K} und die Vektoraddition beide $+$ geschrieben, während die Multiplikation in \mathbb{K} und die Skalarmultiplikation nicht geschrieben werden — beispielsweise wird Axiom (I.1f) zu $(\lambda + \mu)\vec{a} = \lambda\vec{a} + \mu\vec{a}$.

* In der Quantenmechanik wird $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ sein, d.h. man arbeitet mit komplexen Vektorräumen.

Definition: Eine Teilmenge \mathcal{V}' eines Vektorraums \mathcal{V} , die selbst ein Vektorraum (über dem gleichen Körper) ist, heißt *Untervektorraum*.

^(a)N. H. ABEL, 1802–1829

Definition: Sei \mathcal{A} eine (nicht-leere) Teilmenge eines Vektorraums \mathcal{V} . Die Menge $\text{Span}(\mathcal{A})$ aller Linearkombinationen der Elemente von \mathcal{A} ist ein Vektorraum — ein Untervektorraum von \mathcal{V} —, der *lineare Aufspann* (oder *lineare Hülle*) von \mathcal{A} :

$$\text{Span}(\mathcal{A}) \equiv \left\{ \sum_i \lambda_i \vec{a}_i \mid \lambda_i \in \mathbb{K}, \vec{a}_i \in \mathcal{A} \right\}. \quad (\text{I.2})$$

1.1.1 b Vektorraumbasis

Jeder Vektorraum \mathcal{V} besitzt (mindestens) eine *Basis*, d.h. eine erzeugende Familie — eine Teilmenge $\mathcal{B} = \{\vec{e}_j\} \subset \mathcal{V}$ mit $\text{Span}(\mathcal{B}) = \mathcal{V}$ —, deren Vektoren linear unabhängig sind.⁽¹⁾ Falls die Basis aus einer endlichen Anzahl N von Vektoren $\mathcal{B} = \{\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_N\}$ besteht, ist der Vektorraum \mathcal{V} endlichdimensional und seine Dimension ist gerade $\dim \mathcal{V} = N$.

Jeder Vektor \vec{a} des Raumes lässt sich eindeutig als (endliche⁽²⁾) Linearkombination von Basisvektoren darstellen:

$$\vec{a} = \sum_{j=1}^N a^j \vec{e}_j. \quad (\text{I.3})$$

Anhand der Komponenten $\{a^j\}$ kann man einen Spaltenvektor schreiben — der traditionell auch mit \vec{a} bezeichnet wird:

$$\vec{a} \cong \begin{pmatrix} a^1 \\ \vdots \\ a^N \end{pmatrix}, \quad (\text{I.4})$$

wobei die in diesem Skript benutzte Notation \cong für „wird dargestellt durch“ steht.

1.1.1 c Summen und Produkte von Vektorräumen

Direkte Summe

Seien $\mathcal{V}_1, \dots, \mathcal{V}_k$ eine Familie von k Untervektorräumen eines Vektorraums \mathcal{V} . Dann ist der lineare Aufspann der Vereinigung $\mathcal{V}_1 \cup \dots \cup \mathcal{V}_k$ ein mit $\mathcal{V}_1 + \dots + \mathcal{V}_k$ bezeichneter Vektorraum, dessen Elemente sich als $\vec{a}_1 + \dots + \vec{a}_k$ mit $\vec{a}_i \in \mathcal{V}_i$ schreiben lassen:

$$\sum_{i=1}^k \mathcal{V}_i \equiv \text{Span} \left(\bigcup_{i=1}^k \mathcal{V}_i \right) \quad (\text{I.5})$$

Wenn jeder Vektor \vec{a} der Summe $\mathcal{V}_1 + \dots + \mathcal{V}_k$ sich *eindeutig* als $\vec{a} = \vec{a}_1 + \dots + \vec{a}_k$ mit $\vec{a}_i \in \mathcal{V}_i$ zerlegen lässt, wird die Summe *direkte Summe* genannt und mit $\mathcal{V}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{V}_k$ bezeichnet.

In diesem Fall reduziert sich der Schnitt zweier beliebiger unterschiedlicher Untervektorräume $\mathcal{V}_i, \mathcal{V}_j$ mit $i \neq j$ auf den Nullvektor $\mathcal{V}_i \cap \mathcal{V}_j = \{\vec{0}\}$.

Wenn $\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2$ mit $\mathcal{V}_1 \cap \mathcal{V}_2 = \{\vec{0}\}$ zwei Untervektorräume eines Vektorraums \mathcal{V} sind, deren direkte Summe der ganze Raum ist, $\mathcal{V}_1 \oplus \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}$, heißen sie *komplementär*.

Zu einem Unterraum \mathcal{V}_1 eines Vektorraums \mathcal{V} existiert immer ein (im Allgemeinen nicht eindeutiger) komplementärer Untervektorraum oder *Komplement*.

Direktes Produkt

Seien $\mathcal{V}, \mathcal{V}'$ zwei Vektorräume über den gleichen Körper \mathbb{K} . Dann kann deren (kartesisches) Produkt — bestehend aus den geordneten Paaren (\vec{a}, \vec{a}') mit $\vec{a} \in \mathcal{V}$ und $\vec{a}' \in \mathcal{V}'$ — natürlich mit einer Vektoraddition und einer Skalarmultiplikation versehen werden: der resultierende Vektorraum

⁽¹⁾ d.h. eine Linearkombination $\sum_i \lambda_i \vec{e}_i$ ist genau gleich dem Nullvektor $\vec{0}$, wenn alle Koeffizienten λ_i Null sind.

⁽²⁾ Diese Präzisierung gilt nur für Vektorräume unendlicher Dimension — in einem Vektorraum endlicher Dimension ist sie unnötig, da es nur endlich viele Basisvektoren gibt.

$\mathcal{V} \times \mathcal{V}'$ heißt *direktes Produkt*. Wenn \mathcal{V} und \mathcal{V}' endlichdimensional sind, so ist der Raum $\mathcal{V} \times \mathcal{V}'$ und $\dim(\mathcal{V} \times \mathcal{V}') = \dim \mathcal{V} + \dim \mathcal{V}'$.

Sowohl die Definition als das Ergebnis für die Dimension lassen sich problemlos auf das direkte Produkt mehrerer Vektorräume verallgemeinern.

Tensorprodukt

Seien wieder zwei Vektorräume \mathcal{V} , \mathcal{V}' über den gleichen Körper \mathbb{K} mit jeweiligen Basen $\{\vec{e}_i\}$ und $\{\vec{e}'_j\}$. Dann ist deren *Tensorprodukt* $\mathcal{V} \otimes \mathcal{V}'$ ein Vektorraum über \mathbb{K} , in dem es eine Basis $\{\mathbf{e}_{ij} \equiv \vec{e}_i \otimes \vec{e}'_j\}$ gibt, die sich auf eindeutige Weise mit den geordneten Paaren (\vec{e}_i, \vec{e}'_j) identifizieren lässt. Demzufolge ist $\mathcal{V} \otimes \mathcal{V}'$ von Dimension $\dim \mathcal{V} \otimes \mathcal{V}' = \dim \mathcal{V} \dim \mathcal{V}'$.

Wieder verallgemeinert man ohne Schwierigkeit die Definition auf das Tensorprodukt mehrerer Vektorräume.

I.1.2 Operatoren auf einem Vektorraum

I.1.2a Lineare Operatoren

Seien \mathcal{V} und \mathcal{V}' zwei Vektorräume über den gleichen Körper \mathbb{K} . Als *lineare Abbildung* oder auch *linearer Operator* von \mathcal{V} nach \mathcal{V}' bezeichnet man eine Abbildung \hat{A} , welche die lineare Struktur der Vektorräume erhält, d.h. für alle $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$ und $\lambda \in \mathbb{K}$ gilt

$$\hat{A}(\lambda \vec{a} + \vec{b}) = \lambda \hat{A}(\vec{a}) + \hat{A}(\vec{b}). \quad (\text{I.6})$$

In endlicher Dimension lassen sich lineare Operatoren in Matrixform darstellen. Sei \hat{A} ein solcher linearer Operator und $\mathcal{B} = \{\vec{e}_j\}_{j=1, \dots, N}$ bzw. $\mathcal{B}' = \{\vec{e}'_i\}_{i=1, \dots, N'}$ eine Basis von \mathcal{V} bzw. \mathcal{V}' , wobei $N \equiv \dim \mathcal{V}$ bzw. $N' \equiv \dim \mathcal{V}'$. Die Komponente von $\hat{A}(\vec{e}_j)$ entlang \vec{e}'_i sei mit A_{ij} bezeichnet:

$$\hat{A}(\vec{e}_j) = \sum_{i=1}^{N'} A_{ij} \vec{e}'_i. \quad (\text{I.7a})$$

Anhand der Zahlen A_{ij} kann man eine Matrix A mit N' Zeilen und N Spalten bilden, mit deren Hilfe sich die Wirkung des Operators auf einen Vektor als

$$\hat{A}(\vec{a}) = \sum_{i,j} A_{ij} a^j \vec{e}'_i \cong A \vec{a} \quad (\text{I.7b})$$

mit einem Matrixprodukt schreiben lässt, wobei im zweiten Glied die Zerlegung (I.3) und im dritten Glied die Darstellung (I.4) von Vektoren als Spaltenvektoren benutzt wurden.

Eigenelemente eines Operators

Definition: Sei \hat{A} ein *Endomorphismus* von \mathcal{V} , d.h. ein linearer Operator von \mathcal{V} nach sich selbst. Ein Vektor $\vec{a} \in \mathcal{V}$, wobei $\vec{a} \neq \vec{0}$, und eine skalare Zahl $\lambda \in \mathbb{K}$ werden Eigenvektor bzw. Eigenwert zu \hat{A} genannt, wenn sie die Bedingung

$$\hat{A}(\vec{a}) = \lambda \vec{a} \quad (\text{I.8})$$

erfüllen. Die Menge der Eigenwerte eines Operators heißt dessen *Spektrum*.

Die Eigenwerte zu einem linearen Operator \hat{A} sind die Wurzel der Gleichung

$$\det(\hat{A} - \lambda \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{V}}) = 0, \quad (\text{I.9})$$

wobei $\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{V}}$ den Identitätsoperator auf \mathcal{V} bezeichnet. Die Determinante auf der linken Seite der Gleichung heißt *charakteristisches Polynom*.

Definition: Wenn mehrere linear unabhängige Eigenvektoren demselben Eigenwert entsprechen, so wird dieser Eigenwert *entartet* genannt.

Die Eigenvektoren zu einem gegebenen Eigenwert λ bilden einen Untervektorraum von \mathcal{V} , den *Eigenraum* zu λ .

Projektoren

Seien $\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2$ zwei komplementäre Untervektorräume eines Vektorraums \mathcal{V} . Jeder Vektor $\vec{a} \in \mathcal{V}$ lässt sich dann eindeutig als $\vec{a} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2$ mit $\vec{a}_1 \in \mathcal{V}_1$ und $\vec{a}_2 \in \mathcal{V}_2$ zerlegen (vgl. § I.1.1 c).

Definition: Der Endomorphismus $\hat{\mathcal{P}}$ auf \mathcal{V} , der \vec{a} auf \vec{a}_1 abbildet, heißt *Projektion* oder *Projektor* auf \mathcal{V}_1 entlang \mathcal{V}_2 .

Offensichtlich ist das Bild dieses Projektors eigentlich \mathcal{V}_1 , und dessen Kern \mathcal{V}_2 . Dazu prüft man problemlos, dass der Projektor $\hat{\mathcal{P}}$ die Eigenschaft

$$\hat{\mathcal{P}}^2 = \hat{\mathcal{P}} \quad (\text{I.10})$$

erfüllt. Umgekehrt ist jede lineare Abbildung $\hat{\mathcal{P}}$, die dieser Eigenschaft genügt, ein Projektor.

Gleichung (I.10) zeigt insbesondere, dass die möglichen Eigenwerte eines Projektors 0 (für die Vektoren des Kerns) und 1 (für die Vektoren des Bildes) sind.

Bemerkung: Der Identitätsoperator $\hat{1}_{\mathcal{H}}$ auf dem Hilbert-Raum ist ein (besonderer!) Projektor.

I.1.2b Linearforme

Wenn die Zielmenge \mathcal{V}' eines linearen Operators auf \mathcal{V} der Körper \mathbb{K} der Skalare ist, spricht man von einer *Linearform* auf \mathcal{V} . Der (Vektor)Raum der Linearforme auf \mathcal{V} heißt (algebraischer) *Dualraum* und wird mit \mathcal{V}^* bezeichnet.

Sei $\{\underline{\epsilon}^i\}$ eine Basis von \mathcal{V}^* , wobei Linearforme mit einer untergestellten Tilde bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit Gl. (I.3) lautet die Zerlegung einer Linearform auf dieser Basis

$$\underline{h} = \sum_i h_i \underline{\epsilon}^i. \quad (\text{I.11})$$

Somit lautet die Wirkung einer Linearform \underline{h} auf einen Vektor $\vec{a} = \sum_j a^j \vec{e}_j$

$$\underline{h}(\vec{a}) = \sum_{i,j} h_i a^j \underline{\epsilon}^i(\vec{e}_j). \quad (\text{I.12})$$

Dieser Ausdruck nimmt eine besonders einfache Form an, wenn $\{\underline{\epsilon}^i\}$ von \mathcal{V}^* die *duale Basis* zur Basis $\{\vec{e}_j\}$ von \mathcal{V} ist, d.h. wenn

$$\underline{\epsilon}^i(\vec{e}_j) = \delta_{ij} \quad \forall i, j \quad (\text{I.13})$$

gilt, mit dem Kronecker^(b)-Delta δ_{ij} : dann wird Gl. (I.12) zu

$$\underline{h}(\vec{a}) = \sum_i h_i a^i. \quad (\text{I.14})$$

Wenn der Vektorraum \mathcal{V} endlichdimensional ist, so ist sein Dualraum \mathcal{V}^* und $\dim \mathcal{V}^* = \dim \mathcal{V}$. Trägt man dann die Komponenten $\{h_i\}$ in einen N -komponentigen Zeilenvektor

$$\underline{h} \cong (h_1 \dots h_N) \quad (\text{I.15})$$

mit $N = \dim \mathcal{V}$ ein, so lässt sich auch Gl. (I.14) in der Form des Matrixprodukts von diesem Zeilenvektor mit dem Spaltenvektor \vec{a} aus Gl. (I.4)

$$\underline{h}(\vec{a}) = \sum_{i=1}^N h_i a^i = (h_1 \dots h_N) \begin{pmatrix} a^1 \\ \vdots \\ a^N \end{pmatrix} \quad (\text{I.16})$$

schreiben.

^(b)L. KRONECKER, 1823–1891

I.1.2c Antilineare Operatoren

Seien \mathcal{V} und \mathcal{V}' zwei Vektorräume über \mathbb{C} . Ein *antilinear*er (oder *semilinear*er) *Operator* von \mathcal{V} nach \mathcal{V}' ist eine Abbildung \hat{A} derart, dass für alle $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$ und $\lambda \in \mathbb{C}$

$$\hat{A}(\lambda\vec{a} + \vec{b}) = \lambda^* \hat{A}(\vec{a}) + \hat{A}(\vec{b}) \quad (\text{I.17})$$

gilt, wobei λ^* das komplex Konjugierte von λ bezeichnet.

Sei \hat{A} ein solcher Operator. Unter Einführung von Basen $\{\vec{e}_j\}$ bzw. $\{\vec{e}'_i\}$ in \mathcal{V} bzw. \mathcal{V}' kann man die Komponente A_{ij} von $\hat{A}(\vec{e}_j)$ entlang \vec{e}'_i einführen:

$$\hat{A}(\vec{e}_j) = \sum_i A_{ij} \vec{e}'_i. \quad (\text{I.18a})$$

Dann lässt sich die Wirkung des Operators auf einen Vektor $\vec{a} = \sum_j a^j \vec{e}_j$ als

$$\hat{A}(\vec{a}) = \sum_{i,j} A_{ij} (a^j)^* \vec{e}'_i \quad (\text{I.18b})$$

schreiben. Wenn \mathcal{V} und \mathcal{V}' endlichdimensional sind, kann man mit den A_{ij} eine Matrix A bilden, und die letztere Gleichung lässt sich auch als

$$\hat{A}(\vec{a}) \cong A \vec{a}^* \quad (\text{I.18c})$$

darstellen, wobei \vec{a}^* für einen Spaltenvektor mit Einträgen $(a^j)^*$ steht, vgl. Gl. (I.4).

I.1.3 Metrische Struktur auf einem komplexen Vektorraum

I.1.3a Hermitesches Skalarprodukt

Um die Norm eines Vektors oder den Abstand zwischen zwei Vektoren definieren zu können, wird ein *hermitesches*^(c) *Skalarprodukt* über dem komplexen Vektorraum \mathcal{V} eingeführt. Dabei handelt es sich um eine Abbildung $\Phi : \mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathbb{C}$, welche die folgenden Eigenschaften hat:

- Φ ist linear im zweiten Argument:

$$\Phi(\vec{a}, \lambda\vec{b} + \vec{c}) = \lambda\Phi(\vec{a}, \vec{b}) + \Phi(\vec{a}, \vec{c}) \quad \forall \vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \in \mathcal{V} \text{ und } \lambda \in \mathbb{C}. \quad (\text{I.19a})$$

- Φ besitzt die hermitesche Symmetrie

$$\Phi(\vec{a}, \vec{b}) = \Phi(\vec{b}, \vec{a})^* \quad \forall \vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}. \quad (\text{I.19b})$$

- Φ ist *positiv*

$$\Phi(\vec{a}, \vec{a}) \geq 0 \quad \forall \vec{a} \in \mathcal{V} \quad (\text{I.19c})$$

und *definit*

$$\Phi(\vec{a}, \vec{a}) = 0 \quad \text{genau dann, wenn } \vec{a} = \vec{0}. \quad (\text{I.19d})$$

Vorsehen mit dem Skalarprodukt Φ heißt der Vektorraum \mathcal{V} (komplexer) *Prähilbertraum*.^(d)

Bemerkungen:

* Aus den Bedingungen (I.19a)–(I.19b) folgt, dass Φ antilinear im ersten Argument ist:

$$\Phi(\lambda\vec{a} + \vec{b}, \vec{c}) = \lambda^* \Phi(\vec{a}, \vec{c}) + \Phi(\vec{b}, \vec{c}) \quad \forall \vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \in \mathcal{V} \text{ und } \lambda \in \mathbb{C}. \quad (\text{I.19e})$$

Somit ist Φ eine (hermitesche) *Sesquilinearform*.⁽³⁾

⁽³⁾Mathematiker definieren üblicherweise Sesquilinearform mit Linearität im ersten und Antilinearität im zweiten Argument.

^(c)C. HERMITE, 1822–1901 ^(d)D. HILBERT, 1862–1943

* Wiederum führt die Positiv-Definitheit (I.19c)–(I.19d) zur *Cauchy^(e)–Schwarz^(f)-Ungleichung*

$$|\Phi(\vec{a}, \vec{b})| \leq \sqrt{\Phi(\vec{a}, \vec{a})\Phi(\vec{b}, \vec{b})} \quad (\text{I.20})$$

für alle $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$, wobei Gleichheit genau dann gilt, wenn \vec{a} und \vec{b} linear abhängig sind.

* Alternative gebräuchliche Notationen für das hermitesche Skalarprodukt sind

$$\Phi(\vec{a}, \vec{b}) \equiv (\vec{a}, \vec{b}) \equiv \langle \vec{a}, \vec{b} \rangle.$$

In der Quantenmechanik wird noch eine weitere Notation benutzt, die im Abschn. I.2 eingeführt wird.

* Die vom Skalarprodukt Φ induzierte Norm auf \mathcal{V} ist definiert als

$$\|\vec{a}\| \equiv \sqrt{\Phi(\vec{a}, \vec{a})} \quad (\text{I.21})$$

für jeden Vektor $\vec{a} \in \mathcal{V}$.

Sei $\mathcal{B} = \{\vec{e}_i\}$ eine beliebige Basis von \mathcal{V} und $\{a^i\}_{i=1, \dots, N}$, $\{b^j\}_{j=1, \dots, N}$ die Komponenten zweier Vektoren \vec{a} , \vec{b} auf \mathcal{B} . Unter Nutzung der Eigenschaften (I.19a) und (I.19e) lautet ihr Skalarprodukt

$$\Phi(\vec{a}, \vec{b}) = \sum_{i,j=1}^N (a^i)^* b^j \Phi(\vec{e}_i, \vec{e}_j). \quad (\text{I.22})$$

Somit ist die Wirkung der Sesquilinearform völlig durch die komplexen Zahlen $\Phi(\vec{e}_i, \vec{e}_j)$ bestimmt. Dementsprechend definiert man eine $N \times N$ -Matrix $M_{\mathcal{B}}(\Phi)$ mit Elementen $[M_{\mathcal{B}}(\Phi)]_{ij} \equiv \Phi(\vec{e}_i, \vec{e}_j)$. Wegen der hermiteschen Symmetrie (I.19b) gilt $[M_{\mathcal{B}}(\Phi)]_{ij} = [M_{\mathcal{B}}(\Phi)]_{ji}^*$ bzw. in Matrixform

$$M_{\mathcal{B}}(\Phi) = ([M_{\mathcal{B}}(\Phi)]^*)^T \equiv M_{\mathcal{B}}(\Phi)^\dagger, \quad (\text{I.23})$$

d.h. $M_{\mathcal{B}}(\Phi)$ ist gleich ihrer *adjungierten Matrix*: $M_{\mathcal{B}}(\Phi)$ heißt *hermitesch*.

Schreibt man jetzt die Komponenten $\{b^j\}$ von \vec{b} als einen (auch mit \vec{b} bezeichneten) Spaltenvektor und die komplex-konjugierten Komponenten $\{(a^i)^*\}$ von \vec{a} als einen mit \vec{a}^\dagger bezeichneten Zeilenvektor, so lässt sich Gl. (I.22) als

$$\Phi(\vec{a}, \vec{b}) = \vec{a}^\dagger M_{\mathcal{B}}(\Phi) \vec{b} \quad (\text{I.24})$$

umschreiben.

I.1.3b Orthonormalbasis

Die Ausdrücke (I.22) oder (I.24) vereinfachen sich im Fall einer *Orthonormalbasis*, d.h. wenn die Basisvektoren $\{\vec{e}_i\}$ orthogonal (für das Skalarprodukt Φ) und auf 1 normiert sind:

$$\Phi(\vec{e}_i, \vec{e}_j) = \delta_{ij} \quad \forall i, j. \quad (\text{I.25})$$

Anhand des *Gram^(g)–Schmidt^(h) Orthogonalisierungsverfahrens* kann man ausgehend von einer beliebigen Basis $\{\vec{e}_i''\}$ erstens eine Orthogonalbasis $\{\vec{e}_i'\}$, deren Basisvektoren orthogonal sind, finden. Dann kann jeder \vec{e}_i' reskaliert werden, um einen neuen Vektor \vec{e}_i mit Norm 1 zu geben, woraus sich die Orthonormalbasis $\{\vec{e}_i\}$ ergibt.

In einer Orthonormalbasis gilt nämlich

$$\Phi(\vec{a}, \vec{b}) = \sum_{i=1}^N (a^i)^* b^i = \begin{pmatrix} (a^1)^* & \dots & (a^N)^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b^1 \\ \vdots \\ b^N \end{pmatrix} = \vec{a}^\dagger \vec{b}. \quad (\text{I.26})$$

^(e)A.-L. CAUCHY, 1789–1857 ^(f)H. A. SCHWARZ, 1843–1921 ^(g)J. P. GRAM, 1850–1916 ^(h)E. SCHMIDT, 1876–1959

Dabei sieht es ähnlich der Gl. (I.16) aus, welche die Wirkung auf einen Vektor — hier \vec{b} mit Komponenten $\{b^i\}$ — von einer Linearform — hier mit Komponenten $(a^i)^*$ — angibt. In der Tat ist die Abbildung $\vec{b} \rightarrow \Phi(\vec{a}, \vec{b})$ bei festem $\vec{a} \in \mathcal{V}$ eine Linearform auf \mathcal{V} .

In einer Orthonormalbasis lässt sich die Komponente eines Vektors \vec{a} entlang eines der Basisvektoren einfach finden: indem man das Skalarprodukt aus \vec{e}_j mit der allgemeinen Zerlegung (I.27) bildet, ergibt sich nämlich

$$\vec{a} = \sum_{j=1}^N a^j \vec{e}_j \quad \text{mit} \quad a^j = \Phi(\vec{e}_j, \vec{a}). \quad (\text{I.27})$$

Sei \hat{A} ein Endomorphismus von \mathcal{V} ; die Beziehung (I.7a) lautet dann

$$\hat{A}(\vec{e}_j) = \sum_k A_{kj} \vec{e}_k.$$

Wenn $\{\vec{e}_j\}$ eine Orthonormalbasis ist, lautet das Skalarprodukt aus einem Basisvektor \vec{e}_i und dieser Gleichung unter Verwendung der Linearität von Φ im zweiten Argument

$$\Phi(\vec{e}_i, \hat{A}(\vec{e}_j)) = \sum_k A_{kj} \Phi(\vec{e}_i, \vec{e}_k) = \sum_k A_{kj} \delta_{ik}$$

d.h. noch

$$A_{ij} = \Phi(\vec{e}_i, \hat{A}(\vec{e}_j)). \quad (\text{I.28})$$

I.1.3c Adjungierter Operator

Sei \hat{A} ein linearer Operator, der Einfachheit halber von einem komplexen Prähilbertraum \mathcal{V} in sich selbst.⁽⁴⁾ Der dazu *adjungierte Operator* $\hat{A}^\dagger : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}$ ist so definiert, dass für alle Vektoren $\vec{a}, \vec{b} \in \mathcal{V}$ die Gleichung

$$\Phi(\vec{a}, \hat{A}^\dagger(\vec{b})) = \Phi(\hat{A}(\vec{a}), \vec{b}) = \Phi(\vec{b}, \hat{A}(\vec{a}))^* \quad (\text{I.29})$$

gilt, wobei die zweite Gleichung einfach das Axiom (I.19b) ist.

Nach Angabe einer Orthonormalbasis $\mathcal{B} = \{\vec{e}_i\}$ gibt das Ersetzen von \vec{a} bzw. \vec{b} durch \vec{e}_i bzw. \vec{e}_j in Gl. (I.29)

$$\Phi(\vec{e}_i, \hat{A}^\dagger(\vec{e}_j)) = \Phi(\vec{e}_j, \hat{A}(\vec{e}_i))^*,$$

was unter Berücksichtigung der Gl. (I.28) zu

$$(\hat{A}^\dagger)_{ij} = A_{ji}^* \quad (\text{I.30})$$

führt. Wenn \mathcal{V} endlichdimensional ist, ist die Matrix des adjungierten Operators \hat{A}^\dagger in der Basis \mathcal{B} die adjungierte Matrix A^\dagger zur Matrix A , die den Operator \hat{A} bezüglich \mathcal{B} darstellt.

Aus der Definition (I.29) oder der Charakterisierung (I.30) folgert man einfach, dass der adjungierte Operator zum Produkt (Hintereinanderausführen) $\hat{A}\hat{B}$ zweier Operatoren \hat{A} , \hat{B} auf einem Prähilbertraum \mathcal{V} durch⁽⁵⁾

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (\text{I.31})$$

gegeben ist.

Wenn ein Operator mit seinem adjungierten Operator übereinstimmt, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, wird er *selbstadjungierter Operator* genannt — oder auch, durch Physiker, *hermitescher Operator*. In diesem Fall und in endlicher Dimension stimmen nämlich auch die darstellenden Matrizen A und A^\dagger in einer Orthonormalbasis überein, d.h. die Matrix A ist hermitesch. Weitere Eigenschaften von hermiteschen Operatoren werden in Abschn. I.2.4 diskutiert.

Wiederum heißt ein linearer Operator, der $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$ erfüllt, *antihermitesch*.

⁽⁴⁾Betrachtet man einen linearen Operator $\hat{A} : \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{V}'$, so ist dessen adjungierter Operator von \mathcal{V}' nach \mathcal{V} und man soll in der definierenden Gleichung (I.29) die Skalarprodukte auf \mathcal{V} und \mathcal{V}' unterscheiden.

⁽⁵⁾In diesem Skript wird das Produkt (die Verkettung) zweier Operatoren \hat{A} und \hat{B} einfach mit $\hat{A}\hat{B}$ bezeichnet.

I.1.3 d Unitärer Operator

Definition: Ein linearer Endomorphismus \hat{U} auf einem Prähilbertraum \mathcal{V} heißt *unitär*, wenn er die Bedingung

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{V}} \quad (\text{I.32a})$$

mit dem Identitätsoperator $\hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{V}}$ auf \mathcal{V} erfüllt.

Aus diesen definierenden Eigenschaften folgt offensichtlich sofort, dass \hat{U} invertierbar ist, mit

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger. \quad (\text{I.32b})$$

Wegen der Identität $\Phi(\hat{U}(\vec{a}), \hat{U}(\vec{b})) = \Phi(\vec{a}, \hat{U}^\dagger(\hat{U}(\vec{b})))$ [vgl. Gl. (I.29)] lässt ein unitärer Operator das Skalarprodukt invariant. Insbesondere bildet \hat{U} einen Vektor $\vec{a} \in \mathcal{V}$ auf einen anderen Vektor $\hat{U}(\vec{a})$ von \mathcal{V} mit derselben Norm ab:

$$\|\hat{U}(\vec{a})\| = \|\vec{a}\|, \quad (\text{I.33})$$

wie aus der Definition (I.21) folgt. Umgekehrt ist jeder lineare Operator auf \mathcal{V} , welcher die Norm invariant lässt, unitär.

Die unitären Operatoren auf einem komplexen Prähilbertraum \mathcal{V} bilden eine Gruppe, die *unitäre Gruppe*.

Neben den unitären Operatoren, die linear sind, gibt es auch *antiunitäre Operatoren*. Somit heißt ein Endomorphismus \hat{U} antiunitär, wenn er antilinear ist and wenn für alle Vektoren \vec{a}, \vec{b}

$$\Phi(\hat{U}(\vec{a}), \hat{U}(\vec{b})) = \Phi(\vec{a}, \vec{b})^* \quad (\text{I.34})$$

gilt. Daher lässt ein antiunitärer Operator die Norm invariant — wie ein unitärer Operator —, das Skalarprodukt aber nicht.

Wenn der Vektorraum endlichdimensional ist, sei $N = \dim \mathcal{V}$, lässt sich ein unitärer Operator \hat{U} durch eine quadratische Matrix U darstellen, welche den Bedingungen

$$U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbf{1}_N \quad \text{bzw.} \quad U^{-1} = U^\dagger \quad (\text{I.35})$$

mit der N -dimensionalen Einheitsmatrix $\mathbf{1}_N$ genügt, d.h. durch eine *unitäre Matrix*. Die Menge solcher Matrizen versehen mit der üblichen Matrizenmultiplikation ist eine Gruppe, die N -dimensionale unitäre Gruppe $U(N)$.

Insbesondere ist die Matrix der Transformation von einer Orthonormalbasis von \mathcal{V} zu einer anderen eine unitäre Matrix.

Aus $\det U^\dagger = (\det U)^*$ folgt, dass die Determinante einer unitären Matrix eine komplexe Zahl mit Betrag 1 ist. Die unitären $N \times N$ -Matrizen mit Determinante 1 bilden eine Untergruppe von $U(N)$, die *spezielle unitäre Gruppe* $SU(N)$.

I.1.3 e Orthogonaler Projektor

Definition: Sei \mathcal{V}_1 ein Unterraum eines Vektorraums \mathcal{V} . Das *orthogonale Komplement* \mathcal{V}_1^\perp von \mathcal{V}_1 in \mathcal{V} ist der Untervektorraum der Vektoren $\vec{a} \in \mathcal{V}$, die orthogonal zu allen Vektoren $\vec{b} \in \mathcal{V}_1$ sind.

Bemerkung: Wenn \mathcal{V} endlichdimensional ist, ist das orthogonale Komplement \mathcal{V}_1^\perp komplementär zu \mathcal{V}_1 im Sinne des § I.1.1 c. Dies kann im Fall eines unendlichdimensionalen Vektorraums nicht der Fall sein.

Definition: Ein Projektor auf einem Unterraum $\mathcal{V}_1 \subset \mathcal{V}$ entlang des orthogonalen Komplements \mathcal{V}_1^\perp wird *orthogonaler Projektor* genannt.

I.2 Bra-Ket-Notation

In der Quantenmechanik wird mit komplexen Vektorräumen gearbeitet, auf denen ein hermitesches Skalarprodukt und damit eine Norm definiert wird, für welche jede Cauchy-Folge konvergent ist. Ein solcher Vektorraum heißt *Hilbert-Raum* und wird ab jetzt mit \mathcal{H} (anstatt \mathcal{V}) bezeichnet.

In diesem Abschnitt wird eine günstige Notation für die Arbeit mit den Elementen des Hilbert-Raums \mathcal{H} dargelegt, die durch Dirac⁽ⁱ⁾ eingeführt wurde [1]. Diese Schreibweise kann sowohl für endlich- als für unendlichdimensionale Hilbert-Räume benutzt werden; hiernach wird nur der erstere Fall behandelt.

I.2.1 Vektoren und Skalarprodukt

Die Vektoren von \mathcal{H} werden ab sofort $|a\rangle$ geschrieben — anstelle der in Abschn. I.1 benutzten Notation \vec{a} —, wobei Dirac die Bezeichnung *Ket* für das Symbol $| \rangle$ vorgeschlagen hat:

$$\text{Ket: } |a\rangle \in \mathcal{H}. \quad (\text{I.36})$$

Wiederum werden die Linearforme auf \mathcal{H} , d.h. die Vektoren von dessen Dualraum \mathcal{H}^* , als $\langle a|$, ausgesprochen *Bra*, geschrieben:

$$\text{Bra: } \langle a| \in \mathcal{H}^*. \quad (\text{I.37})$$

Die Motivation hinter den beiden Notationen wird klarer, wenn man das hermitesche Skalarprodukt von $|a\rangle$ und $|b\rangle$ betrachtet: anstatt $\Phi(\vec{a}, \vec{b})$ wird die Schreibweise

$$\text{Skalarprodukt: } \langle a|b\rangle \in \mathbb{C} \quad (\text{I.38})$$

benutzt, entsprechend dem Produkt aus einem Bra und einem Ket. Mit dieser Notation lautet die hermitesche Symmetrie (I.19b) des Skalarprodukts

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* \quad \forall |a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H} \quad (\text{I.39})$$

und die Cauchy–Schwarz-Ungleichung (I.20)

$$|\langle a|b\rangle| \leq \sqrt{\langle a|a\rangle \langle b|b\rangle}. \quad (\text{I.40})$$

Angesichts der Schreibweise für das Skalarprodukt ist es naheliegend, dass es eine Korrespondenz $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$ gibt, die einem Ket $|a\rangle$ einen Bra $\langle a|$ zuordnet. Sei dann $\lambda \in \mathbb{C}$. Damit die Korrespondenz vereinbar mit dem Skalarprodukt ist, insbesondere mit der Antilinearität im ersten Argument, soll der Ket $|\lambda a\rangle \equiv \lambda|a\rangle$ auf den Bra

$$\langle \lambda a| = \lambda^* \langle a| \quad (\text{I.41})$$

abgebildet sein.

Für jeden $|b\rangle \in \mathcal{H}$ muss nämlich

$$\langle \lambda a|b\rangle = \langle b|\lambda a\rangle^* = (\lambda \langle b|a\rangle)^* = \lambda^* \langle b|a\rangle^* = \lambda^* \langle a|b\rangle$$

gelten, wobei die hermitesche Symmetrie (I.39) und die Linearität des Skalarprodukts im zweiten Argument benutzt wurden.

⁽ⁱ⁾P. A. M. DIRAC, 1902–1984

Eine allgemeine Orthonormalbasis auf \mathcal{H} wird mit $\{|n\rangle\}$ bezeichnet. Dabei ist implizit n eine ganze Zahl: in endlicher Dimension besteht die Basis aus nur $N = \dim \mathcal{H}$ Basisvektoren $|1\rangle, \dots, |N\rangle$. Die Orthonormalitätsbedingung (I.25) der Basisvektoren lässt sich als

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm} \quad (\text{I.42})$$

schreiben.

Dann lautet die Zerlegung eines Kets auf der Orthonormalbasis

$$|a\rangle = \sum_{n=1}^N a_n |n\rangle \quad \text{mit} \quad a_n = \langle n|a\rangle, \quad (\text{I.43})$$

ähnlich der Gl. (I.27) in der „alten“ Notation.

Bemerkung: In diesem Skript wird der Null-Vektor des Hilbert-Raums mit $|\emptyset\rangle$ bezeichnet.⁽⁶⁾

1.2.2 Operatoren

Die Operatoren auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H} werden weiter mit \hat{A} bezeichnet. Wenn nichts anderes präzisiert wird, werden im Allgemeinen meistens lineare Endomorphismen von \mathcal{H} betrachtet.

Das Bild eines Vektors $|a\rangle$ unter einem Operator \hat{A} wird als

$$|\hat{A}a\rangle \equiv \hat{A}(|a\rangle) \quad (\text{I.44})$$

geschrieben.

Damit lautet die Definition (I.29) des adjungierten Operators \hat{A}^\dagger zu einem Operator \hat{A}

$$\langle a|\hat{A}^\dagger b\rangle = \langle \hat{A}a|b\rangle = \langle b|\hat{A}a\rangle^* \quad \forall |a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}. \quad (\text{I.45})$$

Sei $|m\rangle$ ein Basisvektor einer Orthonormalbasis von \mathcal{H} . Sein Bild $|\hat{A}m\rangle$ unter einem linearen Operator \hat{A} ist ebenfalls ein Vektor von \mathcal{H} , der sich deshalb wie in Gl. (I.43) als Linearkombination von Basisvektoren schreiben lässt:

$$|\hat{A}m\rangle = \sum_n A_{nm} |n\rangle, \quad (\text{I.46a})$$

wobei

$$A_{nm} \equiv \langle n|\hat{A}m\rangle \quad (\text{I.46b})$$

die Komponente von $|\hat{A}m\rangle$ auf $|n\rangle$ ist, entsprechend im Fall eines endlichdimensionalen Raums einem Matrixelement der Matrix A , die den Operator darstellt.

Sei nun $|a\rangle = \sum a_m |m\rangle$ ein beliebiger Vektor von \mathcal{H} . Aus der Linearität von \hat{A} folgt

$$|\hat{A}a\rangle = \sum_m a_m |\hat{A}m\rangle,$$

d.h. unter Nutzung von Gl. (I.46b)

$$|\hat{A}a\rangle = \sum_{m,n} A_{nm} a_m |n\rangle. \quad (\text{I.47})$$

Dabei erkennt man, wenn \mathcal{H} endlichdimensional bzw. die Basis $\{|n\rangle\}$ endlich ist, das Matrixprodukt aus der Matrixdarstellung von \hat{A} und dem Spaltenvektor mit Komponenten a_m .

⁽⁶⁾Die übliche Notation für diesen Null-Vektor ist eher einfach 0, ohne Ket-Bezeichnung, was am Anfang irreführend sein könnte.

Kommen wir zurück zur Gleichung (I.46b). Anstatt $\langle n | \hat{A} m \rangle$ schreibt man das „Matrixelement“ öfter als

$$A_{nm} = \langle n | \hat{A} m \rangle \equiv \langle n | \hat{A} | m \rangle, \quad (\text{I.48})$$

und allgemeiner für beliebige Vektoren $|a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}$

$$\langle b | \hat{A} | a \rangle \equiv \langle b | \hat{A} a \rangle. \quad (\text{I.49})$$

Dementsprechend wir für $\hat{A}(|a\rangle)$ neben $|\hat{A}a\rangle$ auch die Notation

$$\hat{A}|a\rangle \equiv |\hat{A}a\rangle \quad (\text{I.50})$$

benutzt. Die „symmetrische“ Schreibweise $\langle b | \hat{A} | a \rangle$ soll an das Produkt aus einem Zeilenvektor, einer quadratischen Matrix und einem Spaltenvektor erinnern, die im endlichdimensionalen Fall jeweils den Bra, den Operator und den Ket darstellen.

In endlicher Dimension prüft man einfach nach, dass der mit $|\hat{A}a\rangle = \hat{A}|a\rangle$ assoziierte Bra durch

$$\langle \hat{A}a | = \langle a | \hat{A}^\dagger \quad (\text{I.51})$$

gegeben ist.⁽⁷⁾

Bemerkung: Für den Operator $\hat{A} = \lambda \hat{1}_{\mathcal{H}}$ mit $\lambda \in \mathbb{C}$ führt Gl. (I.51) unter Berücksichtigung der (trivialen) Identitäten $\hat{1}_{\mathcal{H}}|a\rangle = |a\rangle$ und $\langle a | \hat{1}_{\mathcal{H}} = \langle a |$ zur Gleichung $\langle \lambda a | = \lambda^* \langle a |$, d.h. sie ergibt Gl. (I.41) wieder.

Aus Gl. (I.45) folgt $\langle b | \hat{A} a \rangle = \langle a | \hat{A}^\dagger b \rangle^*$, was sich unter Nutzung der Notation (I.49) als

$$\langle b | \hat{A} | a \rangle = \langle a | \hat{A}^\dagger | b \rangle^* \quad (\text{I.52})$$

für alle Vektoren $|a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}$ und Operatoren \hat{A} ausdrücken lässt.

I.2.3 Produkt aus einem Ket und einem Bra

Seien $|a\rangle$ und $|b\rangle$ zwei Ket-Vektoren eines Hilbert-Raums \mathcal{H} und $\langle b | \in \mathcal{H}^*$ der mit $|b\rangle$ assoziierte Bra.

Definition: Die Notation $|a\rangle\langle b |$ definiert einen Operator auf \mathcal{H} , der auf einen beliebigen Vektor $|c\rangle$ gemäß

$$|a\rangle\langle b | (|c\rangle) \equiv |a\rangle(\langle b | c \rangle) = (\langle b | c \rangle) |a\rangle \quad (\text{I.53})$$

wirkt, wobei im zweiten bzw. dritten Glied die komplexe Zahl $\langle b | c \rangle$ rechts bzw. links vom Vektor $|a\rangle$ geschrieben wird.

Wenn man die Darstellungen von $|a\rangle$ bzw. $\langle b |$ als ein Spalten- bzw. Zeilenvektor betrachtet, so ergibt deren Matrixprodukt eine quadratische Matrix, die natürlich die Matrixdarstellung des Operators $|a\rangle\langle b |$ ist.

Mathematisch ist $|a\rangle\langle b |$ ein tensorielles Produkt.

⁽⁷⁾Somit sind im Allgemeinen $\langle \hat{A}a | b \rangle$ und $\langle a | \hat{A}b \rangle$ unterschiedlich — die Gleichheit für alle $|a\rangle, |b\rangle \in \mathcal{H}$ gilt genau dann, wenn \hat{A} selbstadjungiert ist, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$.

Aus der Definition (I.53) folgt, dass der Kern des Operators $|a\rangle\langle b|$ aus dem zu $|b\rangle$ orthogonalen Unterraum von \mathcal{H} besteht; Wiederum ist das Bild des Operators der durch $|a\rangle$ aufgespannte ein-dimensionale Unterraum, d.h. $|a\rangle\langle b|$ ist von Rang 1, wenn $|a\rangle$ nicht der Null-Vektor ist. Schließlich gilt unter hermiteschen Konjugation

$$(|a\rangle\langle b|)^\dagger = |b\rangle\langle a|. \quad (\text{I.54})$$

Die Definition (I.53) des Operators $|a\rangle\langle b|$ ist auch der Ausgangspunkt einer nützlichen Rechenregel. Lässt man die Klammer weg von den zwei ersten, so sieht man, dass sich die Kombination $|a\rangle\langle b|c\rangle$ auf zwei Weisen interpretieren lässt, und zwar entweder als Wirkung eines Operators auf einen Ket, oder als Produkt aus einem Ket mit einer Zahl — wobei die Zahl problemlos links vom Ket geschrieben werden könnte:

$$|a\rangle\langle b|c\rangle = \begin{cases} |a\rangle\langle b|(|c\rangle) \\ |a\rangle(\langle b|c\rangle). \end{cases} \quad (\text{I.55})$$

Diese Zweideutigkeit wird in der Bra-Ket-Notation ständig zu Nutze gemacht, denn beide Interpretationen bezeichnen konstruktionsgemäß das gleiche mathematische Objekt.

Ein zweites Beispiel der „verallgemeinerten Assoziativität“ der Bra-Ket-Notation betrifft den Ausdruck

$$\langle a_2|a_1\rangle\langle b_1|b_2\rangle.$$

Er könnte entweder als das Matrixelement des Rang-Eins-Operators $|a_1\rangle\langle b_1|$ zwischen den Vektoren $\langle a_2|$ und $|b_2\rangle$ angesehen werden, oder als das Produkt der Skalarprodukte $\langle a_2|a_1\rangle$ und $\langle b_1|b_2\rangle$. In beiden Fällen soll $\langle a_2|a_1\rangle\langle b_1|b_2\rangle$ eine komplexe Zahl sein, und die Definition (I.53) stellt sicher, dass beide Interpretationen die gleiche Zahl liefern

Projektoren

Ein wichtiger Sonderfall von Operatoren des Typs (I.53) ergibt sich, wenn $|b\rangle = |a\rangle$ und $|a\rangle$ auf 1 normiert ist. Dann ist

$$\hat{\mathcal{P}}_a \equiv |a\rangle\langle a| \quad (\text{I.56})$$

der orthogonale Projektor auf die Richtung von $|a\rangle$, wie aus der oben angegebenen Wirkung des Operators auf Vektoren erkennbar ist.

Dabei lässt sich die charakteristische Eigenschaft $\hat{\mathcal{P}}_a^2 = \hat{\mathcal{P}}_a$ von Projektoren als

$$(|a\rangle\langle a|)^2 = |a\rangle\langle a|a\rangle\langle a| = |a\rangle\langle a|$$

schreiben, wobei die Normierungsbedingung $\langle a|a\rangle = 1$ benutzt wurde: dies stellt ein weiteres Beispiel für die Assoziativität der Bra-Ket-Notation dar.

Bemerkungen:

* Falls $|a\rangle$ nicht normiert ist, lautet der orthogonale Projektor auf die Richtung von $|a\rangle$ einfach

$$\hat{\mathcal{P}}_a \equiv \frac{|a\rangle\langle a|}{\langle a|a\rangle}. \quad (\text{I.57})$$

* Seien zwei normierte Vektoren $|a\rangle$ und $|a'\rangle$, die sich nur um einen Phasenfaktor unterscheiden: $|a'\rangle = e^{i\delta}|a\rangle$ mit $\delta \in \mathbb{R}$. Wegen $\langle a'| = e^{-i\delta}\langle a|$ [Gl. (I.41)] sind die assoziierten Projektoren gleich: $|a\rangle\langle a| = |a'\rangle\langle a'|$.

Allgemeiner ist der orthogonale Projektor auf den N' -dimensionalen Unterraum, der durch N' paarweise orthogonale normierte Vektoren $|a_1\rangle, \dots, |a_{N'}\rangle$ aufgespannt wird, durch

$$\hat{\mathcal{P}} \equiv \sum_{n=1}^{N'} |a_n\rangle\langle a_n| \quad (\text{I.58})$$

gegeben. Wenn N' gleich der Dimension N des Hilbert-Raums \mathcal{H} ist, so dass die Vektoren $\{|a_n\rangle\}$

eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} bilden, ergibt sich die *Vollständigkeitsrelation*

$$\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle\langle a_n|, \quad (\text{I.59})$$

weil der Projektor auf den ganzen Raum \mathcal{H} der Identitätsoperator $\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$ des Raums ist.

I.2.4 Spektraldarstellung eines hermiteschen Operators

Sei \hat{A} ein linearer Operator auf einem Hilbert-Raum \mathcal{H} . Die Beziehung [vgl. (I.8)], die ausdrückt, dass ein Vektor $|a_n\rangle \in \mathcal{H}$ mit $|a_n\rangle \neq |\emptyset\rangle$ Eigenvektor zu \hat{A} mit dem Eigenwert $a_n \in \mathbb{C}$ ist, lautet in der Bra-Ket-Notation

$$\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle. \quad (\text{I.60a})$$

Unter hermitescher Konjugation transformiert sich diese Beziehung in eine Eigenwertgleichung im Dualraum \mathcal{H}^* :

$$\langle a_n|\hat{A}^\dagger = a_n^*\langle a_n| \quad (\text{I.60b})$$

mit dem adjungierten Operator \hat{A}^\dagger .

Betrachte man nur einen hermiteschen Operator, d.h. $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. In diesem Fall gelten die zwei folgenden wichtigen Resultate:

$$\text{Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell.} \quad (\text{I.61a})$$

und

$$\text{Die Eigenvektoren eines hermiteschen Operators zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal zueinander.} \quad (\text{I.61b})$$

Diese Ergebnisse folgen problemlos aus den Gleichungen (I.60). Seien nämlich a_m, a_n zwei Eigenwerte und $|a_m\rangle, |a_n\rangle$ zugehörige Eigenvektoren. Multipliziert man Gl. (I.60a) links mit $\langle a_m|$ und , so kommt

$$\langle a_m|\hat{A}|a_n\rangle = a_n\langle a_m|a_n\rangle. \quad (\text{I.62a})$$

Wiederum gibt das Skalarprodukt aus Gl. (I.60b), ausgedrückt für a_m^* und $\langle a_m|$, und $|a_n\rangle$

$$\langle a_m|\hat{A}^\dagger|a_n\rangle = a_m^*\langle a_m|a_n\rangle. \quad (\text{I.62b})$$

Zusammen führen diese beiden Beziehungen zu

$$\langle a_m|\hat{A} - \hat{A}^\dagger|a_n\rangle = (a_n - a_m^*)\langle a_m|a_n\rangle. \quad (\text{I.63})$$

Sei nun angenommen, dass \hat{A} hermitesch ist: dann ist der Term auf der linken Seite Null. Betrachte man zuerst den Fall $|a_m\rangle = |a_n\rangle$ — und dementsprechend $a_m = a_n$. Dann ist $\langle a_n|a_n\rangle$ auf der rechten Seite von Gl. (I.63) ungleich Null, so dass die Differenz $a_n - a_n^*$ verschwinden muss, was genau die Reellwertigkeit von a_n , d.h. die Eigenschaft (I.61a), ausdrückt. Wiederum soll im Fall $a_m \neq a_n$ das Skalarprodukt $\langle a_m|a_n\rangle$ Null sein, was der Eigenschaft (I.61b) entspricht.

Bemerkungen:

* Die Resultate (I.61) nehmen implizit an, dass der erwähnte hermitesche Operator überhaupt Eigenwerte hat. Im Fall eines endlichdimensionalen Hilbert-Raums \mathcal{H} kann man beweisen, dass jeder hermitesche Operator \hat{A} Eigenwerte hat.⁽⁸⁾ Aus der Eigenschaft (I.61b) folgt dann die Diagonalisierbarkeit des Operators anhand einer unitären Matrix.

⁽⁸⁾Die Idee ist, dass das charakteristische Polynom (I.9) ein Polynom(!) mit komplexen Koeffizienten ist, das laut dem Fundamentalsatz der Algebra mindestens eine Wurzel in \mathbb{C} — in der Tat, in \mathbb{R} — haben muss.

* Addiert man die Gl. (I.62a) und (I.62b), so ergibt sich $\langle a_m | \hat{A} + \hat{A}^\dagger | a_n \rangle = (a_n + a_m^*) \langle a_m | a_n \rangle$, wobei das Matrixelement auf der linken Seite nun für einen antihermiteschen Operator Null ist. Dann findet man mit $|a_m\rangle = |a_n\rangle$, dass $a_n + a_n^*$ verschwinden soll, d.h. dass a_n rein imaginär ist:

$$\boxed{\text{Die Eigenwerte eines antihermiteschen Operators sind rein imaginär.}} \quad (\text{I.64})$$

Wiederum gibt $a_m \neq a_n$ erneut die Orthogonalität der Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten, wie bei hermiteschen Operatoren.

Sei \hat{A} ein hermitescher Operator auf einem endlichdimensionalen Hilbert-Raum. Die endlich vielen Eigenwerte von \hat{A} seien mit $\{a_n\}$ bezeichnet, wobei $a_m \neq a_n$ für $m \neq n$. Einige dieser Eigenwerte könnten entartet sein: die Dimension $g(n) \geq 1$ des Eigenraums \mathcal{H}_{a_n} zum Eigenwert a_n heißt *Entartungsgrad* des Eigenwerts, wobei $g(n)$ eigentlich bedeutet, dass der Eigenwert nicht entartet ist. Sei $\{|a_n, r\rangle\}$ mit $r = 1, \dots, g(n)$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H}_{a_n} .

Auf dem Eigenraum \mathcal{H}_{a_n} ist die Einschränkung $\hat{A}|_{\mathcal{H}_{a_n}}$ des Operators \hat{A} proportional zur Einschränkung des Identitätsoperators: $\hat{A}|_{\mathcal{H}_{a_n}} = a_n \hat{\mathbb{1}}|_{\mathcal{H}_{a_n}}$. Wiederum lässt sich diese Einschränkung der Identität anhand der Vollständigkeitsrelation (I.59) im Eigenraum als

$$\hat{\mathbb{1}}|_{\mathcal{H}_{a_n}} = \sum_{r=1}^{g(n)} |a_n, r\rangle \langle a_n, r|$$

schreiben. Daraus folgert man, dass der hermitesche Operator \hat{A} durch seine Eigenwerte und eine Orthonormalbasis seiner Eigenvektoren als die *Spektraldarstellung*

$$\boxed{\hat{A} = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} a_n |a_n, r\rangle \langle a_n, r|} \quad (\text{I.65})$$

ausgedrückt werden kann.

Ausgehend von dieser Spektraldarstellung findet man, dass für einen hermiteschen Operator \hat{A}

$$\langle a | \hat{A} | a \rangle \in \mathbb{R} \quad \text{für jeden } |a\rangle \in \mathcal{H}. \quad (\text{I.66})$$

Die Spektraldarstellung und die Linearität des Skalarprodukts geben nämlich

$$\langle a | \hat{A} | a \rangle = \langle a | \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} a_n |a_n, r\rangle \langle a_n, r | a \rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} a_n \langle a | a_n, r \rangle \langle a_n, r | a \rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} a_n |\langle a_n, r | a \rangle|^2,$$

was mit der Reellwertigkeit (I.61a) der Eigenwerte a_n — und natürlich auch der Betragsquadrate $|\langle a_n, r | a \rangle|^2$ — das gesuchte Ergebnis ergibt. \square

Bemerkung: Mit einem ähnlichen Beweis zeigt man, dass im Fall eines antihermiteschen Operators \hat{A} das diagonale Matrixelement $\langle a | \hat{A} | a \rangle$ für jeden $|a\rangle$ rein imaginär ist.

I.3 Hilbert-Räume unendlicher Dimension

bald!

KAPITEL II

Grundlagen der Quantenmechanik

II.1 Einleitung: Experimente mit einem Spin- $\frac{1}{2}$ -System

Einige wichtigen Merkmale des quantenmechanischen Verhaltens lassen sich am Beispiel des 1922 durch Gerlach^(j) und Stern^(k) durchgeführten Versuchs (Abschn. II.1.1) sowie weiterführender verwandter Experimente (Abschn. II.1.2) illustrieren.

II.1.1 Stern–Gerlach-Versuch

Im originellen Versuch von Gerlach und Stern [2, 3, 4] durchqueren Silber-Atome aus einem Ofen erstens einen Kollimator, an dessen Ausgang sie sich alle in die gleiche Richtung bewegen, und dann einen Raumbereich, in dem sich ein inhomogenes magnetisches Feld $\vec{B}(\vec{r})$ befindet. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass die Komponenten des Feldes und dessen Gradienten entlang einer Richtung — hiernach der z -Achse — viel größer ist als die dazu senkrechten Komponenten.

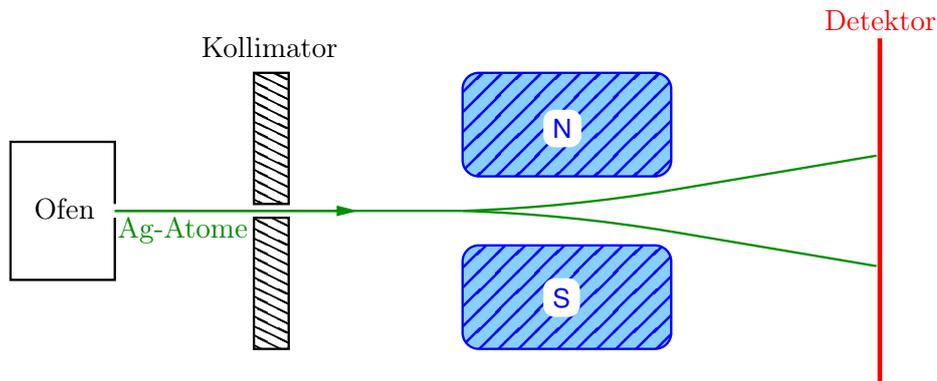


Abbildung II.1 – Schematische Darstellung des Stern–Gerlach-Versuchs.

Im inhomogenen magnetischen Feld erfährt jedes Silber-Atom eine Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \simeq \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{e}_z$$

wobei $\vec{\mu}$ das magnetische Dipolmoment des Atoms und μ_z dessen z -Komponente ist.

Im Nachhinein wurde vorgeschlagen, dass das magnetische Dipolmoment mit einer anderen Eigenschaft der Atome, deren Spin \vec{S} , zusammenhängt:

$$\vec{\mu} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{II.1})$$

mit

- dem Landé^(l)-Faktor g , der hier ungefähr gleich 2 ist;
- dem reduzierten Planckschen^(m) Wirkungsquantum $\hbar \simeq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;

^(j)W. GERLACH, 1889–1979 ^(k)O. STERN, 1888–1969 ^(l)A. LANDÉ, 1888–1976 ^(m)M. PLANCK, 1858–1947

- und dem *Bohrschen*⁽ⁿ⁾ *Magneton* $\mu_B \simeq 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$.

In der Tat ist der Spin eines Silber-Atoms gleich der Summe aus den Spins seiner 47 Elektronen. Dabei heben sich eigentlich die Spins von 46 der Elektronen auf, so dass der Spin des Silber-Atoms gleich dem Spin eines einzelnen Elektrons ist. Die Kopplung von Spins wird im Kapitel ?? behandelt.

Insgesamt ist die Kraft auf ein Atom annähernd proportional zur z -Komponente des Spins:

$$\vec{F} \propto S_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{e}_z \quad (\text{II.2})$$

Wegen dieser Kraft wird jedes Atom ausgelenkt in z -Richtung, mit einer Ablenkung proportional zu S_z , so dass eine Messung der Ablenkung auf den Wert der Spin-Komponente rückschließen lässt.

Klassisch würde man sagen, dass die Orientierung der Spins der Atome am Ausgang des Ofens beliebig ist — keine Raumrichtung wird bevorzugt. Dementsprechend sollte die z -Komponente des Spin-Vektors einen beliebigen Wert in einem kontinuierlichen Intervall $-S_{\max} \leq S_z \leq S_{\max}$ annehmen, d.h. man erwartet ein kontinuierliches Ablenkungsspektrum.

Dieses „klassische“ Szenario wird experimentell *nicht* bestätigt. Stattdessen werden in einem Experiment mit Silber-Atomen nur zwei Flecke beobachtet, die den Werten

$$S_z = +\frac{\hbar}{2} \quad \text{und} \quad S_z = -\frac{\hbar}{2}$$

der Spin-Komponente entsprechen. Somit wird im Stern–Gerlach-Versuch die *Quantisierung des Spins* — oder genauer des Werts der Komponente des Spins entlang einer (beliebigen) Richtung — nachgewiesen.

Da der maximale mögliche Wert der Spin-Komponente, gemessen in Einheiten von \hbar , $s = \frac{1}{2}$ beträgt, werden die Silber-Atome als *Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen* bezeichnet.

Im nächsten Paragraph wird die schematische Darstellung des Versuchs noch weiter vereinfacht: der Stern–Gerlach-Apparat wird als ein mit SGA(\star) gekennzeichnetes Gatter mit einem Input und zwei Outputs, die die zwei möglichen Werte $\pm\hbar/2$ der Spin-Komponente entlang der \star -Richtung symbolisieren, s. Abb II.2. Dabei wird die S_\star -Komponente mit positivem bzw. negativem Spin-Wert der Kurze halber als S_\star^+ bzw. S_\star^- geschrieben.

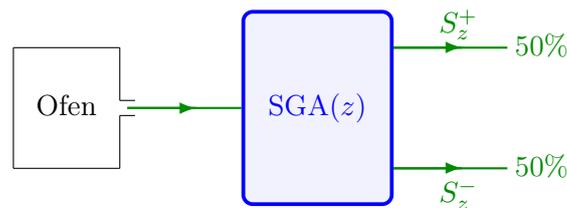


Abbildung II.2 – Symbolische Darstellung des Versuchs der Abb. II.1 mit einem entlang der z -Richtung gerichteten „Stern–Gerlach-Apparat“.

II.1.2 Reihenschaltung von Stern–Gerlach-Versuchen

In diesem Paragraph werden Experimente mit zwei oder mehr hintereinander geschalteten Stern–Gerlach-Apparaten und deren Ergebnisse vorgestellt. Dabei wird der erste Apparat immer entlang der z -Richtung gerichtet sein. Somit dient er dazu, zwei Strahlen aus Atomen mit jeweils nur der Spin-Komponente $S_z = +\hbar/2$ bzw. $S_z = -\hbar/2$ zu vorbereiten: jeder Strahl besteht aus sog. *gleich-präparierten S_z -Zuständen* des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems.

Dagegen sind die Spins am Ausgang des Ofens, vor dem ersten Stern–Gerlach-Apparat, nicht alle im gleichen S_z -Zustand.

⁽ⁿ⁾N. BOHR, 1885–1962

II.1.2a Anordnung mit zwei gleich-gerichteten Apparaten

In einem ersten Versuch werden die gleichpräparierten Zustände mit positiver S_z -Komponente S_z^+ in einen zweiten Stern–Gerlach-Apparat geschickt, der ebenfalls entlang der z -Richtung gerichtet ist (Abb. II.3).

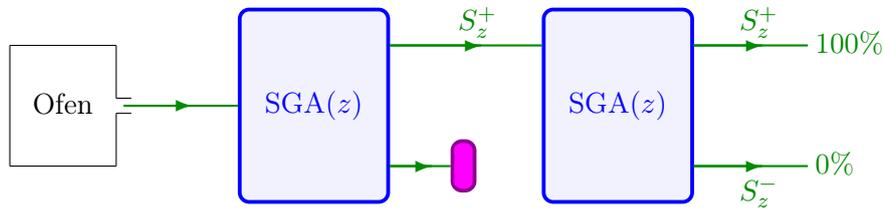


Abbildung II.3 – Reihenschaltung von zwei Stern–Gerlach-Versuchen mit Apparaten entlang der z -Richtung.

Am Ausgang des zweiten Apparats findet man, dass alle dadurch geflogenen Spins weiter eine Komponente $S_z = +\hbar/2$ haben. Somit dient der zweite, gleich-gerichtete Apparat zur Bestätigung der Ergebnisse am Ausgang des ersten: die Messung des Werts der z -Komponente des Spins ist reproduzierbar — was zu erwarten war.

Bemerkung: Man kann noch den mit $\langle S_z \rangle$ bezeichneten *Erwartungswert* der S_z -Komponente am Ausgang des zweiten Stern–Gerlach-Apparats berechnen, d.h. den „mittleren“ Wert — im Sinne einer arithmetischen Mittelung — der Messergebnisse. Da hier nur der Wert $S_z = +\hbar/2$ vorkommt, ist dieser Erwartungswert trivial $\langle S_z \rangle = +\hbar/2$.

II.1.2b Anordnung mit zwei senkrechten Apparaten

Im zweiten Experiment kommen die gleichpräparierten S_z^+ -Zustände auf einen Stern–Gerlach-Apparat, der entlang einer auf z senkrechten Richtung gerichtet ist — z.B. entlang der x -Richtung. Somit misst der zweite Apparat die x -Komponente des Spins (Abb. II.4).

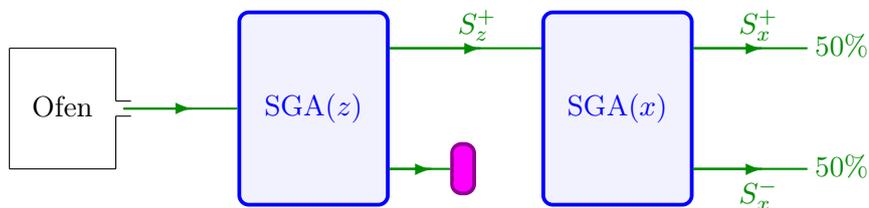


Abbildung II.4 – Reihenschaltung von zwei Stern–Gerlach-Versuchen mit dem ersten bzw. zweiten Apparat entlang der z - bzw. x -Richtung.

Am Ausgang des zweiten Apparats beobachtet man 50% von Spins mit einer x -Komponente $S_x = +\hbar/2$ und ebenso 50% mit einer x -Komponente $S_x = -\hbar/2$.

Die „klassisch-physikalische“ Deutung dieses Resultats wäre, dass der Strahl am Eingang des SGA(x)-Messapparats zwar aus gleichpräparierten S_z^+ -Zuständen bestand, dass die Hälfte der Atome aber $S_z = +\hbar/2$ und $S_x = +\hbar/2$ hatte, die andere Hälfte $S_z = +\hbar/2$ und $S_x = -\hbar/2$. Wir werden in § II.1.2d sehen, dass sich diese Interpretation durch eine erneute Messung von S_z widersprechen lässt, und somit ungültig ist.

Bemerkung: In diesem Versuch ist der Erwartungswert der zuletzt gemessenen Größe

$$\langle S_x \rangle = 0,5 \left(+\frac{\hbar}{2} \right) + 0,5 \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = 0 \quad \text{wenn} \quad S_z = +\frac{\hbar}{2}, \quad (\text{II.3})$$

wobei wir spezifiziert haben, dass vor der Messung von S_x die Spin-Komponente S_z bekannt war und $S_z = +\hbar/2$ betrug.

II.1.2c Anordnung mit zwei Apparaten entlang unterschiedlicher Richtungen

Jetzt betrachten wir den Fall, wo ein Strahl von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen mit positiver S_z -Komponente auf einen Stern-Gerlach-Apparat fällt, der längs einer Richtung liegt, die einen Winkel θ mit der z -Achse macht. Sei S_θ die Komponente des Spins entlang dieser Achse.

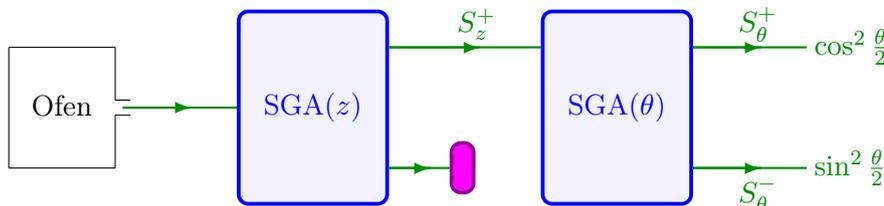
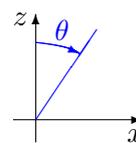


Abbildung II.5 – Reihenschaltung von zwei Stern-Gerlach-Versuchen mit Apparaten entlang unterschiedlicher Richtungen.

Am Ausgang findet man wieder nur zwei mögliche Messwerte für die Spin-Komponente, und zwar $S_\theta = +\hbar/2$, die mit der Wahrscheinlichkeit $p_\theta^+ = \cos^2 \frac{\theta}{2}$ vorkommt, und $S_\theta = -\hbar/2$ mit Wahrscheinlichkeit $p_\theta^- = \sin^2 \frac{\theta}{2} = 1 - p_\theta^+$.

Daraus folgert man den Erwartungswert von S_θ :

$$\langle S_\theta \rangle = \cos^2 \frac{\theta}{2} \left(+\frac{\hbar}{2} \right) + \sin^2 \frac{\theta}{2} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = \frac{\hbar}{2} \cos \theta \quad \text{wenn } S_z = +\frac{\hbar}{2}, \quad (\text{II.4})$$

wobei die Vorkenntnisse über die Spin-Komponente S_z spezifiziert wurde.

Bemerkung: Für $\theta = 0$ bzw. $\theta = \pi/2$ liegt der zweite Stern-Gerlach-Apparat entlang der z - bzw. x -Richtung, und man findet das Ergebnis aus § II.1.2 a bzw. § II.1.2 b wieder.

II.1.2d Anordnung mit drei Apparaten entlang alternierender Richtungen

Ein Experiment, das der vorgeschlagenen Interpretation des Versuchs des § II.1.2 b eindeutig widerspricht, besteht im Hinzufügen eines dritten Stern-Gerlach-Apparats, der die Spin-Komponente entlang der z -Richtung in einem der Strahlen mit bekannter S_x -Komponente misst (Abb. II.6).

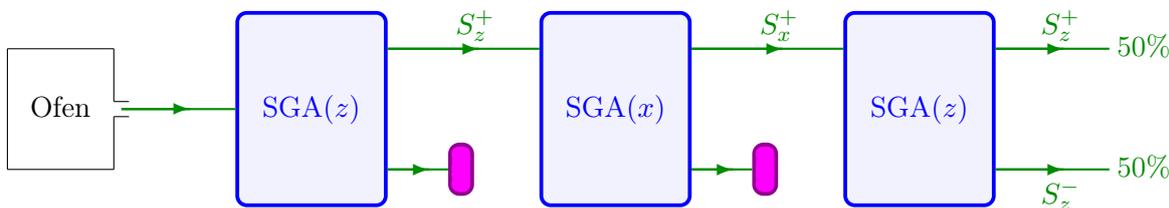


Abbildung II.6 – Reihenschaltung von zwei Stern-Gerlach-Versuchen mit dem ersten bzw. zweiten Apparat entlang der z - bzw. x -Richtung.

Am Ausgang des dritten Apparats werden nämlich sowohl Spins mit positiver als mit negativer z -Komponente beobachtet, obwohl es am Eingang des zweiten, entlang x ausgerichteten Apparats nur gleichpräparierte S_z^+ -Zustände gab.

Um dieses unerwartetes Resultat nachzuvollziehen, muss man akzeptieren, dass die Messung der x -Komponente des Spins den vorher präparierten S_z^+ -Zustand zerstört hat, d.h. dass die Messung nicht harmlos für das System ist.

II.2 Postulate der Quantenmechanik (erster Teil)

II.2.1 Zustände und Observablen

Zwei erste Postulate beziehen sich auf die mathematische Darstellung von quantenmechanischen Systemen und den daran messbaren physikalischen Größen.

II.2.1 a Zustände eines quantenmechanischen Systems

Postulat I:

Die reinen Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch (normierte) Vektoren eines geeigneten Hilbert-Raums \mathcal{H} dargestellt. Umgekehrt beschreibt jeder Vektor von \mathcal{H} einen möglichen physikalischen Zustand des Systems. (II.5)

Die Vektoren des Hilbert-Raums für ein gegebenes System werden *Zustandsvektoren* genannt. Wie später weiter diskutiert wird, stellen zwei solche Vektoren $|\psi\rangle$ und $\alpha|\psi\rangle$, wobei α eine komplexe Zahl ist,⁽⁹⁾ den gleichen physikalischen Zustand dar.

In diesem Postulat tritt der Begriff des *reinen Zustands* auf. Dessen genauere Bedeutung wird später präzisiert, nachdem Observablen und Messergebnisse diskutiert worden sind. Es sei vorerst nur gesagt, dass die Spins in einem der Strahlen am Ausgang des Stern–Gerlach-Apparats im Versuch des Abschn. II.1.1 in einem reinen Zustand präpariert sind, während die Spins am Eingang des Apparats, d.h. am Ausgang des Ofens, nicht in einem reinen Zustand sind.

Bemerkung: Ein wichtiges Merkmal in diesem Postulat ist die Linearität des Hilbert-Raums: wenn $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ zwei mögliche Zustände eines physikalischen Systems sind, dann entspricht jede beliebige Linearkombination der beiden Vektoren einem prinzipiell physikalisch realisierbaren Zustand des Systems — auch wenn dies in einem klassischen Rahmen absurd aussieht.

II.2.1 b Messbare Größen eines quantenmechanischen Systems

Postulat II:

Jede messbare physikalische Größe eines physikalischen Systems wird in der Quantenmechanik durch einen linearen selbstadjungierten Operator auf dem Hilbert-Raum des Systems dargestellt. Die möglichen Messwerte der Größe sind die Eigenwerte des assoziierten Operators. (II.6)

Die messbaren physikalischen Größen werden kürzer *Observablen* des Systems genannt. Die Bezeichnung wird auch im weiteren Sinne für die zugehörigen hermiteschen Operatoren benutzt.

Eine wichtige Schlussfolgerung dieses Postulats ist, dass die möglichen Ergebnisse der Messung einer physikalischen Größe reelle Zahlen sind (vgl. § I.2.4).

Im Abschn. II.2.3 wird auf die Frage nach der gleichzeitigen Messbarkeit zweier oder mehr Observablen eingegangen.

II.2.2 Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik

Die drei nächsten Postulate befassen sich mit den Resultaten von Messungen. Diese liegen zugrunde der sog. Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik, laut der die Ergebnisse von Messungen einer gegebenen Observablen an einem physikalischen System zufällig sind, wobei die unterliegende Wahrscheinlichkeitsverteilung vom Zustand des Systems abhängt.

⁽⁹⁾Wegen der Normierung des Zustandsvektors sollte α vom Betrag 1 sein.

II.2.2a Erwartungswert

Bis auf Sonderfälle, die sich aus den Postulaten der § II.2.2b–§ II.2.2c folgern lassen, ist das Ergebnis der Messung einer Observablen an einem einzigen System ist zufällig — dem zweiten Postulat (II.6) nach soll es nur einer der Eigenwerte zum betroffenen Operator sein. Nichtsdestotrotz ist der *Erwartungswert*, d.h. der arithmetische Mittelwert, der möglichen Messwerte eindeutig bestimmt durch den Zustand des Systems vor der Messung.

Postulat III:

Der Erwartungswert der Observablen \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$ ist durch $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$ gegeben. (II.7)

Für den Erwartungswert werden die alternativen Notationen

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \equiv \langle\hat{A}\rangle_\psi \equiv \langle\hat{A}\rangle \quad (\text{II.8})$$

benutzt, wobei die letzte — die auch die üblichste ist! — den Nachteil hat, dass der Zustand $|\psi\rangle$ des Systems nicht präzisiert wird.

II.2.2b Wahrscheinlichkeit eines Ergebnisses

Die zwei nächsten Postulate beziehen sich auf Observablen \hat{A} mit einem diskreten Spektrum von Eigenwerten $\{a_n\}$.⁽¹⁰⁾ Dabei bezeichnet $\{|a_n, r\rangle\}$ einen vollständigen Satz von orthonormierten Eigenzuständen zu \hat{A} , wobei der Eigenwert a_n möglicherweise $g(n)$ -fach entartet ist.

Postulat IV:

Die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung der Observablen \hat{A} am Zustand $|\psi\rangle$ eines Systems den Eigenwert a_n zu messen, ist

$$p_n = \sum_{r=1}^{g(n)} |\langle a_n, r | \psi \rangle|^2, \quad (\text{II.9a})$$

wobei $g(n)$ den Entartungsgrad des Eigenwerts a_n bezeichnet.

Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit, einen nicht-entarteten Eigenwert a_n zu messen, durch

$$p_n = |\langle a_n | \psi \rangle|^2 \quad (\text{II.9b})$$

gegeben, wobei $|a_n\rangle$ der zugehörige Eigenvektor ist.⁽¹¹⁾

Bemerkungen:

* In dem Zusammenhang wird das Skalarprodukt $\langle a_n | \psi \rangle$ (oder $\langle a_n, r | \psi \rangle$) aus dem Eigenzustand zur Observablen und dem Zustandsvektor als *Wahrscheinlichkeitsamplitude* bezeichnet.

* Die Zerlegung (I.43) des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ auf der Orthonormalbasis $\{|a_n, r\rangle\}$ lautet

$$|\psi\rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} \alpha_{n,r} |a_n, r\rangle \quad \text{mit} \quad \alpha_{n,r} = \langle a_n, r | \psi \rangle, \quad (\text{II.10})$$

so dass die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\langle a_n, r | \psi \rangle$ die Komponente von $|\psi\rangle$ entlang $|a_n, r\rangle$ ist. Die Normierung des Zustandsvektors ergibt dann

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} |\alpha_{n,r}|^2 = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} |\langle a_n, r | \psi \rangle|^2, \quad (\text{II.11})$$

⁽¹⁰⁾Oder allgemeiner, bei Observablen mit einem teilweise diskreten und teilweise kontinuierlichen Spektrum, auf den diskreten Anteil des Spektrums.

⁽¹¹⁾... der eigentlich nur bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\delta}$ mit $\delta \in \mathbb{R}$ eindeutig definiert ist.

entsprechend der Aussage, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten (II.9a), irgendeinen Eigenwert von \hat{A} zu messen, 1 beträgt.

* Aus den Wahrscheinlichkeiten (II.9a) für die Einzelergebnisse folgt für den Erwartungswert der Messwerte:

$$\sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} p_n a_n = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} |\langle a_n, r | \psi \rangle|^2 a_n = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} \langle a_n, r | \psi \rangle^* \langle a_n, r | \psi \rangle a_n = \sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} \langle \psi | a_n, r \rangle \langle a_n, r | \psi \rangle a_n.$$

Dabei kann das Produkt aus den komplexen Zahlen $\langle \psi | a_n, r \rangle$ und $\langle a_n, r | \psi \rangle$ als Matrixelement des (Projektions-)Operator $|a_n, r\rangle\langle a_n, r|$ zwischen dem Bra $\langle \psi |$ und dem Ket $|\psi\rangle$. Unter Nutzung der Linearität wird der Erwartungswert zu

$$\sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} \langle \psi | a_n, r \rangle \langle a_n, r | \psi \rangle a_n = \langle \psi | \left(\sum_n \sum_{r=1}^{g(n)} a_n |a_n, r\rangle\langle a_n, r| \right) | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle,$$

wobei die Spektraldarstellung (I.65) des Operators \hat{A} anerkannt wurde. Somit findet man das dritte Postulat (II.7) wieder.

Die Verallgemeinerung dieses Postulats auf den Fall einer Observablen mit einem kontinuierlichen Spektrum wird später angegeben.

II.2.2c Zustand des Systems nach einer Messung

Schließlich beschäftigt sich das nächste Postulat mit dem Effekt eines Messprozesses auf ein quantenmechanisches System.

Postulat V:

Unmittelbar nach einer Messung der Observablen \hat{A} mit Ergebnis a_n befindet sich das System in einem Eigenzustand zu \hat{A} mit Eigenwert a_n . (II.12)

Diese Projektion des Zustandsvektors des Systems auf den Eigenraum zum gefundenen Eigenwert wird *Zustandsreduktion* oder — im Rahmen der Wellenmechanik — *Kollaps der Wellenfunktion* genannt.

II.2.3 Kompatible und inkompatible Observablen

In diesem Abschnitt sind $\hat{A}, \hat{B} \dots$ Observablen, d.h. hermitesche Operatoren, auf einem Hilbert-Raum \mathcal{H} , der einem bestimmten physikalischen System entspricht.

II.2.3a Kompatible Observablen: vollständige Sätze

Definition: Zwei Observablen \hat{A} und \hat{B} auf einem Hilbert-Raum \mathcal{H} werden *kompatibel* genannt, wenn sie kommutieren, d.h. wenn deren Kommutator gleich dem Null-Operator ist:

$$\hat{A} \text{ und } \hat{B} \text{ sind kompatibel} \iff [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}. \quad (\text{II.13})$$

Wenn \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren, werden sie als *inkompatibel* bezeichnet.

Bemerkung: Die in Gl. (II.13) benutzte Notation $\hat{0}$ für den Null-Operator, der jeden Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ auf den Null-Vektor von \mathcal{H} abbildet, ist ungewöhnlich. Üblicherweise wird eher $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ geschrieben, wobei die Null implizit mit dem Identitätsoperator von \mathcal{H} (oder eigentlich mit irgendeinem Operator) zu multiplizieren ist.

Kompatible Observablen sind dadurch nützlich, dass sie sich simultan diagonalisieren lassen. Das heißt, dass man eine (Orthonormal)Basis von gemeinsamen Eigenvektoren zu den beiden Operatoren

finden kann. Ein simultaner Eigenket zu kompatiblen Operatoren \hat{A} , \hat{B} wird hiernach generisch mit $|a_n b_m\rangle$ bezeichnet:

$$\hat{A}|a_n b_m\rangle = a_n |a_n b_m\rangle \quad , \quad \hat{B}|a_n b_m\rangle = b_m |a_n b_m\rangle \quad (\text{II.14})$$

Beweis: Sei $\{|a_n\rangle\}$ eine Basis von Eigenvektoren zu \hat{A} mit den Eigenwerten $\{a_n\}$. Wenn \hat{A} und \hat{B} kommutieren, gilt für alle $|a_m\rangle, |a_n\rangle$ trivial $\langle a_m | [\hat{A}, \hat{B}] | a_n \rangle = 0$, während eine direkte Berechnung zu

$$\langle a_m | [\hat{A}, \hat{B}] | a_n \rangle = \langle a_m | \hat{A} \hat{B} | a_n \rangle - \langle a_m | \hat{B} \hat{A} | a_n \rangle = a_m^* \langle a_m | \hat{B} | a_n \rangle - a_n \langle a_m | \hat{B} | a_n \rangle$$

führt, d.h., unter Berücksichtigung der Reellwertigkeit von a_m

$$\langle a_m | [\hat{A}, \hat{B}] | a_n \rangle = (a_m - a_n) \langle a_m | \hat{B} | a_n \rangle.$$

Falls $a_m \neq a_n$ soll somit $\langle a_m | \hat{B} | a_n \rangle = 0$ gelten, d.h. \hat{B} ist diagonalisiert.

Wenn $|a_m\rangle$ und $|a_n\rangle$ orthogonale Eigenvektoren mit dem gleichen Eigenwert $a_n = a_m$ sind, d.h. wenn a_n entartet ist, muss man im Eigenraum \mathcal{H}_{a_n} zu a_n arbeiten. Darauf ist die Einschränkung $\hat{A}|_{\mathcal{H}_{a_n}}$ des Operators \hat{A} proportional zur Einschränkung der Identität: $\hat{A}|_{\mathcal{H}_{a_n}} = a_n \hat{1}|_{\mathcal{H}_{a_n}}$. Dann ist die Einschränkung von \hat{B} auf dem Eigenraum hermitesch, so dass sie sich diagonalisieren lässt. In einer Basis von \mathcal{H}_{a_n} , die \hat{B} diagonalisiert, bleibt $\hat{A}|_{\mathcal{H}_{a_n}}$ diagonal, d.h. beide Operator sind nun simultan diagonal.

Dank der Existenz einer Basis solcher simultanen Eigenzustände lassen sich die physikalischen Größen, die durch kompatible Observablen \hat{A} und \hat{B} dargestellt sind, „gleichzeitig“ an einem Zustand messen.

Sei nämlich $|\psi\rangle$ der ursprüngliche Zustandsvektor des Systems. Nach einer ersten Messung von \hat{A} mit Ergebnis a_n ist das System laut dem Postulat (II.12) in einem Eigenzustand $|a_n b_m\rangle$ zu \hat{A} . Dabei ist b_m schon festgelegt, falls a_n nicht-entartet ist; sonst befindet sich das System in einem Zustand der Art $|a_n(b_m)\rangle \equiv \sum_m c_m |a_n b_m\rangle$, Linearkombination der Basisvektoren im Eigenraum des Eigenwerts a_n .

Eine darauffolgende Messung von \hat{B} projiziert den Zustandsvektor auf einen Eigenvektor zu \hat{B} , der ein nicht-verschwindendes Skalarprodukt mit $|a_n(b_m)\rangle$ haben soll [Postulat (II.9)]: dieser Eigenvektor soll somit einer der Basisvektoren $|a_n b_m\rangle$ sein.

Eine erneute Messung von \hat{A} an diesem Zustand wird wieder den Wert a_n ergeben und den Zustandsvektor unverändert lassen. Diese drei sukzessiven Messprozesse mit deren jeweiligen Ergebnissen können wie folgt symbolisch dargestellt werden:

$$|\psi\rangle \xrightarrow[\text{von } \hat{A}]{\text{Messung}} |a_n(b_m)\rangle \xrightarrow[\text{von } \hat{B}]{\text{Messung}} |a_n b_m\rangle \xrightarrow[\text{von } \hat{A}]{\text{Messung}} |a_n b_m\rangle$$

Vollständiger Satz kommutierender Observablen

Sei jetzt eine Menge von Observablen $\hat{A}^{(1)}, \hat{A}^{(2)}, \dots, \hat{A}^{(M)}$ mit den folgenden Eigenschaften:

- Die Observablen kommutieren paarweise, d.h. $[\hat{A}^{(i)}, \hat{A}^{(j)}] = \hat{0}$ für alle i, j . Dann lassen sich die M Operatoren simultan diagonalisieren.
- Jeder gemeinsame Eigenvektor $|a_m^{(1)} a_n^{(2)} \dots a_p^{(M)}\rangle$ ist durch die Angabe der Eigenwerte $a_m^{(1)}, a_n^{(2)}, \dots, a_p^{(M)}$ eindeutig⁽¹²⁾ festgelegt. Anders gesagt sind alle gemeinsamen Eigenräume von Dimension 1.

Eine solche Menge wird *vollständiger Satz kommutierender* (oder *kompatibler*) *Observablen* (kurz: v.S.k.O.) genannt.

II.2.3 b Inkompatible Observablen und Unbestimmtheitsrelation

Im Fall inkompatibler Observablen \hat{A} , \hat{B} kann man keine Basis von simultanen Eigenvektoren finden, wie sich ad Absurdum überprüfen lässt.

⁽¹²⁾wie immer bei Kets, bis auf einen Faktor $e^{i\delta}$.

Beweis: Sei angenommen, dass eine gemeinsame Basis $\{|a_n b_m\rangle\}$ von \mathcal{H} existiert. Dann gilt für jeden Basisvektor $|a_n b_m\rangle$ einerseits

$$\hat{A}\hat{B}|a_n b_m\rangle = \hat{A}(b_m|a_n b_m\rangle) = a_n b_m|a_n b_m\rangle$$

und andererseits

$$\hat{B}\hat{A}|a_n b_m\rangle = \hat{B}(a_n|a_n b_m\rangle) = b_m a_n|a_n b_m\rangle,$$

d.h. insgesamt

$$[\hat{A}, \hat{B}]|a_n b_m\rangle = a_n b_m|a_n b_m\rangle - b_m a_n|a_n b_m\rangle = |\emptyset\rangle.$$

Somit schickt der Operator $[\hat{A}, \hat{B}]$ alle Vektoren einer Basis auf den Nullvektor $|\emptyset\rangle$, was einfach bedeutet, dass $[\hat{A}, \hat{B}]$ der Null-Operator ist — d.h. die Observablen müssten kompatibel sein.

Dementsprechend wird eine Messung von \hat{B} im Allgemeinen ein in einem Eigenzustand von \hat{A} präpariertes System „stören“ und auf einen Eigenket von \hat{B} projizieren, der nicht mehr Eigenzustand zu \hat{A} ist.

Varianz einer Observablen

In der Tat ist es sogar möglich, eine untere Schranke für das Produkt der Varianzen der jeweiligen statistischen Verteilungen der Messwerte von zwei Observablen, die am gleichen Zustandsvektor gemessen werden. Für eine Observable \hat{A} wird diese Varianz im Zustand $|\psi\rangle$ als

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi \equiv \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}})^2 \rangle_\psi \quad (\text{II.15a})$$

definiert. Indem man die Erwartungswerte im Zustand $|\psi\rangle$ explizit schreibt, lautet dies noch

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi \equiv \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}})^2 | \psi \rangle. \quad (\text{II.15b})$$

Anhand einer einfachen Berechnung überprüft man, dass sich diese Varianz auch in der Form

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle^2 \quad (\text{II.16})$$

umschreiben lässt.

Das Ausmultiplizieren des Quadrats in der Definition (II.15a) gibt

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi = \langle \hat{A}^2 - 2\langle \hat{A} \rangle_\psi \hat{A} + \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \rangle_\psi.$$

Dank der Linearität des Erwartungswerts wird diese Gleichung zu

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - 2\langle \hat{A} \rangle_\psi \langle \hat{A} \rangle_\psi + \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 \langle \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \rangle_\psi = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi - 2\langle \hat{A} \rangle_\psi^2 + \langle \hat{A} \rangle_\psi^2 \langle \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \rangle_\psi.$$

Das gesuchte Resultat folgt dann aus $\langle \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \rangle_\psi = 1$, unabhängig vom Ket $|\psi\rangle$ \square

Die Varianz der Observablen \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$ ist ein Maß für die statistische Streuung der Messwerte von \hat{A} um den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle_\psi$, wenn die Messungen am Zustand $|\psi\rangle$ durchgeführt werden:

- Wenn $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor zu \hat{A} mit dem Erwartungswert a_ψ ist, ist er auch Eigenvektor zu \hat{A}^2 mit dem Erwartungswert a_ψ^2 , so dass $\langle \hat{A} \rangle_\psi = a_\psi$ und $\langle \hat{A}^2 \rangle_\psi = a_\psi^2$ und daher $\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi = 0$ gelten.
- Umgekehrt ist die Varianz $\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi$ eine nicht-negative Zahl, wenn $|\psi\rangle$ kein Eigenvektor zu \hat{A} ist, sondern eine Linearkombination $\sum c_n |a_n\rangle$ davon. Es gelten nämlich $\langle \hat{A} \rangle_\psi = \sum p_n a_n$ — wobei $p_n \equiv |c_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit ist, den Eigenwert a_n zu messen [Postulat (II.9)] — und $\langle \hat{A}^2 \rangle_\psi = \sum p_n a_n^2$, und eine Variante der Cauchy–Schwarz-Ungleichung gibt

$$\left| \sum_n p_n a_n \right| \leq \left(\sum_n p_n a_n^2 \right)^{1/2} \left(\sum_n p_n \right)^{1/2},$$

was unter Berücksichtigung der Normierung $\sum_n p_n = 1$ genau $\langle \hat{A} \rangle_\psi \leq \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle_\psi}$ ist.

Bemerkungen:

* Da die Eigenwerte $\{a_n\}$ von \hat{A} reell sind, sind solche von \hat{A}^2 — die Quadrate $\{a_n^2\}$ — alle nicht-negativ.

* $\Delta_\psi \hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \hat{1}_{\mathcal{H}}$ ist eine „zentrierte Observable“, deren Erwartungswert 0 ist.

* Die Varianz ist ein statisches Konzept und hat deshalb nichts zu tun mit der Auflösung von Messapparaten. Zur experimentellen Bestimmung von $\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi$ sollen (idealerweise unendlich) viele Kopien des physikalischen Systems im gleichen Zustand $|\psi\rangle$ präpariert werden, an denen \hat{A} gemessen wird. Auch wenn der Messapparat unendlich scharf ist, wird die Prozedur eine endliche Varianz liefern, falls $|\psi\rangle$ kein Eigenzustand zu \hat{A} ist.

Unbestimmtheitsrelation

Seien \hat{A} und \hat{B} zwei Observablen. Das Produkt ihrer Varianzen genügt der *Heisenberg'schen*^(o) *Unbestimmtheitsrelation* (oder *Unschärferelation*)

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi \langle (\Delta_\psi \hat{B})^2 \rangle_\psi \geq \frac{1}{4} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi \right|^2. \quad (\text{II.17})$$

Bemerkung: Die untere Schranke auf der rechten Seite dieser Ungleichung wird auch oft anders geschrieben, vgl. den folgenden Beweis.

Beweis der Unbestimmtheitsrelation (II.17):

Die Cauchy–Schwarz-Ungleichung (I.40) mit $|a\rangle = \Delta_\psi \hat{A} |\psi\rangle$ und $|b\rangle = \Delta_\psi \hat{B} |\psi\rangle$, wobei $|\psi\rangle$ eigentlich beliebig ist, lautet

$$\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi \langle (\Delta_\psi \hat{B})^2 \rangle_\psi \geq \langle \psi | \Delta_\psi \hat{A} \Delta_\psi \hat{B} | \psi \rangle^2 = \langle \Delta_\psi \hat{A} \Delta_\psi \hat{B} \rangle_\psi^2, \quad (\text{II.18})$$

wobei die Hermitizität von $\Delta_\psi \hat{A}$ benutzt wurde, um $\langle a | = \langle \psi | \Delta_\psi \hat{A}$ zu schreiben. Der Term auf der linken Seite dieser Ungleichung ist schon der gleiche wie in Gl. (II.17). Der Operator des Terms auf der rechten Seite lässt sich wie folgt umschreiben:

$$\Delta_\psi \hat{A} \Delta_\psi \hat{B} = \frac{1}{2} [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] + \frac{1}{2} \{ \Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B} \} \quad (\text{II.19})$$

wobei $[b, \#] \equiv b\# - \#b$ bzw. $\{b, \#\} \equiv b\# + \#b$ den Kommutator bzw. *Antikommutator* zweier Operatoren (oder Matrizen) bezeichnet.⁽¹³⁾ Wenn b und $\#$ hermitesch sind, was hier der Fall der Observablen $\Delta_\psi \hat{A}$ und $\Delta_\psi \hat{B}$ ist, ist deren Antikommutator offensichtlich hermitesch:

$$\{b, \#\}^\dagger = (b\# + \#b)^\dagger = \#^\dagger b^\dagger + b^\dagger \#^\dagger = \#b + b\# = \{\#, b\} = \{b, \#\};$$

dagegen ist deren Kommutator *antihermitesch*:

$$[b, \#]^\dagger = (b\# - \#b)^\dagger = \#^\dagger b^\dagger - b^\dagger \#^\dagger = \#b - b\# = [\#, b] = -[b, \#].$$

Laut Gl. (I.66) und der darauffolgenden Bemerkung sind daher die diagonalen Matrixelemente $\langle \{ \Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B} \} \rangle_\psi$ und $\langle [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] \rangle_\psi$ jeweils reell und rein imaginär, woraus

$$\begin{aligned} \langle \Delta_\psi \hat{A} \Delta_\psi \hat{B} \rangle_\psi^2 &= \frac{1}{4} \left| \langle [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] \rangle_\psi + \langle \{ \Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B} \} \rangle_\psi \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} \left| \langle [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] \rangle_\psi \right|^2 + \frac{1}{4} \left| \langle \{ \Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B} \} \rangle_\psi \right|^2 \end{aligned}$$

folgt, d.h.

$$\langle \Delta_\psi \hat{A} \Delta_\psi \hat{B} \rangle_\psi^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] \rangle_\psi \right|^2, \quad (\text{II.20})$$

weil der andere Summand nicht negativ ist.

⁽¹³⁾ Der Antikommutator wird oft auch mit $[b, \#]_+$ bezeichnet, um Verwechslung mit der Poisson-Klammer zu vermeiden.

^(o) W. HEISENBERG, 1901–1976

Dann gilt definitionsgemäß $[\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] = [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_\psi \hat{1}_{\mathcal{H}}, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle_\psi \hat{1}_{\mathcal{H}}]$, was unter Nutzung der Linearität des Kommutators und der Tatsache, dass der Identitätsoperator mit jedem Operator kommutiert, zu $[\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}]$ führt. Daraus folgt $\langle [\Delta_\psi \hat{A}, \Delta_\psi \hat{B}] \rangle_\psi = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi$, was mit Ungleichung (II.18) und Gl. (II.20) zum gesuchten Ergebnis führt. \square

Da das Matricelement des Kommutators auf der rechten Seite der Unbestimmtheitsrelation rein imaginär ist, wird diese rechte Seite auch in der Form

$$\frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi|^2 = \left| \frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi}{2i} \right|^2$$

geschrieben, wobei der Betragsquadrat eigentlich durch ein Quadrat ersetzt werden kann.

Wenn \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren, existiert immer ein Ket $|\psi\rangle$, für welchen $\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi$ ungleich Null ist. Dann ist der Term auf der rechten Seite der Ungleichung (II.17) größer Null: wenn man die Varianzen $\langle (\Delta_\psi \hat{A})^2 \rangle_\psi$ und $\langle (\Delta_\psi \hat{B})^2 \rangle_\psi$ misst — auch mithilfe perfekter, unendlich scharfer Messapparate —, wird man ebenfalls streng positive Ergebnisse finden, deren Produkt der Ungleichung genügen wird. Dabei werden die zwei Varianzen typischerweise aus unterschiedlichen Kopien des in $|\psi\rangle$ präparierten Systems gewonnen, d.h. die Messungen sind genau gesagt nicht „gleichzeitig“ — und die Ungleichung besagt nichts über die Schärfe der Messungen.

Ein berühmtes Beispiel von Unbestimmtheitsrelation ist die Ort-Impuls-Unschärferelation, bei der \hat{A} bzw. \hat{B} der Orts- bzw. Impulsoperator ist, die sich auch im Rahmen der Wellenmechanik herleiten lässt (vgl. Abschn. III.3.3 b).

Weitere Beispiele im Spin- $\frac{1}{2}$ -System werden hiernach in Abschn. II.3.3 angegeben.

Als Beispiel wird auch noch eine Energie-Zeit-Unschärferelation oft erwähnt. Dabei ist aber aufzupassen, dass es in der Quantenmechanik⁽¹⁴⁾ keinen Zeitoperator gibt — Zeit ist ein Parameter. Daher kann es kein Sonderfall der Unbestimmtheitsrelation (II.17) sein. Stattdessen ist diese Unschärferelation eher eine Aussage heuristischer Natur, während die Ungleichung (II.17) ein (bewiesenes!) Theorem ist.

II.3 Illustration der Postulate anhand des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems

II.3.1 Hilbert-Raum und Orthonormalbasis für das Spin- $\frac{1}{2}$ -System

In einer Messung kann der Spin-Zustand entlang einer gegebenen Richtung immer nur maximal zwei Werte annehmen. Dazu sieht es unmöglich aus, die Spin-Komponenten entlang unterschiedlicher Richtungen gleichzeitig zu messen. Dementsprechend kann man zunächst versuchen, die möglichen Spin-Zustände als Kets eines zweidimensionalen Hilbert-Raums \mathcal{H} darzustellen.

Am Ausgang der Messung des Spins entlang einer irgendeiner Richtung kommen zwei mögliche Spin-Zustände mit Komponente $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$. Jedes Paar solcher Zustände könnte als Basis des Hilbert-Raums dienen. Traditionell werden die zwei Zustände gewählt, die in einer Messung der z -Komponente des Spins präpariert werden; die entsprechenden Zustandsvektoren bzw. die Orthonormalbasis von \mathcal{H} werden hiernach als

$$(|S_z^+\rangle, |S_z^-\rangle) \equiv \mathcal{B}_z \quad (\text{II.21a})$$

bezeichnet, wobei die Vektoren auf 1 normiert und orthogonal zueinander sind:

$$\langle S_z^+ | S_z^+ \rangle = \langle S_z^- | S_z^- \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle S_z^+ | S_z^- \rangle = 0. \quad (\text{II.21b})$$

Die Zerlegung eines beliebigen Kets des Hilbert-Raums auf dieser Basis lautet

$$|\psi\rangle = \alpha_+ |S_z^+\rangle + \alpha_- |S_z^-\rangle \quad (\text{II.22a})$$

⁽¹⁴⁾Sowohl in der nicht-relativistischen als in der relativistischen Quantenmechanik bzw. in der Quantenfeldtheorie.

oder äquivalent in Matrixdarstellung

$$|\psi\rangle \cong \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} \quad \text{in der Basis } \mathcal{B}_z, \quad (\text{II.22b})$$

wobei die zwei komplexen Zahlen $\alpha_{\pm} = \langle S_z^{\pm} | \psi \rangle$ die Normierungsbedingung

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = |\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 \quad (\text{II.22c})$$

erfüllen müssen.

II.3.2 Spin-Operatoren

II.3.2a z -Komponente des Spins

Der Spin-Operator in z -Richtung \hat{S}_z lässt sich aus seiner Spektraldarstellung folgern. Da seine Eigenzustände die Basisvektoren $|S_z^+\rangle$, $|S_z^-\rangle$ mit jeweiligen Eigenwerten $+\hbar/2$, $-\hbar/2$ sind, ergibt Gl. (I.65)

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} |S_z^+\rangle \langle S_z^+| - \frac{\hbar}{2} |S_z^-\rangle \langle S_z^-|. \quad (\text{II.23a})$$

Dies entspricht in der Basis \mathcal{B}_z der diagonalen Matrixdarstellung

$$\hat{S}_z \cong \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.23b})$$

II.3.2b x -Komponente des Spins

Den physikalischen Zuständen mit bestimmter Komponente des Spins entlang der x -Richtung werden Zustandsvektoren $|S_x^+\rangle$, $|S_x^-\rangle$ des Hilbert-Raums zugeordnet.

In der Basis \mathcal{B}_z lässt sich $|S_x^+\rangle$ gemäß Gl. (II.22a) in der Form

$$|S_x^+\rangle = \alpha_+ |S_z^+\rangle + \alpha_- |S_z^-\rangle \quad \text{mit} \quad \alpha_+ = \langle S_z^+ | S_x^+ \rangle, \quad \alpha_- = \langle S_z^- | S_x^+ \rangle$$

und der Normierungsbedingung $|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1$ schreiben. Dabei folgt aus dem Versuch des § II.1.2 b und dem vierten Postulat (II.9), dass der Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude $\langle S_z^+ | S_x^+ \rangle$ gleich $\frac{1}{2}$ sein soll:

$$|\langle S_z^+ | S_x^+ \rangle|^2 = |\alpha_+|^2 = \frac{1}{2}.$$

Dies gibt sofort $|\alpha_-|^2 = 1 - |\alpha_+|^2 = \frac{1}{2}$, d.h. α_+ und α_- sind komplexe Zahlen mit Betrag $1/\sqrt{2}$, so dass $|S_x^+\rangle$ der Form

$$|S_x^+\rangle = \frac{e^{i\delta_1}}{\sqrt{2}} (|S_z^+\rangle + e^{i\delta_2} |S_z^-\rangle)$$

mit reellen Zahlen δ_1 , δ_2 ist. Dabei ist $e^{i\delta_1}$ ein globaler Phasenfaktor, der keine Rolle spielt, denn Zustandsvektoren sind bis auf einen solchen Faktor definiert. Somit kann man $\delta_1 = 0$ setzen.

Dann wählt man konventionell auch $\delta_2 = 0$ — diese Wahl ist äquivalent zur Entscheidung, welche Richtung in der zur z -Richtung senkrechten Ebene die x -Richtung sein soll —, d.h.

$$|S_x^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|S_z^+\rangle + |S_z^-\rangle). \quad (\text{II.24a})$$

Der andere Zustandsvektor mit bestimmter x -Komponente des Spins, $|S_x^-\rangle$, ist normiert:

$$\langle S_x^- | S_x^- \rangle = 1,$$

und soll orthogonal zu $|S_x^+\rangle$ sein:

$$\langle S_x^- | S_x^+ \rangle = 0,$$

denn beide Zustände sind Eigenvektoren zu einem hermiteschen Operator (\hat{S}_x). Ein Ansatz, der diesen Bedingungen genügt, ist

$$|S_x^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z^+\rangle - |S_z^-\rangle). \quad (\text{II.24b})$$

Dieser Ket könnte noch durch einen Phasenfaktor $e^{i\delta}$ multipliziert werden, der aber irrelevant für die Physik ist, und somit weggelassen wird.

Anhand der Eigenzustände $|S_x^+\rangle, |S_x^-\rangle$ lässt sich die Spektraldarstellung des Spin-Operators in x -Richtung schreiben:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}|S_x^+\rangle\langle S_x^+| - \frac{\hbar}{2}|S_x^-\rangle\langle S_x^-|.$$

Um diesen Operator in der Basis \mathcal{B}_z der Eigenzustände zu \hat{S}_z zu schreiben, kann man die Ausdrücke (II.24a), (II.24b) benutzen:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z^+\rangle + |S_z^-\rangle) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle S_z^+| + \langle S_z^-|) \right] - \frac{\hbar}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z^+\rangle - |S_z^-\rangle) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\langle S_z^+| - \langle S_z^-|) \right].$$

Das Ausmultiplizieren der (äußeren) Produkte aus Kets und Bras ergibt nach Vereinfachung

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}(|S_z^+\rangle\langle S_z^-| + |S_z^-\rangle\langle S_z^+|), \quad (\text{II.25a})$$

entsprechend in der Basis \mathcal{B}_z der Matrixdarstellung

$$\hat{S}_x \cong \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.25b})$$

An dieser Darstellung sieht man sofort den schon in Gl. (II.3) bestimmten Erwartungswert von \hat{S}_x im Zustand $|S_z^+\rangle$:

$$\langle \hat{S}_x \rangle_{S_z^+} \equiv \langle S_z^+ | \hat{S}_x | S_z^+ \rangle \cong (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0,$$

wobei das dritte Postulat (II.7) benutzt wurde.

II.3.2c y -Komponente des Spins

Schließlich können wir die Zustandsvektoren $|S_y^+\rangle, |S_y^-\rangle$ entsprechend Zuständen mit bestimmter y -Komponente des Spins sowie den Operator \hat{S}_y herleiten.

Die Herangehensweise ist die gleiche wie im letzten Paragraph. Diese Zustände lassen sich auf der Basis \mathcal{B}_z zerlegen:

$$\begin{aligned} |S_y^+\rangle &= \alpha_+ |S_z^+\rangle + \alpha_- |S_z^-\rangle \quad \text{mit} \quad \alpha_+ = \langle S_z^+ | S_y^+ \rangle, \quad \alpha_- = \langle S_z^- | S_y^+ \rangle, \quad |\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1, \\ |S_y^-\rangle &= \beta_+ |S_z^+\rangle + \beta_- |S_z^-\rangle \quad \text{mit} \quad \beta_+ = \langle S_z^+ | S_y^- \rangle, \quad \beta_- = \langle S_z^- | S_y^- \rangle, \quad |\beta_+|^2 + |\beta_-|^2 = 1. \end{aligned}$$

Dabei kann man für die Komponenten α_+ und β_+ positive reelle Zahlen wählen, weil die globale Phase der Kets $|S_y^+\rangle, |S_y^-\rangle$ irrelevant ist. Die zwei Vektoren sollen senkrecht aufeinander sein, denn sie entsprechen physikalischen Zuständen, die sich ausschließen:

$$\langle S_y^- | S_y^+ \rangle = \beta_+^* \alpha_+ + \beta_-^* \alpha_- = 0.$$

Die y -Richtung ist orthogonal auf die x - und z -Richtungen, genau wie die x - und z -Richtungen senkrecht aufeinander sind. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung von \hat{S}_z oder \hat{S}_x am Zustand $|S_y^+\rangle$ (oder an $|S_y^-\rangle$) den Wert $+\hbar/2$ zu finden, gleich $\frac{1}{2}$ — wie in der Messung von \hat{S}_z am Zustand $|S_x^+\rangle$ im Versuch des § II.1.2.d. Unter Berücksichtigung des vierten Postulats (II.9) heißt das, dass die Wahrscheinlichkeitsamplituden $\langle S_z^+ | S_y^+ \rangle$ oder $\langle S_x^+ | S_y^+ \rangle$ das Betragsquadrat $\frac{1}{2}$ haben:

$$|\langle S_z^+ | S_y^+ \rangle|^2 = \alpha_+^2 = \frac{1}{2},$$

wobei die Konvention $\alpha_+ \in \mathbb{R}_+$ benutzt wurde, und, dank der Zerlegung (II.24a) von $|S_x^+\rangle$ auf der Basis \mathcal{B}_z

$$|\langle S_x^+ | S_y^+ \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_+ + \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_- \right|^2 = \frac{1}{2}|\alpha_+ + \alpha_-|^2 = \frac{1}{2}.$$

Diese Anforderungen und die Normierungsbedingung $|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1$ führen zu $\alpha_+ = 1/\sqrt{2}$ und $\alpha_- = \pm i/\sqrt{2}$, wobei konventionell $\alpha_- = i/\sqrt{2}$ gewählt wird:

$$|S_y^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z^+\rangle + i|S_z^-\rangle). \quad (\text{II.26a})$$

Daraus folgt dann für den anderen Zustandsvektor mit bestimmter y -Komponente

$$|S_y^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_z^+\rangle - i|S_z^-\rangle). \quad (\text{II.26b})$$

Der Operator \hat{S}_y lässt sich ausgehend von seiner Spektraldarstellung

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}|S_y^+\rangle\langle S_y^+| - \frac{\hbar}{2}|S_y^-\rangle\langle S_y^-|$$

herleiten. Unter Nutzung der Ausdrücke (II.26a) und (II.26b) findet man

$$\hat{S}_y = i\frac{\hbar}{2}(|S_z^-\rangle\langle S_z^+| - |S_z^+\rangle\langle S_z^-|), \quad (\text{II.27a})$$

entsprechend in der Basis \mathcal{B}_z der Matrixdarstellung

$$\hat{S}_y \cong \begin{pmatrix} 0 & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.27b})$$

Sowohl bei diesem Operator als bei den Eigenzuständen (II.26) treten komplexe (sogar rein imaginäre) Komponenten in der Basis \mathcal{B} auf: der Vektorraum der Zustände des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems ist ein komplexer Raum, in dem auch die Kets mit komplexen Komponenten physikalisch relevante Zustände darstellen.

II.3.2d Spin-Komponente entlang einer beliebigen Richtung

Sei $\vec{e}_{(\theta,\varphi)}$ der Einheitsvektor im Ortsraum in Richtung (θ, φ) , wobei θ und φ die üblichen Polar- und Azimutwinkel eines Kugelkoordinatensystems sind. Mithilfe dessen kartesischen Komponenten $(\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$ und der drei Spin-Operatoren $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ kann man einen Operator

$$\hat{S}_{(\theta,\varphi)} \equiv \vec{e}_{(\theta,\varphi)} \cdot \hat{\vec{S}} \equiv \hat{S}_x \sin\theta \cos\varphi + \hat{S}_y \sin\theta \sin\varphi + \hat{S}_z \cos\theta \quad (\text{II.28a})$$

definieren, dessen Matrixdarstellung in der Basis \mathcal{B}_z

$$\hat{S}_{(\theta,\varphi)} \cong \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & e^{-i\varphi} \sin\theta \\ e^{i\varphi} \sin\theta & -\cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.28b})$$

lautet. Die Eigenvektoren zu diesem Operator sind die Zustände mit bestimmter Spin-Komponente $+\hbar/2$ oder $-\hbar/2$ entlang der Richtung von $\vec{e}_{(\theta,\varphi)}$, und zwar

$$|S_{(\theta,\varphi)}^+\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|S_z^+\rangle + e^{i\varphi} \sin\frac{\theta}{2}|S_z^-\rangle \cong \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi} \sin\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.29a})$$

$$|S_{(\theta,\varphi)}^-\rangle = \sin\frac{\theta}{2}|S_z^+\rangle - e^{i\varphi} \cos\frac{\theta}{2}|S_z^-\rangle \cong \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ -e^{i\varphi} \cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.29b})$$

wobei noch einmal eine positive reelle Komponente entlang $|S_z^+\rangle$ gewählt wurde.

II.3.2e Aufsteige- und Absteigeoperator

Auf dem Hilbert-Raum des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems werden noch zwei Operatoren durch

$$\hat{S}_{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (\text{II.30a})$$

definiert.

Im Gegensatz zu den Spin-Operatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z oder $\hat{S}_{(\theta,\varphi)}$ sind diese Operatoren nicht hermitesch. Genauer prüft man sofort, dass

$$(\hat{S}_+)^{\dagger} = \hat{S}_-.$$

Aus den Spektraldarstellungen (II.25a), (II.27a) von \hat{S}_x und \hat{S}_y folgt

$$\hat{S}_+ = \hbar |S_z^+\rangle \langle S_z^-|, \quad \hat{S}_- = \hbar |S_z^-\rangle \langle S_z^+|. \quad (\text{II.30b})$$

Dabei handelt es sich aber nicht um die Spektraldarstellungen von \hat{S}_+ und \hat{S}_- — diese Operatoren sind nämlich nicht diagonalisierbar! In der Basis \mathcal{B}_z lautet deren Matrixdarstellung

$$\hat{S}_+ \cong \begin{pmatrix} 0 & \hbar \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- \cong \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \hbar & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.30c})$$

Der Operator \hat{S}_+ bildet den Zustand $|S_z^-\rangle$ auf $|S_z^+\rangle$ ab, d.h. er erhöht die z -Komponente des Spins um eine Einheit von \hbar , weshalb er *Aufsteigeoperator* genannt wird. Der Zustand mit maximalem Spin, $|S_z^+\rangle$, wird auf den Null-Ket $|\emptyset\rangle$ abgebildet.

Wiederum ist \hat{S}_- der *Absteigeoperator*, der den Spin-Zustand in z -Richtung um 1 (in Einheiten von \hbar) vermindert.

II.3.3 Kompatible und inkompatible Observablen

II.3.3a Pauli-Matrizen

Die verschiedenen Spin-Operatoren des vorigen Abschnitts II.3.2 lassen sich anhand der *Pauli*^(P)-*Matrizen*

$$\sigma_1 \equiv \sigma_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 \equiv \sigma_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 \equiv \sigma_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.31})$$

einfach umschreiben, indem man die letzteren als die jeweiligen Matrixdarstellungen von Operatoren $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$ in der Basis \mathcal{B}_z betrachtet. Offensichtlich gilt nämlich

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i \quad \text{für } i = x, y, z. \quad (\text{II.32})$$

Diese Matrizen bzw. die damit assoziierten Operatoren genügen einige einfachen Beziehungen, die hiernach aufgelistet werden.

- Die Pauli-Matrizen sind hermitesch, unitär (mit Determinante -1) und spurlos.

Diesen Eigenschaften bedeuten, dass die Eigenwerte einer Pauli-Matrix σ_i reell sind (Hermitizität), dass deren Betrag 1 ist (Unitarität) und deren Summe Null (Spurlosigkeit), d.h. diese Eigenwerte sind $+1$ und -1 — entsprechend nach Multiplikation mit $\hbar/2$ [Gl. (II.32)] den zwei möglichen Eigenwerten von Spin-Operatoren.

- Das Produkt zweier beliebiger Pauli-Matrizen lässt sich kurz als

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbb{1}_2 + i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{II.33})$$

^(P)W. PAULI, 1900–1958

für alle $i, j \in \{1, 2, 3\}$ schreiben, wobei $\mathbb{1}_2$ die 2×2 -Identitätsmatrix und ϵ_{ijk} das völlig antisymmetrische Levi-Civita^(a)-Symbol bezeichnet. Insbesondere erfüllt jede Pauli-Matrix $(\sigma_i)^2 = \mathbb{1}_2$, was mit der Hermitizität $\sigma_i^\dagger = \sigma_i$ die Unitarität ausdrückt.

- Aus Gl. (II.33) folgt einerseits der *Kommutator* zweier Pauli-Matrizen

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{II.34})$$

für alle $i, j \in \{1, 2, 3\}$, der die in § II.3.3 b diskutierte Kompatibilität von Spin-Operatoren bestimmt;

- und andererseits der Antikommutator

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} \equiv \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \mathbb{1}_2 \quad (\text{II.35})$$

für alle $i, j \in \{1, 2, 3\}$.

Ausgehend von den Pauli-Matrizen (II.31) und von einer Orthonormalbasis $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ des dreidimensionalen euklidischen Raums wird noch der *Pauli-Vektor*

$$\vec{\sigma} \equiv \sigma_1 \vec{e}_1 + \sigma_2 \vec{e}_2 + \sigma_3 \vec{e}_3 \quad (\text{II.36})$$

definiert, mit dessen Hilfe sich die hermitesche 2×2 -Matrix $a^1 \sigma_1 + a^2 \sigma_2 + a^3 \sigma_3$ kurz als

$$\vec{a} \cdot \vec{\sigma} \equiv a^1 \sigma_1 + a^2 \sigma_2 + a^3 \sigma_3 = \begin{pmatrix} a^1 & a^2 - ia^3 \\ a^2 + ia^3 & -a^1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

schreiben lässt, wobei $\vec{a} \equiv a^1 \vec{e}_1 + a^2 \vec{e}_2 + a^3 \vec{e}_3$. Insbesondere kann der Spin-Operator entlang einer beliebigen Richtung (II.28) durch den Pauli-Vektor ausgedrückt werden.

Bemerkungen:

- * Aus den Vertauschungsrelationen (II.34)–(II.35) folgt für alle Vektoren \vec{a}, \vec{b} die Identität

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \mathbb{1}_2 + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}. \quad (\text{II.38})$$

- * Die allgemeinste hermitesche 2×2 -Matrix kann mithilfe des Pauli-Vektors und der zweidimensionalen Identitätsmatrix als

$$H = \begin{pmatrix} a^0 + a^1 & a^2 - ia^3 \\ a^2 + ia^3 & a^0 - a^1 \end{pmatrix} = a^0 \mathbb{1}_2 + \vec{a} \cdot \vec{\sigma}$$

geschrieben werden, wobei $a^0 = 2 \text{Tr } H$ ist.

II.3.3 b Kompatibilität der Spin-Operatoren

Aus der Beziehung (II.32) und dem Kommutator (II.34) folgt sofort der Kommutator von zwei der Spin-Operatoren entlang der x -, y - oder z -Richtungen:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{S}_k \quad (\text{II.39})$$

für alle $i, j \in \{x, y, z\}$.

^(a)T. LEVI-CIVITA, 1873–1941

Daher sind die Observablen für die Spin-Komponenten entlang zwei unterschiedlicher Richtungen immer inkompatibel, so dass zwei solche Komponenten nicht simultan festgelegt werden können, wie in den Versuchen der § II.1.2 b—II.1.2 d.

Sei angenommen, dass viele Kopien des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems im Zustand $|S_z^+\rangle$, Eigenzustand zum Eigenwert $+\hbar/2$ des Operators \hat{S}_z , präpariert wurden. Die Messung der Spin-Komponente entlang der x - bzw. y -Richtung an diesem Zustand ergibt den Erwartungswert [vgl. Postulat (II.7)]

$$\langle S_z^+ | \hat{S}_x | S_z^+ \rangle = 0 \quad \text{bzw.} \quad \langle S_z^+ | \hat{S}_y | S_z^+ \rangle = 0.$$

Die durch Gl. (II.15) definierten jeweiligen Varianzen dieser Messungen sind

$$\langle (\Delta_{S_z^+} \hat{S}_x)^2 \rangle_{S_z^+} \equiv \langle (\hat{S}_x - \langle S_x \rangle_{S_z^+} \hat{1}_{\mathcal{H}})^2 \rangle_{S_z^+} = \langle S_z^+ | \hat{S}_x^2 | S_z^+ \rangle = \langle S_z^+ | \frac{\hbar^2}{4} \hat{1}_{\mathcal{H}} | S_z^+ \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$$

und auf ähnliche Weise

$$\langle (\Delta_{S_z^+} \hat{S}_y)^2 \rangle_{S_z^+} = \frac{\hbar^2}{4}.$$

Daher lautet die linke Seite der Unbestimmtheitsrelation (II.17) in diesem Fall

$$\langle (\Delta_{S_z^+} \hat{S}_x)^2 \rangle_{S_z^+} \langle (\Delta_{S_z^+} \hat{S}_y)^2 \rangle_{S_z^+} = \frac{\hbar^4}{16}.$$

Wiederum ist die rechte Seite der Unbestimmtheitsrelation durch

$$\frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle_{S_z^+} \right|^2 = \frac{1}{4} |\langle i\hbar \hat{S}_z \rangle_{S_z^+}|^2 = \frac{\hbar^2}{4} |\langle \hat{S}_z \rangle_{S_z^+}|^2$$

gegeben, wobei der Erwartungswert $\langle \hat{S}_z \rangle_{S_z^+}$ gleich $+\hbar/2$ ist, d.h.

$$\frac{1}{4} \left| \langle [\hat{S}_x, \hat{S}_y] \rangle_{S_z^+} \right|^2 = \frac{\hbar^4}{16}.$$

Somit ist die Heisenberg'sche Unbestimmtheitsrelation (II.17) erfüllt — in diesem Fall gilt sogar das Gleichheitszeichen.

II.4 Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Beschreibung der Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems. Sei \mathcal{H} der passende Hilbert-Raum, dessen normierte Vektoren die physikalischen Zustände darstellen. Mit der Zeittranslation wird ein Operator auf \mathcal{H} assoziiert, der einem Zustandsvektor des Systems zu einer gegebenen Zeit einen zweiten Zustandsvektor zuordnet, der den Zustand des Systems zu einem anderen Zeitpunkt darstellt (Abschn. II.4.1). Dieser Operator, sowie der zeitabhängige Ket, der den Zustand des Systems zu sukzessiven Zeitpunkten darstellt, genügt einer linearen Differentialgleichung, die in Abschn. II.4.2 ausgehend von den Eigenschaften des Operators hergeleitet wird.

II.4.1 Zeitentwicklungsoperator

Sei t_0 ein beliebiger Bezugszeitpunkt und t ein anderer Zeitpunkt, egal ob $t \leq t_0$ oder $t > t_0$. Zu t_0 wird der physikalische Zustand des Systems unter Betrachtung durch den Ket $|\psi(t_0)\rangle \in \mathcal{H}$ dargestellt, und zur Zeit t , durch $|\psi(t)\rangle$. Der *Zeitentwicklungsoperator* $\hat{U}(t, t_0)$ zwischen t_0 und t ist so definiert, dass er den Vektor $|\psi(t_0)\rangle$ auf den anderen Ket $|\psi(t)\rangle$ abbildet:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (\text{II.40})$$

Das heißt, $\hat{U}(t, t_0)$ ist eine Abbildung von \mathcal{H} nach \mathcal{H} .

Bemerkungen:

* Sprachlich sagt man gerne, dass sich der Zustandsvektor unter der Wirkung von $\hat{U}(t, t_0)$ „von t_0 bis t “ entwickelt, auch wenn $t < t_0$ gilt.

* Für $t = t_0$ führt Gl. (II.40) offensichtlich zur Bedingung

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}}. \quad (\text{II.41})$$

II.4.1 a Eigenschaften des Zeitentwicklungsoperators

Um die grundsätzliche Linearität der Quantenmechanik zu respektieren, soll der Zeitentwicklungsoperator für jeden Bezugszeitpunkt t_0 und jede Zeit t linear sein: für alle $\lambda \in \mathbb{C}$ und $|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle \in \mathcal{H}$ soll

$$\hat{U}(t, t_0)(|\chi_1\rangle + \lambda|\chi_2\rangle) = \hat{U}(t, t_0)|\chi_1\rangle + \lambda\hat{U}(t, t_0)|\chi_2\rangle. \quad (\text{II.42})$$

gelten. Wenn $|\chi_1\rangle$ und $|\chi_2\rangle$ die Zustandsvektoren zur Zeit t_0 für zwei mögliche Zeitentwicklungen des Systems darstellt, $|\chi_1\rangle = |\psi_1(t_0)\rangle$ und $|\chi_2\rangle = |\psi_2(t_0)\rangle$, so stellt $|\chi_1\rangle + \lambda|\chi_2\rangle \equiv |\psi_3(t_0)\rangle$ den Zustandsvektor einer dritten möglichen Geschichte dar, und die Linearität (II.42) bedeutet, dass die Beziehung $|\psi_3(t)\rangle = |\psi_1(t)\rangle + \lambda|\psi_2(t)\rangle$ zu jeder Zeit t gültig bleibt.

Um die gewünschte physikalische Bedeutung zu haben, sollte der Zeitentwicklungsoperator auch eine *Transitivitätseigenschaft* erfüllen, und zwar

$$\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0) \quad \forall t_0, t_1, t_2. \quad (\text{II.43})$$

Eine dritte Eigenschaft des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ ist dessen Unitarität. Diese folgt einfach aus der Linearität sowie aus der Definition (II.40): da $|\psi(t_0)\rangle$ und $|\psi(t)\rangle$ auf 1 normiert sind, ist $\hat{U}(t, t_0)$ ein linearer Operator, der die Norm invariant lässt, d.h. laut § I.1.3 d ein unitärer Operator:

$$\hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0)\hat{U}(t, t_0)^\dagger = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}}. \quad (\text{II.44})$$

Schließlich wird vom Zeitentwicklungsoperator gefordert, dass er stetig und sogar kontinuierlich differenzierbar bezüglich seiner zwei Argumente ist. Mathematisch sind diese Bedingungen nötig für die Herleitung der durch $\hat{U}(t, t_0)$ erfüllten Differentialgleichung in Abschn. II.4.2. Physikalisch bedeutet die Kontinuität relativ zum ersten Argument, dass der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ keine Sprünge macht.

Bemerkung: Die letztere Anforderung widerspricht offensichtlich dem Postulat (II.12) der Zustandsreduktion. Eigentlich soll das Postulat nur eine Vereinfachung des Messprozesses darstellen: in einer genaueren — aber nicht unbedingt immer explizit formulierbaren — Beschreibung des Prozesses soll sich der „Zustandsvektor“ des gekoppelten Systems bestehend aus dem gemessenen quantenmechanischen System und dem Messapparat kontinuierlich entwickeln.

II.4.1 b Infinitesimaler Zeitentwicklungsoperator

Der durch Gl. (II.40) definierte Operator verschiebt das System in der Zeit. Da der „Parameter“ $t - t_0$ solcher zeitlichen Verschiebungen kontinuierliche Werte annehmen kann — $t - t_0 \in \mathbb{R}$ —, lohnt es sich, infinitesimale Zeitentwicklungen zu betrachten, z.B. von t_0 bis $t_0 + dt$.

Wegen der angenommenen Kontinuität des Zeitentwicklungsoperators gilt

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \hat{U}(t, t_0) = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}}, \quad (\text{II.45})$$

was bedeutet, dass unmittelbar vor (falls $t \rightarrow t_0^-$) oder nach (für $t \rightarrow t_0^+$) t_0 das System in einem Zustand ist, der unendlich nah an $|\psi(t_0)\rangle$ ist.

Als nächstes kann man für den Zeitentwicklungsoperator von t_0 bis $t_0 + dt$, wobei dt infinitesimal klein sein soll, die zwei ersten Terme einer Taylor-Reihenentwicklung schreiben:

$$\hat{U}(t_0+dt, t_0) = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - i\hat{\Omega}(t_0) dt + \mathcal{O}((dt)^2), \quad (\text{II.46})$$

mit einem linearen Operator $\hat{\Omega}(t_0)$ auf \mathcal{H} . Dabei soll das Produkt aus $|dt|$ und dem Betrag jedes Matrixelements (zwischen Vektoren irgendeiner Basis) von $\hat{\Omega}(t_0)$ klein gegen 1 sein, damit der zweite Term viel kleiner als der erste ist.

Nun kann man den hermitesch konjugierten Operator

$$\hat{U}(t_0+dt, t_0)^\dagger = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} + i\hat{\Omega}(t_0)^\dagger dt + \mathcal{O}((dt)^2)$$

betrachten und dessen mit $\hat{U}(t_0+dt, t_0)$ schreiben:

$$\hat{U}(t_0+dt, t_0)^\dagger \hat{U}(t_0+dt, t_0) = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} + i(\hat{\Omega}(t_0)^\dagger - \hat{\Omega}(t_0)) dt + \mathcal{O}((dt)^2).$$

Die Anforderung $\hat{U}(t_0+dt, t_0)^\dagger \hat{U}(t_0+dt, t_0) = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$ ist erfüllt, vorausgesetzt $\hat{\Omega}(t_0)^\dagger = \hat{\Omega}(t_0)$ gilt, d.h. wenn der Operator $\hat{\Omega}(t_0)$ hermitesch ist, was im Nachhinein die Einführung des Faktors i in Gl. (II.46) begründet.

Definiert man einen neuen hermiteschen Operator über $\hat{H}(t_0) \equiv \hbar\hat{\Omega}(t_0)$, so lautet der infinitesimale Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(t_0+dt, t_0) \simeq \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_0) dt, \quad (\text{II.47})$$

wobei die Terme $\mathcal{O}((dt)^2)$ weggelassen wurden. $\hat{H}(t_0)$ heißt *Hamilton^(r)-Operator* des Systems.

Unter Betrachtung der physikalischen Dimensionen von dt und \hbar findet man, dass $\hat{H}(t_0)$ die Dimension einer Energie hat.

II.4.2 Schrödinger-Gleichung

Anhand der Eigenschaften des Zeitentwicklungsoperators und der Form (II.47) für eine infinitesimale Zeitentwicklung kann man nun eine Differentialgleichung für $\hat{U}(t, t_0)$ und dadurch für $|\psi(t)\rangle$ bestimmen.

II.4.2 a Zeitentwicklung des Zeitentwicklungsoperators

Die Transitivitätseigenschaft (II.43) mit $t_1 = t$ und $t_2 = t + dt$ lautet

$$\hat{U}(t+dt, t_0) = \hat{U}(t+dt, t) \hat{U}(t, t_0).$$

Dabei ist die Zeitentwicklung von t bis $t + dt$ infinitesimal, so dass sich der zugehörige Operator gemäß Gl. (II.47) als

$$\hat{U}(t+dt, t_0) = \left(\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) dt \right) \hat{U}(t, t_0)$$

schreiben lässt. Nach Ausmultiplizieren der Terme auf der rechten Seite und einfachen Berechnungen kommt

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

Betrachtet man nun den Limes $dt \rightarrow 0$, so ändert sich die rechte Seite nicht, während der Beitrag der linken Seite die partielle Ableitung des Zeitentwicklungsoperators nach dessen ersten Argument liefert. Nach einfacher Umschreibung ergibt sich die *Schrödinger^(s)-Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad (\text{II.48})$$

d.h. eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung.

^(r)W. R. HAMILTON, 1805–1865 ^(s)E. SCHRÖDINGER, 1887–1961

II.4.2b Zeitentwicklung von Zustandsvektoren

Man kann problemlos beide Seiten der Gl. (II.48) mit dem Zustandsvektor $|\psi(t_0)\rangle$ multiplizieren — d.h. die Operatoren auf beiden Seiten der Gleichung auf jenen Ket anwenden:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} |\psi(t_0)\rangle = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle.$$

Dabei kann man $|\psi(t_0)\rangle$ im linken Glied in die partielle Ableitung hineinziehen, weil $|\psi(t_0)\rangle$ zeitunabhängig ist. Dann tritt sowohl auf der linken als auf der rechten Seite $\hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = |\psi(t)\rangle$ auf, was zur Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.49})$$

für den Zustandsvektor führt.

Bemerkungen:

* Dabei könnte man eine totale Zeitableitung anstatt der partiellen Ableitung schreiben, denn $|\psi(t)\rangle$ hängt hier nur von einer Variablen ab. Traditionell wird aber die Notation mit einer partiellen Ableitung benutzt, vgl. auch die Bemerkung unten Gl. (II.60).

* Die Gleichung (II.49) wird auch *zeitabhängig* — weil sie die Zeitentwicklung angibt! — und *verallgemeinert* — im Vergleich zur Gleichung (III.1b) der Wellenmechanik — genannt.

II.4.2c Formale Lösung der Schrödinger-Gleichung

Im Fall eines zeitunabhängigen Hamilton-Operators \hat{H} ist die Schrödinger-Gleichung (II.48) eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Die Lösung zu dieser Gleichung, die die Anfangsbedingung (II.41) erfüllt, ist

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(t - t_0)\hat{H}\right]. \quad (\text{II.50})$$

Beweis: Taylor-Reihenentwicklung des Exponentials.

Falls $\hat{H}(t)$ explizit von der Zeit abhängt... später!

Ab jetzt ist, wenn nicht anders gesagt wird, der Hamilton-Operator automatisch zeitunabhängig.

II.4.2d Schrödinger-Gleichung in der Energiebasis

Die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ nimmt eine relativ einfache Form an, wenn $|\psi(t)\rangle$ auf der Basis der Eigenvektoren $\{|\phi_n\rangle\}$ zum Hamilton-Operator \hat{H} zerlegt.

Diese sog. *Energiebasis* und die zugehörigen (möglicherweise entarteten) Eigenwerte $\{E_n\}$ ergeben sich, indem man die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (\text{II.51})$$

löst, die oft als *stationäre Schrödinger-Gleichung* bezeichnet wird.

Sei angenommen, dass die Eigenvektoren $\{|\phi_n\rangle\}$ und Eigenwerte $\{E_n\}$ bekannt sind. Dank der Zeitunabhängigkeit von \hat{H} sind diese Eigenelemente auch zeitunabhängig. Dann kann man einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ als

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi(t) \rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n(t) \equiv \langle \phi_n | \psi(t) \rangle \quad (\text{II.52a})$$

schreiben. Insbesondere gilt zur Zeit t_0

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad c_n(t_0) \equiv \langle \phi_n | \psi(t_0) \rangle. \quad (\text{II.52b})$$

Das Einsetzen des Ansatzes (II.52a) in die Schrödinger-Gleichung (II.49) gibt

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) |\phi_n\rangle = \sum_n c_n(t) \hat{H} |\phi_n\rangle = \sum_n c_n(t) E_n |\phi_n\rangle,$$

wobei die übliche Notation $\dot{c}_n(t) \equiv dc_n(t)/dt$ eingeführt wurde. Das Skalarprodukt aus dem Bra $\langle \phi_m |$ und dieser Gleichung lautet

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n(t) \langle \phi_m | \phi_n \rangle = \sum_n c_n(t) E_n \langle \phi_m | \phi_n \rangle,$$

was dank der Orthonormalitätsbedingung $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{mn}$ für die Eigenvektoren zum hermiteschen Operator \hat{H} zu

$$i\hbar \dot{c}_m(t) = E_m c_m(t) \quad (\text{II.53})$$

für jeden Koeffizienten c_m führt. Die Lösung dieser linearen Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung $c_m(t_0)$ ist einfach

$$c_m(t) = c_m(t_0) e^{-i(t-t_0)E_m/\hbar}, \quad (\text{II.54})$$

woraus die Zeitabhängigkeit des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ folgt

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t_0) e^{-i(t-t_0)E_m/\hbar} |\phi_m\rangle. \quad (\text{II.55})$$

Dabei merkt man, dass der Betrag $|c_n(t)|$ zeitunabhängig ist:

$$|c_n(t)| = |c_n(t_0)| \quad \forall t.$$

Laut dem Postulat (II.9) bedeutet dieses Resultat, dass die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung der Observablen \hat{H} am Zustand $|\psi\rangle$ den Eigenwert E_n zu messen, nicht von der Zeit abhängt.

Schreibt man jetzt $c_m(t_0) |\phi_m\rangle = \langle \phi_m | \psi(t_0) \rangle |\phi_m\rangle = |\phi_m\rangle \langle \phi_m | \psi(t_0) \rangle$ und interpretiert man dabei das Produkt aus Ket und Bra als der Projektor auf $|\phi_m\rangle$, so lautet Gl. (II.55) noch

$$|\psi(t)\rangle = \left(\sum_m e^{-i(t-t_0)E_m/\hbar} |\phi_m\rangle \langle \phi_m| \right) |\psi(t_0)\rangle.$$

Aus dem Vergleich mit Gl. (II.40) folgt, dass der Term in Klammern genau der Zeitentwicklungsoperator sein muss:

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_m e^{-i(t-t_0)E_m/\hbar} |\phi_m\rangle \langle \phi_m|, \quad (\text{II.56})$$

was in der Tat die Spektraldarstellung der Form (II.50) ist.

Sei \hat{A} ein diagonalisierbarer Operator mit Spektraldarstellung $\hat{A} = \sum a_n |a_n\rangle \langle a_n|$ und $f(z)$ eine in $z = 0$ analytische Funktion der komplexen Variablen z . Wenn alle Eigenwerte $\{a_n\}$ im Inneren des Konvergenzkreises der Taylor-Reihenentwicklung in $z = 0$ von $f(z)$ sind, kann man einen Operator $f(\hat{A})$ definieren, dessen Spektraldarstellung $f(\hat{A}) = \sum f(a_n) |a_n\rangle \langle a_n|$ ist. Gleichung (II.56) stellt nur ein Sonderfall dieses allgemeinen Resultats dar.

II.4.3 Zeitentwicklung von Erwartungswerten

Sei \hat{A} eine Observable, die nicht explizit von der Zeit abhängt. Im Allgemeinen könnte deren Erwartungswert im Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi(t)} \equiv \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (\text{II.57a})$$

von der Zeit abhängen. Traditionell wird diese Zeitabhängigkeit mithilfe der Notation

$$\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) \equiv \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (\text{II.57b})$$

gekennzeichnet.

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung (II.49) für $|\psi(t)\rangle$ und der dazu hermitesch konjugierten Gleichung

$$-i\hbar \frac{\partial \langle \psi(t) |}{\partial t} = \langle \psi(t) | \hat{H}, \quad (\text{II.58})$$

wobei die Hermitizität von \hat{H} benutzt wurde, kann man eine Zeitentwicklungsgleichung für $\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t)$ herleiten. Die Produktregel gibt nämlich erstens

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) = \frac{d \langle \psi(t) |}{dt} \hat{A} | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \hat{A} \frac{d | \psi(t) \rangle}{dt}.$$

Dabei können die zwei Zeitableitungen ersetzt werden:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{H} \hat{A} | \psi(t) \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | \hat{A} \hat{H} | \psi(t) \rangle.$$

Somit gilt

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle. \quad (\text{II.59})$$

Wenn die Observable \hat{A} mit dem Hamilton-Operator \hat{H} kommutiert, ist die rechte Seite dieser Gleichung automatisch Null, und daher $\langle \hat{A} \rangle_{\psi}(t)$ zeitunabhängig. Anders gesagt sind die Erwartungswerte von Observablen, die mit dem Hamilton-Operator kommutieren, *Erhaltungsgrößen* des Systems.

Falls \hat{A} explizit von der Zeit abhängt, d.h. der Form $\hat{A}(t)$ ist, kommt noch ein zusätzlicher Term beim Ableiten von $\langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle$ nach der Zeit, entsprechend der Ableitung von $\hat{A}(t)$ in der Anwendung der Produktregel. Insgesamt gilt dann das *Ehrenfest^(t)-Theorem*

$$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi(t) | [\hat{A}(t), \hat{H}] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} | \psi(t) \rangle. \quad (\text{II.60})$$

Bemerkung: Auch wenn die Bezeichnung $\hat{A}(t)$ suggeriert, dass der Operator \hat{A} nur Funktion der Zeit ist, wird dessen Zeitableitung traditionell mit einer partiellen Ableitung bezeichnet, um den Unterschied mit der totalen Ableitung auf der linken Seite des Theorems zu betonen.

II.4.4 „Bilder“ in der Quantenmechanik

Aus historischen Gründen — und zwar der parallelen Entwicklung unterschiedlicher quantenmechanischer Formalismen, die sich im Nachhinein als äquivalent herausgestellt haben — kann die Zeitentwicklung eines Systems in verschiedenen sog. *Bildern* beschrieben werden.

II.4.4 a Schrödinger-Bild

Die im Abschn. II.4.2 eingeführte Beschreibung geht auf E. Schrödinger zurück und basiert auf

- zeitabhängigen Zustandsvektoren $|\psi(t)\rangle$, die der Schrödinger-Gleichung (II.49) genügen, und
- (oft) zeitunabhängigen Observablen \hat{A} — obwohl einige zeitabhängig sein können.

^(t)P. EHRENFEST, 1880–1933

Anhand dieser „nicht direkt physikalisch beobachtbaren“ Bestandteilen des *Schrödinger-Bildes* lassen sich die messbaren Erwartungswerte in einem Zustand gemäß

$$\langle \hat{A} \rangle(t) \equiv \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \tag{II.61}$$

berechnen.

II.4.4 b Heisenberg-Bild

In der als *Heisenberg-Bild* bekannten äquivalenten Beschreibung werden Zustände und Operator neu definiert: nach Angabe eines beliebigen Bezugszeitpunkt t_0 — für den man oft $t_0 = 0$ annimmt — betrachtet man

- einen zeitunabhängigen Zustandsvektor

$$|\psi\rangle_{\text{H}} \equiv |\psi(t_0)\rangle; \tag{II.62a}$$

- (meistens) zeitabhängige Observablen

$$\hat{A}_{\text{H}}(t) \equiv \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0), \tag{II.62b}$$

wobei eine mögliche explizite Zeitabhängigkeit der Schrödinger-Bild-Observablen \hat{A} erlaubt wurde.

Mit diesen Definitionen lautet der Erwartungswert von $\hat{A}_{\text{H}}(t)$ im Zustand $|\psi\rangle_{\text{H}}$

$$\langle \hat{A}(t) \rangle \equiv {}_{\text{H}}\langle \psi | \hat{A}_{\text{H}}(t) | \psi \rangle_{\text{H}} = \langle \psi(t_0) | \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A}(t) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle,$$

d.h. unter Berücksichtigung der Gl. (II.40) $\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle$, entsprechend dem gleichen Erwartungswert wie im Schrödinger-Bild:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \hat{A} \rangle(t). \tag{II.63}$$

Aus der Definition (II.62b) der Heisenberg-Bild-Observablen $\hat{A}_{\text{H}}(t)$ findet man für deren totale Ableitung nach der Zeit

$$\frac{d\hat{A}_{\text{H}}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_{\text{H}}(t), \hat{H}_{\text{H}}(t)] + \left(\frac{\partial \hat{A}(t)}{\partial t} \right)_{\text{H}}, \tag{II.64}$$

wobei $(\partial \hat{A}(t) / \partial t)_{\text{H}}$ den Operator bezeichnet, der aus der Anwendung der Transformation (II.62b) auf $\partial \hat{A}(t) / \partial t$ folgt. Diese Differentialgleichung wird *Heisenberg-Gleichung* genannt.

Beweis: kommt!

Bemerkungen:

* Die Heisenberg-Gleichung (II.64) und die Unabhängigkeit der Erwartungswerte vom Bild, in dem sie berechnet sind [Gl. (II.63)], führen sofort zum Ehrenfest-Theorem (II.60).

* Falls der Hamilton-Operator \hat{H} des Schrödinger-Bildes zeitunabhängig ist, so dass der zugehörige Zeitentwicklungsoperator durch Gl. (II.50) gegeben ist, wird die Definition (II.62b) zu

$$\hat{A}_{\text{H}}(t) \equiv e^{i(t-t_0)\hat{H}/\hbar} \hat{A}(t) e^{-i(t-t_0)\hat{H}/\hbar}. \tag{II.65}$$

Dann gilt $\hat{H}_{\text{H}}(t) = \hat{H}$, d.h. der Hamilton-Operator in Heisenberg-Bild ist eigentlich zeitunabhängig.

* In der Formulierung der klassischen Hamilton'schen Mechanik anhand von Poisson^(u)-Klammern $\{ \cdot, \cdot \}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}$ lautet die totale Zeitableitung einer Phasenraumfunktion $f(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$

$$\frac{df}{dt} = \{f, \mathcal{H}\}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} + \frac{\partial f}{\partial t},$$

wobei \mathcal{H} die Hamilton-Funktion des klassischen Systems ist. Die Ähnlichkeit dieses Ergebnisses mit dem Heisenberg-Gleichung (II.64) sollte der Leserin offensichtlich sein.

* Neben den Schrödinger- und Heisenberg-Bildern benutzt man auch oft das *Wechselwirkungsbild* (oder *Dirac-Bild*) — dafür muss die Leserin aber auf eine fortgeschrittenere Vorlesung warten!

^(u)S. POISSON, 1781–1840

Literatur zum Kapitel II

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 3.
- Feynman, *Quantenmechanik* [6] = *Quantum Mechanics* [7], Kap. 8, 11 & 20.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil V.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. IV & XVII.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 3.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 7 & 8.1–8.2.
- Nolting, *Quantenmechanik — Grundlagen* [13], Kap. 3.
- Sakurai, *Modern quantum mechanics* [14], Kap. 1.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 8 & 9.

KAPITEL III

Wellenmechanik

Dieses Kapitel befasst sich mit der quantenmechanischen Beschreibung der Zeit- und Raumentwicklung eines „Teilchens“ mit Masse m .

Dabei bezeichnet der letztere Begriff einen Körper, dessen innere Struktur während der Entwicklung nicht ändert. Somit soll es sich nicht unbedingt ein Elementarteilchen wie z.B. ein Elektron sein, sondern könnte ein Atom oder ein Molekül sein — bei mehr makroskopischen Körpern wird unwahrscheinlich, dass die innere Struktur konstant bleibt. Dazu werden die möglichen inneren Freiheitsgrade des Teilchens, wie z.B. dessen Spin, in diesem Kapitel nicht berücksichtigt

Schließlich kann das Teilchen elektrisch geladen sein und sich in einem elektrischen Feld befinden; es darf aber kein magnetisches Feld vorhanden sein.

III.1 Grundlagen der Wellenmechanik

III.1.1 Wellenfunktion in Ortsdarstellung

III.1.1 a Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Basierend auf einem Vorschlag von Louis de Broglie^(v) wird jedem Teilchen eine zugehörige *Materiewelle* zugeordnet. Konkret wird der (Bewegungs-)Zustand des Teilchens mathematisch durch eine komplexwertige Funktion

$$\psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.1a})$$

von der Zeit $t \in \mathbb{R}$ und dem Ortsvektor $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ beschrieben, dessen *Wellenfunktion* — oder genauer, aus Gründen die hiernach weiter erklärt werden, *Wellenfunktion in Ortsdarstellung*.

Wenn das Teilchen sich in einem konservativen Kraftfeld befindet, in dem seine potentielle Energie $V(t, \vec{r})$ ist, genügt es der *zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung* (oder *Wellengleichung*)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}) + V(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.1b})$$

wobei Δ den Laplace-Operator bezeichnet.

Bemerkungen:

- * $V(t, \vec{r})$ wird meistens *Potential* genannt.
- * Hiernach wird $V(t, \vec{r})$ immer reellwertig sein. Für manche physikalische Situationen werden aber Potentiale mit einem Imaginärteil benutzt.
- * Da die Schrödinger-Gleichung (III.1b) linear ist, wird jede lineare Superposition von Wellenfunktionen eines gegebenen Systems auch eine (mögliche) Wellenfunktion sein.

^(v)L. DE BROGLIE, 1892–1987

III.1.1 b Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Die physikalische Interpretation der Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ wird durch die *Bornsche*^(w) *Regel* gegeben:

$$\begin{aligned} &\text{Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit } t \text{ im infinitesimalen Volumenelement} \\ &\text{d}^3\vec{r} \text{ um den Ort } \vec{r} \text{ zu finden, ist} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

$$\varrho_\psi(t, \vec{r}) \text{ d}^3\vec{r} = |\psi(t, \vec{r})|^2 \text{ d}^3\vec{r}.$$

Anders gesagt ist $\varrho_\psi(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} zu finden.

Bemerkung: Zwei Wellenfunktionen, die sich nur um einen konstanten Phasenfaktor unterscheiden — wie $\psi(t, \vec{r})$ und $e^{i\delta}\psi(t, \vec{r})$ mit $\delta \in \mathbb{R}$ —, beschreiben den gleichen physikalischen Zustand des Teilchens: beide erfüllen gleichzeitig die Schrödinger-Gleichung (III.1b) und führen zur gleichen Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(t, \vec{r})|^2$.

Aus der Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation folgt, dass das Betragsquadrat der Wellenfunktion die Gleichung

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(t, \vec{r})|^2 \text{ d}^3\vec{r} = 1 \quad (\text{III.3})$$

erfüllen sollte, entsprechend der Normierung einer Wahrscheinlichkeitsdichte. Somit muss die Funktion $\psi(t, \vec{r})$ für jeden $t \in \mathbb{R}$ *quadratintegabel* bezüglich \vec{r} sein: $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Dazu soll die Norm $\|\psi\|_{L^2}$ laut Gl. (III.3) gleich 1 sein: wenn diese Norm endlich und ungleich Null ist, wird ψ als *normierbar* bezeichnet, denn sie kann einfach reskaliert werden, um die Normierungsbedingung zu erfüllen.

Dagegen können nicht-normierbare Funktionen wie $\psi(t, \vec{r}) = 0$ oder solche mit $\|\psi\|_{L^2} = \infty$ den physikalischen Zustand eines Teilchens nicht darstellen, auch wenn sie der Schrödinger-Gleichung genügen.

Bemerkungen:

* Wegen der Normierungsbedingung (III.3) muss eine „gültige“ Wellenfunktion schnell genug im Unendlichen abnehmen. Aus $\text{d}^3\vec{r} = r^2 \text{ dr d}^2\Omega$ mit $r \equiv |\vec{r}|$ und dem Raumwinkelement $\text{d}^2\Omega$ folgt die notwendige Bedingung

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} |\vec{r}|^3 |\psi(t, \vec{r})|^2 = 0. \quad (\text{III.4})$$

* Die Bornsche Regel (III.2) oder äquivalent die Normierungsbedingung (III.3) zeigen, dass die Wellenfunktion in Ortsdarstellung $\psi(t, \vec{r})$ die physikalische Dimension $[\psi] = \text{L}^{-3/2}$ hat.

* $|\psi(t, \vec{r})|^2$ wird auch (etwas ungenau) *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* genannt.

III.1.1 c Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Mithilfe der Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ kann man neben der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho_\psi(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2 \quad (\text{III.5a})$$

kann man noch eine *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j}_\psi(t, \vec{r}) \equiv \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \quad (\text{III.5b})$$

definieren, wobei Im den Imaginärteil bezeichnet.

^(w)M. BORN, 1882–1970

Dann genügen ϱ_ψ und \vec{j}_ψ einer *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \varrho_\psi(t, \vec{r})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) = 0. \quad (\text{III.6})$$

Diese partielle Differentialgleichung drückt lokal die Erhaltung der gesamten Wahrscheinlichkeit, d.h. deren Normierung auf 1, aus.

Aus Gl. (III.6) folgt nämlich nach Integration über $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \varrho_\psi(t, \vec{r})}{\partial t} d^3\vec{r} = - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung kann man Ableitung nach der Zeit und Integration über \vec{r} austauschen. Dann kann das Integral auf der rechten mit dem Gaußschen Integralsatz transformiert werden:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \varrho_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \right) = - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = - \int_{\partial\mathbb{R}^3} \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) \cdot d^2\vec{S},$$

wobei $\partial\mathbb{R}^3$ etwas salopp den „Rand“ von \mathbb{R}^3 bezeichnet. Um die Normierbarkeit von $\psi(t, \vec{r})$ zu gewährleisten, soll die Wellenfunktion der Bedingung (III.4) genügen. Diese führt dazu, dass $\psi(t, \vec{r})^*$ und $\vec{\nabla}\psi(t, \vec{r})$ schnell genug im Limes $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ abnehmen, damit das Oberflächenintegral von $\vec{j}(t, \vec{r})$ Null ist. Somit gilt

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \varrho_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \right) = 0,$$

d.h. das Integral von $\varrho_\psi(t, \vec{r})$ über \mathbb{R}^3 ist zeitunabhängig — laut Gl. (III.3) bleibt es immer gleich 1.

Herleitung der Gl. (III.6):

Die Produktregel ergibt zuerst

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial t} \psi(t, \vec{r}),$$

wobei die Zeitableitungen unter Nutzung der komplex konjugierten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung⁽¹⁵⁾

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

und der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) selber ersetzt werden können:

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

d.h. nach Vereinfachung

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(t, \vec{r})^* \Delta \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \Delta \psi(t, \vec{r})^* \right]. \quad (\text{III.7})$$

Dabei kann man erkennen, dass sich der Term zwischen eckigen Klammern in der Form

$$\psi(t, \vec{r})^* \Delta \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \Delta \psi(t, \vec{r})^* = \vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right]$$

umschreiben lässt. Dabei ist der zweite Term in den eckigen Klammern komplex konjugiert zum ersten, so dass deren Differenz gleich zweimal dem mit i multiplizierten Imaginärteil des ersten ist:

$$\vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right] = 2i \vec{\nabla} \cdot \left(\text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \right).$$

⁽¹⁵⁾Hier spielt die Reellwertigkeit des Potentials eine wichtige Rolle!

Nach Einsetzen in Gl. (III.7) ergibt sich schließlich

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar}{m} \vec{\nabla} \cdot \left(\text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \right), \quad (\text{III.8})$$

entsprechend der gesuchten Kontinuitätsgleichung (III.6). \square

III.1.2 Operatoren

Bei gegebener Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ kann man mithilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(t, \vec{r})|^2$ Erwartungswerte von Funktionen des Ortsvektors (§ III.1.2 a) oder des Gradienten nach diesem Ortsvektor (§ III.1.2 b) definieren.

III.1.2 a Ortsoperator

Wenn $|\psi(t, \vec{r})|^2$ eine (auf 1 normierte) Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Raum \mathbb{R}^3 der Ortsvektoren, lassen sich einfach Erwartungswerte für diese Dichte definieren.

Beispielsweise wird der Erwartungswert des Ortsvektors

$$\langle \vec{r} \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{r} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{III.9})$$

die mittlere Position des Teilchens zur Zeit t sein, die sich prinzipiell aus Messungen an vielen gleich präparierten Kopien des Systems bestimmen lässt. Wenn man sich nur für die x -Komponente des Ortsvektors interessiert, ist deren Erwartungswert durch

$$\langle x \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} x |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* x \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{III.10})$$

gegeben.

Für eine allgemeine Funktion f des Ortsvektors, die vielleicht nur einige dessen Komponenten involvieren kann, lautet der Erwartungswert

$$\langle f(\vec{r}) \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{III.11})$$

Insbesondere kann man neben $\langle x \rangle$ auch den Erwartungswert $\langle x^2 \rangle$ definieren, und damit noch die Varianz von x

$$(\Delta x)^2 \equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (\text{III.12})$$

Dann stellt $\Delta x \geq 0$ ein Maß für die Streuung der Werte von x um den Erwartungswert $\langle x \rangle$ dar.

Bemerkung: Auch wenn die Wellenfunktion ψ per Annahme normierbar ist, d.h. $|\psi|^2$ ist integrierbar, kann das Integral, das einen bestimmten Erwartungswert angibt, nicht definiert sein.

Die zweiten, etwa längeren Ausdrücke der jeweiligen Integranden in Gl. (III.9)–(III.11) wurden eingeführt, damit die Integranden eine ähnliche Form {Zustand – Funktion – Zustand} annehmen, wie die Erwartungswerte (II.8) von Observablen im Bra-Ket-Formalismus. Dementsprechend stellt das Produkt $f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r})$ eigentlich die Wirkung des Operators $f(\hat{\vec{r}})$ auf die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ dar, was hiernach mit der Schreibweise

$$f(\hat{\vec{r}}) \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.13})$$

bezeichnet wird. Diese Korrespondenz wird in Abschn. III.2 unten weiter diskutiert.

In Analogie zu den hier eingeführten Integralen werden im nächsten Paragraphen weitere Integrale definiert, die Ableitungen von $\psi(t, \vec{r})$ nach der Ortsvariablen beinhalten, und sich auch als Erwartungswerte interpretieren lassen.

III.1.2b Impulsoperator

Neben den Integralen des Typs (III.11) wollen wir jetzt auch Integrale der Form

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(\vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}$$

betrachten, wobei die Funktion f des Gradienten auf die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ operiert. Als erstes Beispiel untersuchen wir den Fall $f(\vec{\nabla}) = -i\hbar\vec{\nabla}$, d.h. das Integral

$$-i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{III.14})$$

Genauer werden wir unten anhand der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) zeigen, dass dieses Integral die Gleichung

$$-i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = m \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = m \frac{d\langle \vec{r} \rangle(t)}{dt} \quad (\text{III.15})$$

erfüllt. Dies deutet darauf hin, das Integral (III.14) als Erwartungswert $\langle \hat{p} \rangle$ eines *Impulsoperators* \hat{p} zu interpretieren, wobei die Wirkung des letzteren auf eine Wellenfunktion durch

$$\hat{p} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

gegeben ist.

Herleitung der Gl. (III.15):

Laut Gl. (III.7) und der darauffolgenden nicht-nummerierten Gleichung führt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot [\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^*]. \quad (\text{III.17})$$

Die Divergenz auf der rechten Seite kann als

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial z} \right] - \text{k.k.}$$

geschrieben werden, wobei k.k. für „komplex konjugiert“ steht. Alle Terme können gleich behandelt werden, so dass wir nur den ersten (und den dazu komplex konjugierten) betrachten:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]. \quad (\text{III.18})$$

Multipliziert man diesen Term mit x und integriert man über x , so gibt eine partielle Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \left[x \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx.$$

Dabei wird der integrierte Term wegen des notwendigen Verhaltens (III.4) der Wellenfunktion im Unendlichen Null sein, und es bleibt nur

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx \quad (\text{III.19})$$

übrig. Ähnlich gilt für den zu (III.18) komplex konjugierten Term

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} \right] dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} dx.$$

Durch eine neue partielle Integration wird das Integral auf der rechten Seite weiter transformiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} dx = \left[\psi(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r})^* \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx$$

d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx \quad (\text{III.20})$$

Zusammen liefern Gl. (III.19) und (III.20)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} - \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} \psi(t, \vec{r}) \right] dx = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx. \quad (\text{III.21})$$

Beide Seiten dieser Gleichung können noch über y und z integriert werden.

Jetzt kann man auch den Term (III.18) mit y (or z) multiplizieren und über x integrieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} y \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \left[y \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0, \quad (\text{III.22})$$

wieder dank dem Verhalten von ψ im Unendlichen.

Multipliziert man nun Gl. (III.21) und (III.22) mit \vec{e}_x und die ähnlichen Ergebnisse mit den Ableitungen nach y und z mit jeweils \vec{e}_y und \vec{e}_z , so findet man

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right] d^3 \vec{r} = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}.$$

Dabei kann die Divergenz im Integranden auf der linken Seite mithilfe der Gl. (III.17) umschreiben, was zu

$$\int \vec{r} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3 \vec{r} = -\frac{i\hbar}{m} \int \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}$$

führt. Nach Austauschen der Zeitableitung und Integration über Ort ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition (III.9) die versprochene Gl. (III.15). \square

Allgemeiner lautet die Wirkung einer (beinahe beliebigen⁽¹⁶⁾) Funktion f des Ortsoperators auf eine Wellenfunktion in Ortsdarstellung

$$f(\hat{p}) \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow f(-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.23a})$$

entsprechend für den Erwartungswert zur Zeit t

$$\langle f(\hat{p}) \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (\text{III.23b})$$

ähnlich der Gl. (III.11). Zum Beispiel gilt die Ortsdarstellung

$$\hat{p}^2 \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -\hbar^2 \Delta \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.24})$$

wobei man erkennt, dass der Term mit dem Laplace-Operator in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) die Wirkung auf $\psi(t, \vec{r})$ von $\hat{p}^2/2m$ darstellt.

III.1.2c Fundamentaler Kommutator

Die Ortsdarstellungen (III.13) mit $f(\hat{r}) = \hat{x}$ und (III.23a) mit $f(\hat{p}) = \hat{p}_x$ lauten

$$\hat{x} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow x \psi(t, \vec{r}) \quad \text{und} \quad \hat{p}_x \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x}.$$

Ausgehend davon folgert man

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar x \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x}$$

und

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [x \psi(t, \vec{r})] = -i\hbar x \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} - i\hbar \psi(t, \vec{r}),$$

⁽¹⁶⁾ f sollte sich als Reihe von sukzessiven Potenzen deren Argument entwickeln lassen, um dem Ausdruck $f(-i\hbar \vec{\nabla})$ Sinn zu geben. Beispielsweise kann f ein Polynom oder die Exponentialfunktion sein.

und daher für den Kommutator von \hat{x} mit \hat{p}_x

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow i\hbar\psi(t, \vec{r}). \quad (\text{III.25})$$

Diese Ortsdarstellung deutet darauf hin, dass die allgemeine Vertauschungsrelation der beiden Observablen durch den *fundamentalen Kommutator*

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{1}_{\mathcal{H}}. \quad (\text{III.26})$$

gegeben ist. Ähnliche Beziehungen gelten für die Komponenten von $\hat{\vec{r}}$ und $\hat{\vec{p}}$ entlang der y - und z -Richtungen, und man prüft einfach die allgemeinere Relation

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}\hat{1}_{\mathcal{H}} \quad \text{für } i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{III.27})$$

Bemerkungen:

* Der Kommutator (III.26) wurde hier heuristisch gefunden. Stattdessen konnte man ihn postulieren, und dann untersuchen, wie die Ortsdarstellung des darin auftretenden Operator \hat{p}_x aussieht. Auf diese Weise werden wir in § V.2.1 a den Generator von Raumverschiebungen in x -Richtung einführen und finden, dass er genau der Vertauschungsrelation (III.26) genügt.

* Weitere Folgerungen des fundamentalen Kommutators werden im § III.2.4 b unten diskutiert.

III.1.3 Stationäre Schrödinger-Gleichung

Wenn das Potential V nicht von der Zeit abhängt, was hiernach immer der Fall sein wird, lohnt es sich, die sog. *stationäre Schrödinger-Gleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_E(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r}) \quad (\text{III.28})$$

ins Betracht zu ziehen und deren Lösungen — d.h. Paare aus einer reellen⁽¹⁷⁾ Zahl E und einer Funktion ψ_E , die Gl. (III.28) erfüllen — zu bestimmen.

Dann ist nämlich

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_E(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{III.29})$$

eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für das Potential $V(\vec{r})$.

Die Zeitableitung der Wellenfunktion (III.29) lautet nämlich

$$\frac{\partial\psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\psi(t, \vec{r}),$$

so dass die Multiplikation der Gl. (III.28) durch den Faktor $e^{-iEt/\hbar}$ genau die Schrödinger-Gleichung (III.1b) ergibt. \square

Laut den Gl. (III.13) mit $f(\vec{r}) = V(\vec{r})$ und (III.24) ist der Term auf der linken Seite der Gl. (III.28) die Ortsdarstellung von $\hat{H}\psi_E(r)$ mit dem Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{\vec{p}}^2/2m + V(\vec{r})$. Daher stellt die stationäre Schrödinger-Gleichung (III.28) das Eigenwertproblem für den Hamilton-Operator dar, wie in § II.4.2 d schon diskutiert wurde. Daraus folgt eine Orthogonalitätsrelation für die *Energieeigenfunktionen* $\{\psi_E\}$, die im Abschn. III.2.5 unten gegeben wird.

Wiederum bilden die möglichen Werte von E das *Energiespektrum* des Problems unter Betrachtung. Dabei können verschiedene Situationen auftreten, die wir jetzt detaillierter diskutieren.

⁽¹⁷⁾Wenn das Potential $V(\vec{r})$ reellwertig ist.

Energiespektrum

Um für die Physik akzeptabel zu sein, müssen die Eigenfunktionen der stationären Schrödinger-Gleichung (III.28) gewisse Bedingungen erfüllen, z.B. im Limes $|\vec{r}| \rightarrow \infty$. Wie wir in späteren Kapiteln an Beispielen sehen werden, führt das zu Einschränkungen der möglichen Werte von E .

Allgemein teilt sich das Energiespektrum, d.h. die Menge der Energieeigenwerte $\{E\}$, in zwei verschiedene Untermengen, und zwar in einen diskreten und einen kontinuierlichen Anteil, wobei die zugehörigen Eigenfunktionen unterschiedliche Eigenschaften haben.

- Der diskrete Anteil des Spektrums besteht aus endlich oder abzählbar vielen Energieeigenwerten $\{E_n\}$. Die zugehörigen Eigenfunktionen ψ_{E_n} sind quadratintegabel, d.h. normierbar. Daher nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{E_n}(\vec{r})|^2$ signifikante Werte nur in abgegrenzten Bereichen von \mathbb{R}^3 an, so dass die Wellenfunktion einen räumlich lokalisierten Zustand darstellt. Deshalb werden die diskreten Eigenzustände als *gebundene Zustände* oder *Bindungszustände* bezeichnet.
- Daneben kann das Energiespektrum ganze Intervalle von \mathbb{R} enthalten, entsprechend dessen kontinuierlichen Anteil — der nicht unbedingt zusammenhängen ist, vgl. die Bandstruktur in Abschn. IV.3. Die Eigenfunktionen ψ_E mit einer Energie E in diesem kontinuierlichen Anteil des Spektrums sind im Allgemeinen nicht normierbar, $\|\psi_E\|_{L^2} = \infty$, und die zugehörige Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j}_ψ verschwindet nicht im Unendlichen: solche Eigenfunktionen beschreiben Teilchen, die auf das Potential einfallen oder weg davon auslaufen, und werden daher *Streuzustände* genannt.

Um diese Zustände mathematisch präziser zu beschreiben, sollte man zuerst mit einem endlichen Raumvolumen \mathcal{V} arbeiten und die stationäre Schrödinger-Gleichung in \mathcal{V} (mit gewissen Randbedingungen) zu lösen. Dann findet man nur „diskrete Energieeigenwerte“, mit normierbaren Eigenfunktionen. Wenn man das Volumen \mathcal{V} wachsen lässt, kommen einige dieser Eigenwerte immer näher aneinander: der Abstand zwischen einem Eigenwert und dem nächsten verschwindet im Limes $\mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}^3$, d.h. die Eigenwerte bilden ein Kontinuum, und gleichzeitig divergiert die L^2 -Norm der zugehörigen Eigenfunktionen.

Bemerkung: Einige Potentiale führen zu einem rein diskreten Energiespektrum — z.B. das unendliche Kastenpotential (Abschn. IV.2, VI.1.2) oder der harmonische Oszillator (Abschn. IV.4, VI.3) —, andere zu einem teils diskreten und teils kontinuierlichen Spektrum, wie das endliche Kastenpotential (Abschn. IV.1, VI.1) oder das (anziehende) Coulomb-Potential (Abschn. VI.2.2). Schließlich ist ein rein kontinuierliches Energiespektrum auch möglich, z.B. für freie Teilchen (Abschn. III.3) oder im Fall eines abstoßenden Potentials.

III.2 Zusammenhang mit dem allgemeinen Formalismus

In diesem Abschnitt wird argumentiert, dass die im Abschn. (III.1) eingeführte Wellenmechanik ein Sonderfall des Formalismus des Kap. II ist. Insbesondere soll die Bedeutung der mit \rightsquigarrow bezeichneten Korrespondenz klarer werden.

Somit ist das Ziel dieses Abschnitts, die Bewegung eines Teilchens anhand des Hilbert-Raum-Formalismus zu beschreiben. Da die Position im dreidimensionalen Raum \mathcal{E}_3 nach Einführung eines euklidischen Koordinatensystems einen beliebigen Wert $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ annehmen kann, sollte der Hilbert-Raum \mathcal{H} der Zustände des Teilchens unendlichdimensional sein.

III.2.1 Ortsoperator

Da die Position \vec{r} des Teilchens prinzipiell messbar ist, soll auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H} dessen Zustände eine zugehörige Observable vorhanden sein, und zwar der *Ortsoperator* \hat{r} . Wiederum werden mit den kartesischen Komponenten (x, y, z) Observablen $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ assoziiert.

Seien $\{|\vec{r}'\rangle\}$ die Eigenvektoren von \hat{r} , definiert durch die Eigenwertgleichung

$$\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'|\vec{r}'\rangle \quad \text{für } \vec{r}' \in \mathbb{R}^3. \quad (\text{III.30})$$

Da \vec{r}' Werte in einer kontinuierlichen Menge annimmt, existieren überabzählbar viele Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$.

Um weiterzugehen, muss man annehmen, dass die Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ eine vollständige Familie bilden, so dass jeder Zustandsvektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ als Linearkombination der $\{|\vec{r}'\rangle\}$ geschrieben werden kann. Das heißt, dass die Vollständigkeitsrelation

$$\hat{1}_{\mathcal{H}} = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| d^3\vec{r}' \quad (\text{III.31})$$

gelten soll, wobei die diskrete Summe der Gl. (I.59) durch ein Integral ersetzt wird.

Aus dieser Vollständigkeitsrelation folgt, dass die physikalische Dimension eines Eigenkets des Ortsoperators $[|\vec{r}'\rangle] = L^{-3/2}$ ist, damit der Identitätsoperator dimensionslos ist.

Demzufolge darf die gewünschte Orthogonalität zweier Eigenkets $|\vec{r}'\rangle, |\vec{r}''\rangle$ des Ortsoperators nicht der Form $\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \delta_{\vec{r}'', \vec{r}'}$ sein: die linke Seite dieser zwar plausiblen „Gleichung“ hat die physikalische Dimension L^{-3} , während die rechte Seite eine dimensionslose Zahl ist. Hier lautet die Orthogonalitätsbedingung

$$\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}') \quad \text{für } \vec{r}', \vec{r}'' \in \mathbb{R}^3 \quad (\text{III.32})$$

mit der dreidimensionalen Dirac-Distribution $\delta^{(3)}$. Man prüft sofort, dass diese Beziehung vereinbar mit der Vollständigkeitsrelation (III.31) ist, wenn man die letztere auf $\langle \vec{r}'' |$ anwendet.

Die Relation (III.32) zeigt auch, dass der Eigenvektor $|\vec{r}'\rangle$ nicht auf 1 normierbar ist. Daher sind die $\{|\vec{r}'\rangle\}$ streng genommen nicht Vektoren von \mathcal{H} , sondern von einer Erweiterung davon. Dies bedeutet, dass jeder Vektor $|\vec{r}'\rangle$ *keinen* physikalisch realisierbaren Zustand beschreibt.

Aus diesem Grund werden die Vektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ — und ähnliche Vektoren, wie die im § III.3.1 b diskutierten Eigenvektoren des Impulsoperators — manchmal *uneigentliche Zustandsvektoren* genannt.⁽¹⁸⁾

III.2.2 Wellenfunktion in Ortsdarstellung

Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation (III.31) lässt sich ein beliebiger Zustandsvektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ in der Form

$$|\psi\rangle = \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| d^3\vec{r}' \right) |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle d^3\vec{r}'$$

schreiben. In Analogie mit dem Postulat (II.9) sollte dann $|\langle \vec{r}' | \psi \rangle|^2 d^3\vec{r}'$ die Wahrscheinlichkeit sein, in einer Messung der Position am Zustand $|\psi\rangle$ einen Wert im Volumenelement $d^3\vec{r}'$ um den Punkt \vec{r}' zu finden. Definiert man die *Wellenfunktion in Ortsdarstellung* als

$$\psi(\vec{r}') \equiv \langle \vec{r}' | \psi \rangle \quad (\text{III.33a})$$

so lautet diese Zerlegung noch

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}') |\vec{r}'\rangle d^3\vec{r}' \quad (\text{III.33b})$$

⁽¹⁸⁾Vgl. z.B. Pade, *Quantenmechanik zu Fuß*, Band 1 [16] Kap. 12.1.

und die probabilistische Interpretation (III.2) des Betragsquadrats der Wellenfunktion folgt natürlich aus den Grundpostulaten — die aber noch etwa verallgemeinert werden, um Observablen mit einem kontinuierlichen Spektrum zu berücksichtigen.

Bemerkung: Damit die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion in Ortsdarstellung gilt, soll $|\psi(\vec{r}')|^2$ integrierbar sein. Daher ist eine Linearkombination (III.33b) der Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ nur dann ein physikalisch akzeptablen Zustandsvektor, wenn die „Koeffizienten“ $\psi(\vec{r}')$ der Bedingung $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ genügen. Dazu darf ψ nicht identisch Null sein.

Insbesondere definiert die Wahl $\psi(\vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}_0)$ mit $\vec{r}_0 \in \mathbb{R}^3$, die zu $|\psi\rangle = |\vec{r}_0\rangle$ führt, keinen gültigen Zustandsvektor, wie schon oben angemerkt wurde, denn $\delta^{(3)} \notin L^2(\mathbb{R}^3)$.

III.2.3 Skalarprodukt und Matrixelemente

Seien $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ zwei Zustandsvektoren des Hilbert-Raums \mathcal{H} . Unter Nutzung der Vollständigkeitsrelation (III.31) lautet deren Skalarprodukt

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\int_{\mathbb{R}^3}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|d^3\vec{r}'|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\langle\psi_2|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle d^3\vec{r}'.$$

Indem das Matrixelement $\langle\psi_2|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle$ nun als Produkt zweier Skalarprodukte interpretiert wird, die sich laut der Definition (III.33a) durch jeweilige Wellenfunktionen in Ortsdarstellung ausdrücken lassen, gilt

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}')^*\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.34})$$

Dieses Integral wird *Überlappungsintegral* genannt.

Bemerkung: Dass das Integral auf der rechten Seite von Gl. (III.34) ein hermitesches Skalarprodukt auf dem Hilbert-Raum $L^2(\mathbb{R}^3)$ der quadratintegrierbaren Funktionen auf \mathbb{R}^3 definiert, ist sofort bewiesen.

Sei nun \hat{A} ein Operator auf \mathcal{H} . Um dessen Matrixelement $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle$ zu bestimmen, kann man die Vollständigkeitsrelation (III.31) zweimal benutzen:

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\langle\psi_2|\vec{r}''\rangle\langle\vec{r}''|\hat{A}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'.$$

Unter Einführung der Wellenfunktionen in Ortsdarstellung (III.33b) lautet dies noch

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}'')^*\langle\vec{r}''|\hat{A}|\vec{r}'\rangle\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.35})$$

Insbesondere gilt im Fall $\hat{A} = \hat{r}$ dank der Eigenwertgleichung (III.30) $\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'|\vec{r}'\rangle$ und daher

$$\langle\vec{r}''|\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'\langle\vec{r}''|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'\delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}'), \quad (\text{III.36})$$

wobei die zweite Gleichung aus der Orthogonalitätsbedingung (III.32) folgt. Daher lautet Gl. (III.35)

$$\langle\psi_2|\hat{r}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}'')^*\psi_1(\vec{r}')\vec{r}'\delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}')d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'.$$

d.h. nach Integration über \vec{r}''

$$\langle\psi_2|\hat{r}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\vec{r}'\psi_2(\vec{r}')^*\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.37})$$

Im Fall $|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle = |\psi\rangle$ findet man für den Erwartungswert des Ortsoperators im Zustand $|\psi\rangle$ genau den Ausdruck (III.9), der im Rahmen der Wellenmechanik gefunden wurde.

Allgemeiner gilt für den Operator $\hat{A} = f(\hat{\vec{r}})$ mit einer Funktion f

$$\langle \vec{r}'' | f(\hat{\vec{r}}) | \vec{r}' \rangle = f(\vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}') \quad (\text{III.38})$$

bzw.

$$\langle \psi_2 | f(\hat{\vec{r}}) | \psi_1 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') \psi_2(\vec{r}')^* \psi_1(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (\text{III.39})$$

was die Gl. (III.11) verallgemeinert.

III.2.4 Impulsoperator

Die Erfahrung aus der klassischen Mechanik deutet auf die Existenz eines hermiteschen *Impulsoperators* $\hat{\vec{p}}$ mit Eigenwerten $\vec{p} \in \mathbb{R}^3$ hin. In § III.1.2 b wurde anhand heuristischer Argumente diskutiert, wie der Operator $-i\hbar\vec{\nabla}$ diese Rolle im Rahmen der Ortsdarstellung spielen kann:

$$\hat{\vec{p}} \rightsquigarrow -i\hbar\vec{\nabla}. \quad (\text{III.40})$$

Dabei ist $\vec{\nabla}$ ein Differentialoperator, der angewandt auf eine Funktion $f(\vec{r})$ des Ortsvektors den Operator $\vec{\nabla}f(\vec{r})$ liefert, entsprechend dem Gradienten $\vec{\nabla}f$ „ausgewertet“ in \vec{r} .

III.2.4 a Eigenwerte und Eigenvektoren

Die Eigenvektoren $\{|\vec{p}'\rangle\}$ von $\hat{\vec{p}}$, definiert durch die Eigenwertgleichung

$$\hat{\vec{p}}|\vec{p}'\rangle = \vec{p}'|\vec{p}'\rangle \quad \text{für } \vec{p}' \in \mathbb{R}^3, \quad (\text{III.41})$$

genügen ähnlichen Eigenschaften wie die Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ von $\hat{\vec{r}}$.

Somit erfüllen sie die Orthogonalitätsbedingung

$$\langle \vec{p}'' | \vec{p}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{p}'' - \vec{p}') \quad \text{für } \vec{p}', \vec{p}'' \in \mathbb{R}^3 \quad (\text{III.42})$$

so dass jeder $|\vec{p}'\rangle$ eigentlich nicht normiert ist — d.h. es existiert keinen physikalischen Zustand mit einem genau bekannten Impuls.

Dazu gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{p}'\rangle \langle \vec{p}'| d^3\vec{p}'. \quad (\text{III.43})$$

Aus diesen Beziehungen folgert man, dass ein Eigenvektor des Impulsoperators die physikalische Dimension $[|\vec{p}'\rangle] = (\text{M L T}^{-1})^{-3/2}$ hat.

III.2.4 b Fundamentaler Kommutator

Eine wichtige Eigenschaft des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ ist, dass dessen Komponenten $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ mit den jeweiligen Komponenten $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ nicht kommutieren:

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \quad \text{für } i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{III.44})$$

Daraus folgt, dass z.B. \hat{x} und \hat{p}_x nicht gleichzeitig diagonalisierbar sind, und dass deren Varianzen der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation (II.17) genügen, vgl. § III.3.3 b unten.

Ausgehend von $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$ kann man auch die folgenden Vertauschungsrelationen zeigen:

$$[\hat{x}^n, \hat{p}_x] = i\hbar n \hat{x}^{n-1} \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{p}_x, \hat{x}^n] = -i\hbar n \hat{x}^{n-1} \quad \text{für } n \in \mathbb{N} \quad (\text{III.45a})$$

und

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^n] = i\hbar n \hat{p}_x^{n-1} \quad \text{für } n \in \mathbb{N}, \quad (\text{III.45b})$$

wobei konventionell $\hat{x}^0 = (\hat{p}_x)^0 = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$.

Da sich jede stetige Funktion f einer reellen Variablen — zumindest auf einem kompakten Intervall von \mathbb{R} — beliebig genau durch ein Polynom approximieren lässt, folgert man aus den Beziehungen (III.45) die Relationen

$$[\hat{p}_x, f(\hat{x})] = -i\hbar \frac{\partial f(\hat{x})}{\partial x} \quad (\text{III.46a})$$

und

$$[\hat{x}, f(\hat{p}_x)] = i\hbar \frac{\partial f(\hat{p}_x)}{\partial p_x}. \quad (\text{III.46b})$$

III.2.5 Hamilton-Operator

In Abschn. II.4 wurde der hermitesche Hamilton-Operator \hat{H} eingeführt, der über die (verallgemeinerte) Schrödinger-Gleichung (II.49) die Zeitentwicklung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ bestimmt.

Für ein Teilchen mit Masse m in einem Potential $V(\vec{r})$ lautet der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}), \quad (\text{III.47})$$

ähnlich der Form der klassischen Hamilton-Funktion.

Bemerkung: Damit \hat{H} hermitesch ist, muss das Potential V reellwertig sein.

In Ortsdarstellung führen die Korrespondenzen (III.13) und (III.24) zu

$$\hat{H}\psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.48})$$

entsprechend dem Term in der zeitabhängigen Schrödinger-Wellengleichung (III.1b).

Laut den allgemeinen Ergebnisse (I.61) über hermitesche Operatoren sind die Eigenwerte E des Hamilton-Operators \hat{H} reell, und die Eigenzustände $|\psi_E\rangle$ bilden einen vollständigen Satz von orthogonalen Vektoren von \mathcal{H} . Insbesondere sind die Eigenkets $|\psi_{E'}\rangle$ zu verschiedenen Eigenwerten $E \neq E'$ orthogonal zueinander. Unter Nutzung der Gl. (III.34) lautet dies

$$\langle \psi_{E'} | \psi_E \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{E'}(\vec{r}')^* \psi_E(\vec{r}') d^3\vec{r}' = 0 \quad \text{für } E \neq E'. \quad (\text{III.49})$$

Dabei lässt sich die zweite Gleichung auch ausgehend von der stationären Schrödinger-Gleichung beweisen.

III.3 Freie Schrödinger-Gleichung

In Abwesenheit eines Potentials $V(\vec{r})$, d.h. für ein freies Teilchen mit Masse m , wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (III.1b) zu

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}). \quad (\text{III.50})$$

Zur Lösung dieser Gleichung kann man die in Abschn. III.1.3 diskutierte Idee benutzen und erstens die damit assoziierte stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}) \quad (\text{III.51})$$

lösen, d.h. die Eigenfunktionen $\psi_E(\vec{r})$ zur Energie E bestimmen, und somit Lösungen

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{III.52})$$

der Gl. (III.50) erhalten.

III.3.1 Ebene de Broglie-Welle

III.3.1 a Einstein–de Broglie-Beziehungen

Eine einfache Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen ist

$$\psi_E(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{III.53a})$$

die Eigenfunktion der Gl. (III.51) zum Energie-Eigenwert

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (\text{III.53b})$$

ist. Dabei wird die Wahl des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ später motiviert. Die aus Gl. (III.52) resultierende Lösung der freien Schrödinger-Gleichung (III.50) ist dann

$$\psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})} \quad \text{mit } \omega \equiv \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m}, \quad (\text{III.53c})$$

d.h. eine ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k} und Kreisfrequenz ω .

Laut dem Ansatz von de Broglie soll

$$\vec{p} \equiv \hbar \vec{k} \quad (\text{III.54})$$

der Impuls des (freien) Teilchens sein. Dann ist

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \equiv E_{\vec{p}} \quad (\text{III.55})$$

offensichtlich die kinetische Energie des Teilchens und die *ebene de Broglie-Welle* (III.53c) kann als

$$\psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i(E_{\vec{p}}t - \vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar} \quad \text{mit } E_{\vec{p}} \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (\text{III.56})$$

geschrieben werden.

Bemerkungen:

* Aus Gl. (III.54) folgt die *de Broglie-Gleichung*

$$\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|} \quad (\text{III.57a})$$

zwischen der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ der von de Broglie eingeführten *Materiewelle*, dem Planckschen Wirkungsquantum h und dem Impulsbetrag des Teilchens. Wiederum hängen die Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ der Welle und die Energie E des Teilchens über

$$E = h\nu \quad (\text{III.57b})$$

zusammen. Dabei soll die letztere Beziehung für Teilchen jeder Masse gelten, während Einstein^(x) sie in seiner *Lichtquantenhypothese* „nur“ für Photonen, d.h. die masselosen Lichtquanten, vorgeschlagen hatte [17]. Zusammen werden Gl. (III.57a) und (III.57b) als *Einstein–de Broglie-Beziehungen* bezeichnet.

^(x)A. EINSTEIN, 1879–1955

* Wegen des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ haben die Eigenfunktion (III.53a) oder die ebene de Broglie-Welle (III.56) die Dimension $(\text{M L}^2 \text{T}^{-1})^{-3/2}$, während eine Wellenfunktion in Ortsdarstellung die Dimension $\text{L}^{-3/2}$ hat.

III.3.1 b Impulsoperator und ebene de Broglie-Wellen

Unter Betrachtung des de Broglie-Ansatzes (III.54) ist der Gradient der Eigenfunktion (III.53a)

$$\vec{\nabla}\psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{i\vec{p}}{\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \frac{i\vec{p}}{\hbar} \psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}),$$

so dass die Wirkung des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ auf $\psi_{E_{\vec{p}}}$ einfach

$$\hat{\vec{p}}(\psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r})) = -i\hbar\vec{\nabla}\psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) = \vec{p}\psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) \quad (\text{III.58})$$

lautet. Das heißt, dass $\psi_{E_{\vec{p}}}$ auch Eigenfunktion zum Eigenwert \vec{p} des Impulsoperators ist — und somit kürzer als $\psi_{\vec{p}}$ bezeichnet werden kann:

$$\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle \equiv \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}. \quad (\text{III.59})$$

Ein deutliches Problem dieser Eigenfunktion ist aber, dass sie nicht quadratintegabel ist, denn $|\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = 1/(2\pi\hbar)^3$ für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$. Physikalisch heißt das, dass ein Zustand mit genau bestimmtem Impuls nicht existieren kann!

Dafür lautet das Überlappungsintegral zweier Eigenfunktionen $\psi_{\vec{p}'}$ und $\psi_{\vec{p}''}$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{p}''}(\vec{r})^* \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i(\vec{p}'-\vec{p}'')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r},$$

d.h.

$$\langle\vec{p}''|\vec{p}'\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{p}''}(\vec{r})^* \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta^{(3)}(\vec{p}'' - \vec{p}') \quad (\text{III.60})$$

für beliebige Impulse $\vec{p}', \vec{p}'' \in \mathbb{R}^3$, entsprechend der Orthogonalitätsrelation (III.42). Diese Beziehung rechtfertigt im Nachhinein die Wahl des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ in Gl. (III.53a) und (III.59).

III.3.2 Wellenpaket

III.3.2 a Definition

Mathematisch ist die allgemeine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung (III.50) eine lineare Superposition von ebenen de Broglie-Wellen (III.56) mit komplexen Koeffizienten

$$\psi(t, \vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\vec{p}) e^{-i(E_{\vec{p}}t - \vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar} \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{mit} \quad E_{\vec{p}} \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (\text{III.61})$$

Eine solche Lösung wird *Wellenpaket* genannt.

Offensichtlich ist $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ die räumlich Fourier^(y)-Transformierte⁽¹⁹⁾ von $\psi(t, \vec{r})$. Demzufolge können einige Resultate der Fourier-Analyse angewandt werden, die Zusammenhänge zwischen den

⁽¹⁹⁾In diesem Skript wird für die Fourier-Transformierte $\tilde{f}(\vec{k})$ einer Funktion $f(\vec{r})$ auf \mathbb{R}^3 die Konvention

$$\tilde{f}(\vec{k}) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III.62a})$$

benutzt, so dass die Rücktransformation

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} f(\vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \quad (\text{III.62b})$$

lautet. Einige Eigenschaften der Fourier-Transformation werden im Anhang A zusammengefasst.

^(y)J. FOURIER, 1768–1830

Funktionen $\psi(t, \vec{r})$ und $\varphi(\vec{p})$ liefern.

Bemerkungen:

* Gleichung (III.61) ist mathematisch eine Fourier-Darstellung des Wellenpakets $\psi(t, \vec{r})$. Dabei hätte man a priori Integrale sowohl über Wellenvektoren als auch über Frequenzen schreiben können. Die Letzteren treten aber nicht auf, weil nicht unabhängig von den Wellenvektoren sind, sondern mit ihnen über die Einstein–de Broglie-Beziehungen (III.57) und die *Dispersionsrelation* $E = \vec{p}^2/2m$ für massive Teilchen verknüpft.

* Oft wird $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ anstatt des Faktors $1/(2\pi\hbar)^3$ in Gl. (III.61) benutzt.

III.3.2b Eigenschaften von Wellenpaketen

Normierung

Dank dem Satz von Parseval^(z) (A.13) gilt

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{III.63})$$

wobei die Integrale auf beiden Seiten gleichzeitig definiert sind. Insbesondere ist $\psi(t, \vec{r})$ quadratintegabel bezüglich \vec{r} genau dann, wenn $\varphi(\vec{p})$ quadratintegabel ist. Somit kann man eine auf 1 normierte Wellenfunktion in Ortsdarstellung $\psi(t, \vec{r})$ erhalten durch die Wahl einer Funktion $\varphi(\vec{p})$, die

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 1 \quad (\text{III.64})$$

erfüllt. Wir werden in § III.3.3 a sehen, wie man ausgehend von dieser Normierungsbedingung eine physikalische Interpretation von $\varphi(\vec{p})$ vorschlagen kann.

Lokalisation im Orts- und im Impulsraum

Je breiter der Träger — in einem weiten Sinne — von $\psi(t, \vec{r})$ ist, desto schmaler ist der Träger von $\varphi(\vec{p})$, und umgekehrt, wie im § III.3.3 b unten quantitativer charakterisiert wird.

Beispielsweise entspricht einer um einen Wert \vec{p}_0 lokalisierten Verteilung $\varphi(\vec{p})$ eine Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$, die signifikante Werte für ein breites Gebiet von Ortsvektoren $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ annimmt. Insbesondere korrespondieren sich die (nicht-normierbaren!) Ansätze

$$\varphi(\vec{p}) = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_0) \quad \Leftrightarrow \quad \psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-i(E_{\vec{p}_0} t - \vec{p}_0 \cdot \vec{r})/\hbar}. \quad (\text{III.65})$$

Umgekehrt kann man eine räumlich lokalisierte Ortsverteilung $|\psi(t, \vec{r})|$ erhalten, entsprechend der intuitiven Vorstellung eines Teilchens, indem man ein breiteres Spektrum $\varphi(\vec{p})$ an ebenen Wellen überlagert.

Gruppengeschwindigkeit

Sei angenommen, dass $\psi(t, \vec{r})$ und $\varphi(\vec{p})$ normiert sind, und dass beide im jeweiligen Raum relativ gut lokalisiert sind, und zwar $\psi(t, \vec{r})$ bzw. $|\psi(t, \vec{r})|^2$ um einen zeitabhängigen Wert $\vec{r}_{\max}(t)$ und $\varphi(\vec{p})$ bzw. $|\varphi(\vec{p})|^2$ um einen Impuls $\vec{p}_0 \equiv \hbar\vec{k}_0$. Wie hiernach bewiesen wird, ändert sich die Position $\vec{r}_{\max}(t)$ des Wellenpakets mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$\vec{v}_g \equiv \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k})|_{\vec{k}_0}. \quad (\text{III.66})$$

Hierbei hängen die Kreisfrequenz ω und der Wellenvektor \vec{k} mit der Energie $E_{\vec{p}}$ und dem Impuls \vec{p} über die Einstein–de Broglie-Beziehungen (III.57) zusammen. Dazu bezeichnet $\vec{\nabla}_{\vec{k}}$ den Gradienten bezüglich \vec{k} , der hier in \vec{k}_0 auszuwerten ist.

^(z)M.-A. PARSEVAL, 1755–1836

Aus $\omega = \hbar \vec{k}^2 / 2m$ folgt nämlich $\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$, d.h. die Gruppengeschwindigkeit

$$\vec{v}_g = \frac{\vec{p}_0}{m} \quad (\text{III.67})$$

entsprechend der „klassischen“ Geschwindigkeit eines Teilchens mit Impuls \vec{p}_0 und Masse m .

Bemerkung: Im eindimensionalen Fall wird die Definition der Gruppengeschwindigkeit zu

$$v_g \equiv \frac{d\omega(k)}{dk}. \quad (\text{III.68})$$

Um zu zeigen, dass die Gruppengeschwindigkeit die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Wellenpakets darstellt, wird der Einfachheit halber die eindimensionale Formel benutzt — die Verallgemeinerung zum dreidimensionalen Fall ist problemlos. Dafür führt man zuerst eine Taylor-Entwicklung zur erster Ordnung der Dispersionsrelation $\omega(k)$ um k_0 :

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk} (k - k_0) + \mathcal{O}((k - k_0)^2).$$

Dabei kann die Ableitung definitionsgemäß durch v_g ersetzt werden:

$$\omega(k) \simeq \omega_0 + v_g(k - k_0) \quad (\text{III.69})$$

mit $\omega_0 \equiv \omega(k_0)$. Sei nun⁽²⁰⁾

$$\psi(t, x) = \int \varphi(k) e^{-i[\omega(k)t - kx]} \frac{dk}{2\pi}$$

ein eindimensionales Wellenpaket, wobei $\varphi(k)$ um k_0 lokalisiert ist. Genauer soll man annehmen, dass $\varphi(k)$ nur signifikante Werte in einem Bereich annimmt, wo die Taylor-Entwicklung (III.69) eine gute Näherung darstellt. Dann gilt

$$\psi(t, x) \simeq \int \varphi(k) e^{-i[\omega_0 t + v_g(k - k_0)t - kx]} \frac{dk}{2\pi} \simeq e^{-i\omega_0 t} \int \varphi(k_0 + k') e^{-i[v_g k' t - (k_0 + k')x]} \frac{dk'}{2\pi}, \quad (\text{III.70})$$

wobei in der zweiten Gleichung die Substitution $k \rightarrow k' \equiv k - k_0$ durchgeführt wurde. Insbesondere gilt zur Zeit $t = 0$

$$\psi(t=0, x) \simeq \int \varphi(k_0 + k') e^{i(k_0 + k')x} \frac{dk'}{2\pi}. \quad (\text{III.71})$$

Andererseits lässt sich Gl. (III.70) noch als

$$\psi(t, x) \simeq e^{-i(\omega_0 - v_g k_0)t} \int \varphi(k_0 + k') e^{i(k_0 + k')(x - v_g t)} \frac{dk'}{2\pi}$$

umschreiben: der Vergleich mit Gl. (III.71) zeigt, dass das Integral genau gleich $\psi(t=0, x - v_g t)$ ist. Daher gilt

$$|\psi(t, x)| \simeq |\psi(t=0, x - v_g t)|, \quad (\text{III.72})$$

was genau bedeutet, dass sich das „Signal“ $|\psi(t, x)|$, d.h. die Amplitude des Wellenpakets, mit der Geschwindigkeit v_g ausbreitet. \square

III.3.3 Impulsdarstellung

Da die Funktionen $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ die Eigenfunktionen des Ortsoperators sind (§ III.3.1 b), kann man die Fourier-Darstellung (III.61) des Wellenpakets $\psi(t, \vec{r})$ mathematisch als die Zerlegung von $\psi(t, \vec{r})$ auf einem vollständigen Satz von Eigenfunktion sehen.

⁽²⁰⁾Der Kurze halber wird mit ω und k gearbeitet, um zu betonen, so dass der Beweis nicht nur für die Wellenpakete der Wellenmechanik gilt, sondern allgemeiner.

III.3.3 a Wahrscheinlichkeitsinterpretation im Impulsraum

Die Funktion $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$, multipliziert mit einem konstanten numerischen Faktor, ist dann der Koeffizient der Impulseigenfunktion zum Impuls \vec{p} in dieser Zerlegung. Laut Gl. (III.64) genügt das Integral über alle Impulse des Betragsquadrats dieses Koeffizienten einer Normierungsbedingung, wenn die Wellenfunktion im Ortsraum $\psi(t, \vec{r})$ selbst normiert ist.

Insgesamt weisen diese Eigenschaften darauf hin, die Zahl

$$|\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (\text{III.73})$$

als die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Teilchen einen Impuls im infinitesimalen Volumenelement $d^3\vec{p}$ um den Wert \vec{p} hat, zu interpretieren. Anders gesagt ist $|\varphi(\vec{p})|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum.

In Analogie zur Wahrscheinlichkeitsinterpretation (III.2) für die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ des Teilchens in Ortsdarstellung, wird $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ *Wellenfunktion in Impulsdarstellung* genannt. Ähnlich der Gl. (III.33a) kann man

$$\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar} \equiv \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle \quad (\text{III.74})$$

schreiben, wobei $|\psi(t)\rangle$ den Zustandsvektor (im Schrödinger-Bild) des Teilchens bezeichnet.

Bemerkungen:

* Der Phasenfaktor $e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ spielt keine Rolle für die Wahrscheinlichkeit (III.73). Dies stimmt mit der Eigenschaft (II.54) der Koeffizienten eines Zustandsvektors in der Energiebasis überein — hier sind die Impulseigenfunktionen auch Energieeigenfunktionen. Dementsprechend wird manchmal auch nur $\varphi(\vec{p})$ als die Wellenfunktion in Impulsdarstellung gesehen.

* Ab jetzt wird der Faktor $1/(2\pi\hbar)^3$, z.B. in Gl. (III.73), als Teil des (Integrations)Maßes über den Impulsraum betrachtet.

III.3.3 b Unbestimmtheitsrelation

Dank der neuen Interpretation des Betragsquadrats $|\varphi(\vec{p})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, kann man den damit gewichteten Erwartungswert einer Funktion des Impulses definieren:

$$\langle f(\vec{p}) \rangle \equiv \int f(\vec{p}) |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{III.75})$$

ähnlich der Definition (III.11). Dabei wird natürlich angenommen, dass $|\varphi(\vec{p})|^2$ auf 1 normiert ist.

Insbesondere kann man den Erwartungswert einer Komponente des Impulses, sagen wir mal p_x , sowie deren Quadrats betrachten:

$$\langle p_x \rangle \equiv \int p_x |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \langle p_x^2 \rangle \equiv \int p_x^2 |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (\text{III.76})$$

Anhand dieser Erwartungswerte definiert man noch die Varianz von p_x

$$(\Delta p_x)^2 \equiv \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle, \quad (\text{III.77})$$

womit auch die Streuung $\Delta p_x \geq 0$ der Werte von p_x

Aus den allgemeinen Eigenschaften der Fourier-Transformation, vgl. Abschn. A.3.3, folgt für das Produkt dieser Streuung mit der durch Gl. (III.12) definierten Streuung der Werte von x die *Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation*

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{III.78})$$

Diese stellt ein Sonderfall der allgemeineren Unbestimmtheitsrelation (II.17) dar.

Literatur zum Kapitel III

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 1 & 2.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil I & II Kap. 9, 10, 15 & 16.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. III, V & VI.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 1.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. III § 17–21.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 2.
- Nolting, *Quantenmechanik — Grundlagen* [13], Kap. 2.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 2.

KAPITEL IV

Wellenmechanik: Beispiele in einer Raumdimension

In diesem Kapitel werden einige ersten klassischen Beispiele der Wellenmechanik für Probleme dargelegt, die der Bewegung eines Teilchens in einer einzigen Raumdimension entsprechen.

Für eine solche eindimensionale Bewegung ist die Wellenfunktion in Ortsdarstellung der Form

$$\psi(t, x) \quad \text{mit} \quad x \in \mathbb{R} \quad (\text{IV.1a})$$

und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (III.1b) wird zu

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, x)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(t, x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(t, x) \quad (\text{IV.1b})$$

mit der Masse m des Teilchens, wobei $V(x)$ das (zeitunabhängige) Potential bezeichnet, in dem das Teilchen sich befindet.

Wenn die Wellenfunktion ψ einen physikalischen Zustand beschreibt, soll sie auf 1 normiert sein:

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

Anders gesagt ist die Wellenfunktion quadratintegrabel bezüglich der Variablen x , $\psi \in L^2(\mathbb{R})$, und seine L^2 -Norm $\|\psi\|_{L^2}$ beträgt 1. Da ψ dazu eine stetige Funktion von x sein muss, um Lösung der Schrödinger-Gleichung (IV.1b) zu sein, soll

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} x\psi(t, x) = 0 \quad (\text{IV.3})$$

im Unendlichen gelten.

In den folgenden Beispielen werden wir hauptsächlich die Lösungen der stationären eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} + V(x) \psi_E(x) = E \psi_E(x) \quad (\text{IV.4})$$

gesucht, wobei eine solche Lösung eigentlich aus einer Funktion ψ_E und einer reellen Zahl E , dem zugehörigen Energieeigenwert, besteht. Dabei werden wir sowohl Bindungszustände (Abschn. IV.1.1, IV.2, IV.4) als Streuzustände (Abschn. IV.1.2, IV.3) finden.

Zur Erinnerung lautet dann eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (IV.1b) mit Energie E [vgl. Gl. (III.29)]

$$\psi(t, x) = \psi_E(x) e^{-iEt/\hbar}, \quad (\text{IV.5})$$

wie sich durch Einsetzen dieser Funktion in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung sofort prüfen lässt.

IV.1 Teilchen in einem endlichen Kastenpotential

Als erstes Beispiel betrachten wir die Bewegung eines Teilchens in Anwesenheit des in Abb. IV.1 dargestellten (rechteckigen) „Kastenpotentials“

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } |x| \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{für } |x| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

mit $V_0 > 0$.

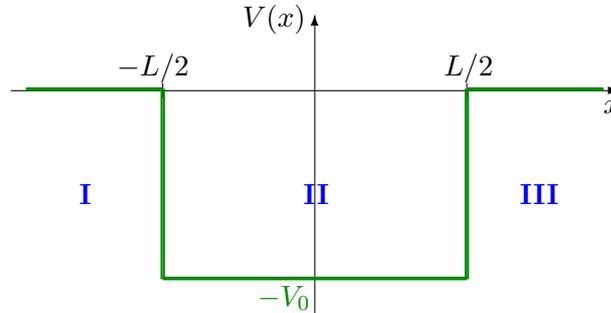


Abbildung IV.1 – Darstellung des Kastenpotentials (IV.6).

Im Rahmen der klassischen Mechanik sind alle Werte der Gesamtenergie des Teilchens $E > -V_0$ erlaubt. Dazu kann sich das Teilchen für $-V_0 < E < 0$ nur im Gebiet II ($|x| \leq L/2$) befinden, während es sich für $E \geq 0$ überall bewegen kann; insbesondere kann es dann problemlos über den Potentialtopf „springen“.

Wir werden hiernach finden, dass die Resultate des quantenmechanischen Problems für $E < 0$ ganz unterschiedlich sind (Abschn. IV.1.1), und dass es auch für $E \geq 0$ einige Unterschiede gibt (Abschn. IV.1.2). In beiden Fällen wird die Strategie zur Bestimmung der Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung (IV.4) auf \mathbb{R} gleich sein: erstens werden Lösungen der Differentialgleichung in jedem der drei Bereiche I, II und III gesucht; dann werden diese Lösungen durch passende *Anschlussbedingungen* bei $x = -L/2$ und $x = L/2$ an einander geklebt.

IV.1.1 Gebundene Zustände

In diesem Abschnitt werden die gebundenen Zustände des Kastenpotentials gesucht, d.h. die normierbaren Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung (IV.4) mit dem Potential (IV.6) mit negativer Energie $E < 0$.

Um spätere Ausdrücken zu vereinfachen, definiert man eine reelle Zahl κ durch

$$E \equiv -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad \text{mit } \kappa > 0. \quad (\text{IV.7})$$

In Übereinstimmung mit der oben skizzierten Strategie werden zunächst Lösungen von Gl. (IV.4) in den verschiedenen Gebieten gesucht.

- Im Gebiet I nimmt die stationäre Schrödinger-Gleichung mit dem Kastenpotential (IV.6), das dort einfach Null ist, die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = E \psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi_E(x)$$

an. Die allgemeine Lösung dieser linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung ist eine beliebige Linearkombination der (linear unabhängigen) Lösungen $e^{\kappa x}$ und $e^{-\kappa x}$:

$$\psi_E(x) = A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} \quad \text{mit } A, B \in \mathbb{C} \quad \text{für } x < -\frac{L}{2}.$$

Damit die Lösung normierbar, d.h. quadratintegrierbar, ist, darf sie für $x \rightarrow -\infty$ nicht divergieren. Daher soll der Koeffizient B verschwinden. Es bleibt also

$$\psi_E(x) = A e^{\kappa x} \quad \text{mit } A \in \mathbb{C} \quad \text{für } x < -\frac{L}{2}. \quad (\text{IV.8})$$

- Im Gebiet III vereinfacht sich wieder die stationäre Schrödinger-Gleichung zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = E \psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = \kappa^2 \psi_E(x),$$

wie im Bereich I, was zur allgemeinen Lösung

$$\psi_E(x) = C e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x} \quad \text{mit } C, D \in \mathbb{C} \quad \text{für } x > \frac{L}{2}$$

führt. Um die Normierbarkeit dieser Lösung sicherzustellen, darf sie im Limes $x \rightarrow \infty$ nicht divergieren, d.h. der Koeffizient C soll Null sein. Somit gilt

$$\psi_E(x) = D e^{-\kappa x} \quad \text{mit } D \in \mathbb{C} \quad \text{für } x > \frac{L}{2}. \quad (\text{IV.9})$$

- Im Gebiet II lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} - V_0 \psi_E(x) = E \psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} \psi_E(x).$$

Für $E > -V_0$ ist $E + V_0 > 0$: sei $k > 0$ derart, dass

$$E + V_0 \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{mit } k > 0 \quad (\text{IV.10})$$

gilt. Dann wird die Differentialgleichung zu

$$\frac{d^2 \psi_E(x)}{dx^2} = -k^2 \psi_E(x)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi_E(x) = F e^{ikx} + G e^{-ikx} \quad \text{mit } F, G \in \mathbb{C} \quad \text{für } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}. \quad (\text{IV.11})$$

Nun gilt es, aus den partiellen Lösungen (IV.8), (IV.9) und (IV.11) eine Lösung ψ_E der stationären Schrödinger-Gleichung auf \mathbb{R} zu basteln. Da das Potential überall endlich bleibt, und stückweise stetig ist, sollte ψ_E kontinuierlich differenzierbar auf \mathbb{R} , d.h. insbesondere in den Punkten $x = -L/2$ und $x = L/2$, sein.

Ad Absurdum: Ist ψ_E in einem Punkt x_0 unstetig, so ist die erste Ableitung $\psi'_E(x_0)$ proportional zu $\delta(x - x_0)$ und die zweite Ableitung ψ''_E enthält $\delta'(x - x_0)$. Dieser Beitrag in $\delta'(x - x_0)$ wird in der stationären Schrödinger-Gleichung durch keinen anderen solchen Term kompensiert, was nicht möglich ist.

Ähnlich, wenn ψ'_E in einem Punkt x_0 unstetig ist, so enthält die zweite Ableitung $\psi''_E(x_0)$ einen Term proportional zu $\delta(x - x_0)$, der durch keinen anderen Term in der Schrödinger-Gleichung kompensiert werden kann, was wieder unmöglich ist.

Somit gelten die vier Anschlussbedingungen

$$\bullet \psi_E\left(-\frac{L}{2}^-\right) = \psi_E\left(-\frac{L}{2}^+\right) \quad \text{d.h.} \quad A e^{-\kappa L/2} = F e^{-ikL/2} + G e^{ikL/2} \quad (\text{IV.12a})$$

$$\bullet \psi'_E\left(-\frac{L}{2}^-\right) = \psi'_E\left(-\frac{L}{2}^+\right) \quad \text{d.h.} \quad A \kappa e^{-\kappa L/2} = ik(F e^{-ikL/2} - G e^{ikL/2}) \quad (\text{IV.12b})$$

$$\bullet \psi_E\left(\frac{L}{2}^-\right) = \psi_E\left(\frac{L}{2}^+\right) \quad \text{d.h.} \quad D e^{-\kappa L/2} = F e^{ikL/2} + G e^{-ikL/2} \quad (\text{IV.12c})$$

$$\bullet \psi'_E\left(\frac{L}{2}^-\right) = \psi'_E\left(\frac{L}{2}^+\right) \quad \text{d.h.} \quad D \kappa e^{-\kappa L/2} = ik(F e^{ikL/2} - G e^{-ikL/2}). \quad (\text{IV.12d})$$

Dabei bezeichnet $f(x_0^-)$ bzw. $f(x_0^+)$ den links- bzw. rechtsseitigen Grenzwert einer Funktion f (hier ψ_E oder ψ'_E) im Punkt x_0 (hier $-L/2$ oder $L/2$).

Die weiteren Berechnungen können unter Nutzung von Symmetriebetrachtungen vereinfacht werden. Da das Potential (IV.6) eine gerade Funktion von x ist, wird für jede Eigenfunktion $\psi_E(x)$, die die stationäre Schrödinger-Gleichung (IV.4) mit einem bestimmten Wert von E löst, die Funktion $\chi_E(x) \equiv \psi_E(-x)$ auch Lösung von Gl. (IV.4) für die gleiche Energie E sein.

Aus $\chi_E(x) \equiv \psi_E(-x)$ folgt nämlich

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

Wegen der Linearität sind dann

$$\psi_E^{(S)}(x) \equiv \psi_E(x) + \psi_E(-x) \quad \text{und} \quad \psi_E^{(A)}(x) \equiv \psi_E(x) - \psi_E(-x) \quad (\text{IV.13})$$

auch Eigenfunktionen des Problems für den gleichen Energiewert E . Das Schöne an $\psi_E^{(S)}$ und $\psi_E^{(A)}$ ist aber, dass sie gewisse „Symmetrien“ besitzen: in der Tat ist $\psi_E^{(S)}$ bzw. symmetrisch,⁽²¹⁾ während $\psi_E^{(A)}$ ungerade bzw. antisymmetrisch⁽²¹⁾ ist. Demzufolge wird hiernach nach solchen symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen gesucht.

Bemerkung: Das eben gefundene Ergebnis sollte nicht falsch interpretiert werden. Es bedeutet nicht, dass es für jeden Energiewert zwei linear unabhängige Eigenfunktionen, eine gerade und eine ungerade, gibt: eine dieser Funktionen darf nämlich identisch Null sein — wir werden hiernach sein, dass dies im Kastenpotential immer der Fall ist! —, und stellt damit keine gültige Wellenfunktion dar.

Bei geraden oder ungeraden Eigenfunktionen gelten bestimmte Beziehungen zwischen den Koeffizienten der Gl. (IV.8), (IV.9) und (IV.11).

- Für symmetrische Lösungen sollen $A = D$ und $F = G$ sein. Dann sind die Bedingungen (IV.12a) und (IV.12c) einerseits, (IV.12b) und (IV.12d) andererseits äquivalent, und es bleibt

$$\begin{cases} A e^{-\kappa L/2} = 2F \cos \frac{kL}{2} \\ A \kappa e^{-\kappa L/2} = 2kF \sin \frac{kL}{2} \end{cases} \quad (\text{IV.14a})$$

übrig: daraus folgt nach Division (A und F müssen ungleich Null sein, um eine normierbare Lösung zu definieren) die Beziehung

$$\kappa = k \tan \frac{kL}{2} \quad (\text{IV.14b})$$

zwischen κ und k .

- Für eine antisymmetrische Lösung gelten $A = -D$ und $F = -G$. Dann vereinfachen sich die Anschlussbedingungen (IV.12) zu

$$\begin{cases} A e^{-\kappa L/2} = -2iF \sin \frac{kL}{2} \\ A \kappa e^{-\kappa L/2} = 2ikF \cos \frac{kL}{2}, \end{cases} \quad (\text{IV.15a})$$

entsprechend zwischen κ und k der Beziehung

$$\kappa = -k \cot \frac{kL}{2}. \quad (\text{IV.15b})$$

⁽²¹⁾implizit: unter dem Austausch von x und $-x$, d.h. unter der Transformation $x \rightarrow -x$.

Neben dem Zusammenhang zwischen κ und k , der aus der geforderten Symmetrie oder Antisymmetrie der Wellenfunktion folgt, führen deren Definitionen (IV.7), (IV.10) zu einer zweiten Beziehung

$$\frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{-2mE/\hbar^2}{2m(E+V_0)/\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mV_0/\hbar^2 - 2m(E+V_0)/\hbar^2}{2m(E+V_0)/\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2mV_0/\hbar^2}{2m(E+V_0)/\hbar^2} - 1}$$

d.h. noch

$$\frac{\kappa}{k} = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1}, \quad (\text{IV.16})$$

die sowohl für symmetrische als auch für antisymmetrische Eigenfunktionen gilt. Somit sind die möglichen Werte von k die Lösungen von

$$\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2 k^2} - 1} = \begin{cases} \tan \frac{kL}{2} & \text{für eine symmetrische Eigenfunktion} \\ -\cot \frac{kL}{2} & \text{für eine antisymmetrische Eigenfunktion.} \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

Die Lösung dieser transzendenten Gleichungen wird graphisch in Abb. IV.2 dargestellt. Die somit

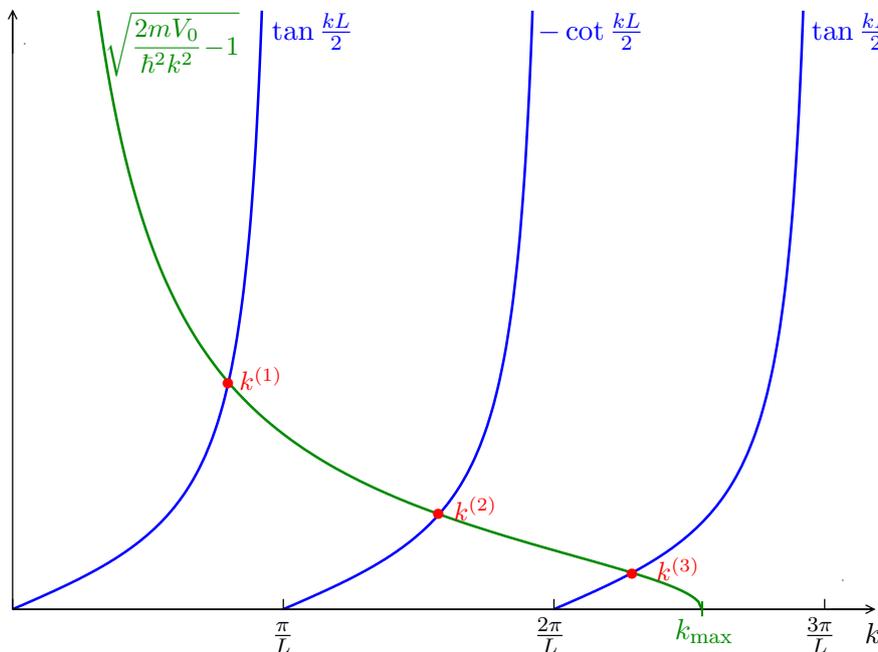


Abbildung IV.2 – Graphische Lösung der Gl. (IV.17).

gefundenen Werte von k bilden eine diskrete Menge $\{k^{(n)}\}$, die über Gl. (IV.10) einem ebenfalls diskreten Energiespektrum $\{E^{(n)}\}$ entsprechen, im Gegensatz zum analogen klassischen Problem.

Sei $k_{\max} \equiv \sqrt{2mV_0}/\hbar$ der Wert von k , für den der Term auf der linken Seite der Gl. (IV.17) Null wird. Egal wie groß k_{\max} ist, werden die Funktionen $\sqrt{2mV_0/\hbar^2 k^2 - 1} \equiv f(k)$, die monoton abnimmt, und $\tan(kL/2)$, die für $0 \leq k < \pi/L$ monoton von 0 bis $+\infty$ wächst, für einen Wert $k^{(1)}$ gleich sein. Das heißt, dass es unabhängig von den Werten der Parameter m und V_0 immer einen gebundenen Zustand gibt. Dieser Zustand minimaler Energie wird *Grundzustand* genannt. Da $k^{(1)}$ einem Schnittpunkt von $f(k)$ und $\tan \frac{kL}{2}$ entspricht, ist die Eigenfunktion $\psi^{(1)}(x)$ zur Energie $E^{(1)}$ symmetrisch. Genauer gilt laut Gl. (IV.11) mit $F = G$ und Gl. (IV.8), (IV.9) mit $A = D$

$$\psi^{(1)}(x) = \begin{cases} 2F \cos(k^{(1)}x) & \text{für } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ A e^{-\kappa^{(1)}|x|} = 2F \cos \frac{k^{(1)}L}{2} \exp \left[-k^{(1)} \left(|x| - \frac{L}{2} \right) \tan \frac{k^{(1)}L}{2} \right] & \text{für } |x| \geq \frac{L}{2}, \end{cases}$$

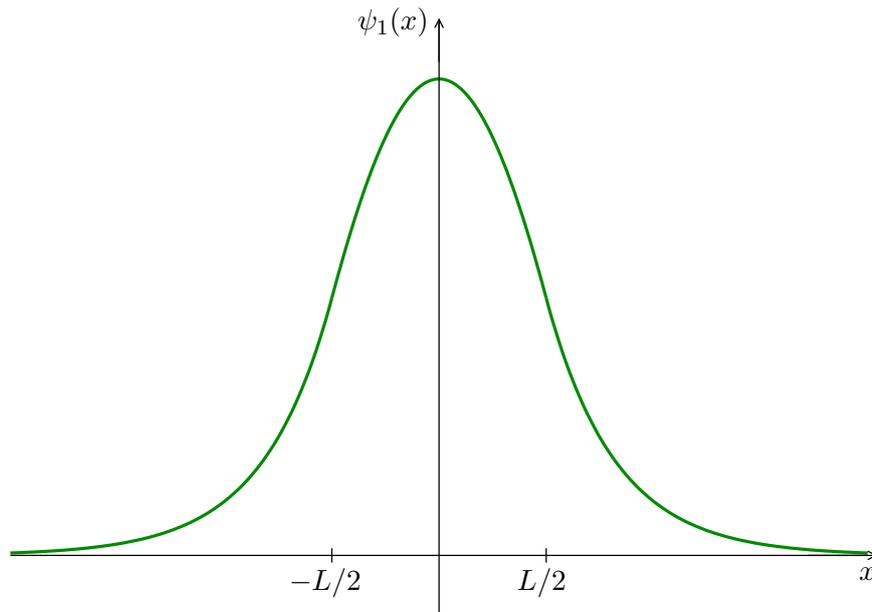


Abbildung IV.3 – Eigenfunktion $\psi_1(x)$ des Grundzustands für ein Teilchen in einem endlichen Kastenpotential.

wobei der zweite Ausdruck für den Fall $|x| \geq \frac{L}{2}$ aus den Beziehungen (IV.14b) zwischen κ und k und (IV.14a) zwischen A und F folgt. Da $k^{(1)} < \pi/L$ ist, hat diese Eigenfunktion des Grundzustands keine Nullstelle, wie in Abb. IV.3 gezeigt wird.

Bemerkung: Ausgehend vom expliziten Ausdruck der Eigenfunktion $\psi^{(1)}(x)$ könnte man jetzt deren Integral über \mathbb{R} berechnen, gleich 1 setzen, und somit die Normierungskonstante F bestimmen — was nicht wirklich erleuchtend wäre.

Allgemeiner gibt es nur endlich viele Lösungen für k — und zwar nur eine in jedem Intervall $[n\frac{\pi}{L}, (n+1)\frac{\pi}{L}[$ für die nicht-negativen ganzen Zahlen $n \leq k_{\max}L/\pi$ —, d.h. endlich viele erlaubte Energiewerte $E^{(n)} < 0$. Die Eigenfunktionen $\psi^{(n)}$ der zugehörigen Bindungszustände sind abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch, und man prüft einfach nach, dass $\psi^{(n)}(x)$ genau $n - 1$ Nullstellen hat, die alle im Intervall $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$ liegen.

Wichtig ist, dass alle Eigenfunktionen $\psi^{(n)}$ nicht identisch Null (sogar nie Null) in den klassisch verbotenen Bereichen I und III sind — auch wenn sie dort nur „exponential klein“ sind. Das heißt, dass in jedem gebundenen Energie-Eigenzustand das Teilchen eine nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit in jenen Gebieten hat, was in der klassischen Physik nicht erlaubt ist.

IV.1.2 Streuzustände

In diesem Abschnitt wollen wir jetzt die Streuzustände, d.h. die Eigenfunktionen der stationären Schrödinger-Gleichung (IV.4) mit positiver Energie $E > 0$, für das Kastenpotential (IV.6) untersuchen. Wie im vorigen Abschn. IV.1.2 bleibt $k > 0$ durch Gl. (IV.10) gegeben. Dazu wird noch $k_0 > 0$ durch

$$E \equiv \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad \text{mit } k_0 > 0 \quad (\text{IV.18})$$

definiert.

IV.1.2 a Wellenfunktionen

Der allgemeinen Strategie nach werden erstens Lösungen von Gl. (IV.4) in den drei Gebieten I, II, III gesucht, wo das Potential konstant ist.

- Im Bereich I verschwindet das Potential, so dass die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = E\psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = -k_0^2\psi_E(x)$$

lautet. Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist eine lineare Superposition aus ebenen Wellen e^{ik_0x} und e^{-ik_0x} :

$$\psi_E(x) = A e^{ik_0x} + B e^{-ik_0x} \quad \text{mit } A, B \in \mathbb{C} \quad \text{für } x < -\frac{L}{2}. \quad (\text{IV.19})$$

Diese Wellenfunktion wird nicht normierbar sein, denn sie ist nicht quadratintegrabel. Streng genommen beschreibt sie also keinen physikalischen Zustand.

Nichtsdestotrotz nimmt die in § III.1.1 c definierte Wahrscheinlichkeitsstromdichte eine physikalisch sinnvolle Form an. In diesem stationären eindimensionalen Problem wird Definition (III.5b) zu

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi_E(x)^* \frac{d\psi_E(x)}{dx} \right] \vec{e}_x,$$

d.h.

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[(A^* e^{-ik_0x} + B^* e^{ik_0x}) i k_0 (A e^{ik_0x} - B e^{-ik_0x}) \right] \vec{e}_x \\ &= \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[i k_0 (|A|^2 - |B|^2 + AB^* e^{2ik_0x} - A^* B e^{-2ik_0x}) \right] \vec{e}_x. \end{aligned}$$

Dabei sind die zwei letzten Terme in den Klammern konjugiert zu einander, d.h. ihre Differenz ist rein imaginär, während die zwei ersten reell sind, was zu

$$\vec{j} = \frac{\hbar k_0}{m} |A|^2 \vec{e}_x - \frac{\hbar k_0}{m} |B|^2 \vec{e}_x \quad (\text{IV.20})$$

führt. Dabei hat $\hbar k_0/m$ die Dimension einer Geschwindigkeit, so dass man gerne den ersten Term als einen nach rechts — d.h. nach den positiven x -Werten — propagierenden „Strahl“ interpretieren möchte, und dementsprechend den zweiten als einen nach links laufenden Strahl.

Bemerkungen:

* Die Einführung eines Teilchenstrahls in der Interpretation, obwohl die Schrödinger-Gleichung für ein einziges Teilchen geschrieben wird, spiegelt den impliziten Bezug der Bornschen Regel (III.2) auf ein Ensemble von Teilchen, die im gleichen Zustand präpariert werden, wider. Eigentlich schlug Born seine Interpretation der Wellenfunktion vor, als er die Schrödinger-Gleichung für einen Streuprozess in drei Raumdimensionen lösen wollte [20].

* Dazu ist anzumerken, dass die stationäre Schrödinger-Gleichung (IV.4) streng genommen nicht die Bewegung dieser Teilchen beschreibt — die gesuchten Lösungen sind ja zeitunabhängig! Stattdessen stellt ein solcher Streuzustand eher die stationäre, stetige „Wahrscheinlichkeitsströmung“ dar, die die Reihenfolge der sukzessiven quadrierten Wellenfunktionen eines normierbaren Wellenpakets zusammenfasst, das aus $x \rightarrow -\infty$ auf den Potentialtopf kommt und dort gestreut wird. Im eindimensionalen Problem dieses Abschnitts sind die möglichen Ergebnisse des Streuprozesses entweder Reflexion (nach hinten) oder Transmission (nach vorne).

- Im Gebiet III nimmt wieder die stationäre Schrödinger-Gleichung die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = E\psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = k_0^2\psi_E(x)$$

an, deren allgemeinen Lösung die Überlagerung aus rechts- und linkslaufenden ebenen Wellen

$$\psi_E(x) = C e^{ik_0x} + D e^{-ik_0x} \quad \text{mit } C, D \in \mathbb{C} \quad \text{für } x > \frac{L}{2}$$

ist.

Um das Problem zu vereinfachen, stellen wir uns ein bestimmtes Experiment vor, in dem ein Teilchenstrahl von links ($x \rightarrow -\infty$) ankommt und nach rechts propagiert: dann ist $|A|$ die Amplitude der auf den Potentialtopf *einlaufenden Welle*. Die Teilchen durchqueren das Potential und propagieren weiter nach rechts, entsprechend dem Beitrag $C e^{ik_0x}$, wobei $|C|$ die Amplitude der *transmittierten Welle* ist. Am Potentialtopf könnte — auch wenn das für die klassische Intuition überraschend ist — teil des Strahls am reflektiert werden: dieser *reflektierten Welle* entspricht der Beitrag $B e^{-ik_0x}$ in Gl. (IV.19) mit der Amplitude $|B|$. Wir nehmen aber an, dass keine Teilchen aus $+\infty$ kommen und nach links propagieren, d.h. $D = 0$. Deshalb untersuchen wir Lösungen, die im Bereich III der Form

$$\psi_E(x) = C e^{ik_0x} \quad \text{mit } C \in \mathbb{C} \quad \text{für } x > \frac{L}{2} \quad (\text{IV.21})$$

sind.

- Im Gebiet II wird die stationäre Schrödinger-Gleichung zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} - V_0\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = -k^2\psi_E(x)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi_E(x) = F e^{ikx} + G e^{-ikx} \quad \text{mit } F, G \in \mathbb{C} \quad \text{für } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}. \quad (\text{IV.22})$$

Bemerkung: Das betrachtete Experiment, in der das Teilchen von $-\infty$ auf das Potential kommt, ist nicht symmetrisch unter dem Austausch von x und $-x$, was sich z.B. im Ansatz $D = 0$ bei $A \neq 0$ widerspiegelt. Dementsprechend wird in diesem Abschnitt nicht nach Lösungen mit bestimmter Symmetrie gesucht.

Um die partiellen Lösungen (IV.19), (IV.21) und (IV.22) aneinander zu kleben, fordert man wieder die Stetigkeit der Wellenfunktion ψ_E und deren Ableitung ψ'_E in $x = \pm L/2$. Somit gelten die vier Anschlussbedingungen

$$\bullet \psi_E\left(-\frac{L^-}{2}\right) = \psi_E\left(-\frac{L^+}{2}\right) \quad \text{d.h.} \quad A e^{-ik_0L/2} + B e^{ik_0L/2} = F e^{-ikL/2} + G e^{ikL/2} \quad (\text{IV.23a})$$

$$\bullet \psi'_E\left(-\frac{L^-}{2}\right) = \psi'_E\left(-\frac{L^+}{2}\right) \quad \text{d.h.} \quad ik_0(A e^{-ik_0L/2} - B e^{ik_0L/2}) = ik(F e^{-ikL/2} - G e^{ikL/2}) \quad (\text{IV.23b})$$

$$\bullet \psi_E\left(\frac{L^+}{2}\right) = \psi_E\left(\frac{L^-}{2}\right) \quad \text{d.h.} \quad C e^{-ik_0L/2} = F e^{ikL/2} + G e^{-ikL/2} \quad (\text{IV.23c})$$

$$\bullet \psi'_E\left(\frac{L^+}{2}\right) = \psi'_E\left(\frac{L^-}{2}\right) \quad \text{d.h.} \quad ik_0 C e^{-ik_0L/2} = ik(F e^{ikL/2} - G e^{-ikL/2}). \quad (\text{IV.23d})$$

Dabei bleiben für jede Energie E noch fünf unbekannte Koeffizienten A, B, C, F, G , wofür es nur vier (lineare) Gleichungen gibt: es wird immer eine Lösung geben, unabhängig vom Wert von E , d.h. die Energie darf beliebig sein.

Die Gleichungen (IV.23c) und (IV.23d) bilden ein System von zwei linearen Gleichungen für die zwei unbekanntes F und G :

$$\begin{pmatrix} e^{ikL/2} & e^{-ikL/2} \\ e^{ikL/2} & -e^{-ikL/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C e^{ik_0L/2} \\ C \frac{k_0}{k} e^{-ik_0L/2} \end{pmatrix}.$$

Durch Inversion dieses Systems kann man F und G durch C ausdrücken:

$$F = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k_0}{k}\right) C e^{i(k_0-k)L/2}, \quad G = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) C e^{i(k_0+k)L/2}. \quad (\text{IV.24})$$

Diese Koeffizienten lassen sich in die Gl. (IV.23a) und (IV.23b) einsetzen, die jeweils zu

$$\begin{aligned} A e^{-ik_0L/2} + B e^{ik_0L/2} &= \frac{C e^{ik_0L/2}}{2} \left[\left(1 + \frac{k_0}{k}\right) e^{-ikL} + \left(1 - \frac{k_0}{k}\right) e^{ikL} \right] \\ &= C e^{ik_0L/2} \left[\cos(kL) - i \frac{k_0}{k} \sin(kL) \right] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} A e^{-ik_0L/2} - B e^{ik_0L/2} &= \frac{C e^{ik_0L/2}}{2} \left[\left(1 + \frac{k}{k_0}\right) e^{-ikL} - \left(\frac{k}{k_0} - 1\right) e^{ikL} \right] \\ &= C e^{ik_0L/2} \left[\cos(kL) - i \frac{k}{k_0} \sin(kL) \right] \end{aligned}$$

werden. Diese Gleichungen bilden wieder ein lineares System für A und B , dessen Lösung

$$A = C e^{ik_0L} \left[\cos(kL) + \left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0}\right) \frac{\sin(kL)}{2i} \right], \quad B = C \left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right) \frac{\sin(kL)}{2i} \quad (\text{IV.25})$$

ist. Somit lassen sich alle Koeffizienten in Gl. (IV.19), (IV.21), (IV.22) durch einen davon ausdrücken. Insbesondere merkt man, dass B im Allgemeinen nicht Null ist, wenn A — und daher C — nicht verschwindet, d.h. dass die reflektierte Welle mitberücksichtigt werden muss.

IV.1.2b Reflexions- und Transmissionskoeffizienten

Anhand der Gl. (IV.25) kann man jetzt den *Reflexionskoeffizienten*

$$R \equiv \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (\text{IV.26a})$$

und den *Transmissionskoeffizienten*

$$T \equiv \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (\text{IV.26b})$$

bestimmen. Das erstere bzw. letztere misst den relativen Anteil der (quadrierten) Amplitude der einlaufenden Welle, der reflektiert bzw. transmittiert wird. Aus Gl. (IV.25) folgen nämlich

$$\begin{aligned} \frac{|A|^2}{|C|^2} &= \cos^2(kL) + \left(\frac{k}{k_0} + \frac{k_0}{k}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4} = \cos^2(kL) + \frac{(k^2 + k_0^2)^2}{4k^2k_0^2} \sin^2(kL) \\ &= 1 + \frac{(k^2 - k_0^2)^2}{4k^2k_0^2} \sin^2(kL) = 1 + \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4} \end{aligned}$$

und

$$\frac{|B|^2}{|C|^2} = \left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4}.$$

Somit lautet der Reflexionskoeffizient

$$R = \frac{\left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4}}{1 + \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4}} \quad (\text{IV.27a})$$

und der Transmissionskoeffizient

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}\right)^2 \frac{\sin^2(kL)}{4}}. \quad (\text{IV.27b})$$

Beide sind offensichtlich kleiner als 1 und sie erfüllen

$$T + R = 1, \quad (\text{IV.28})$$

was die Erhaltung der gesamten Wahrscheinlichkeit ausdrückt. Dank der letzteren Gleichung können wir uns mit der Untersuchung des Verhaltens des Transmissionskoeffizienten begnügen.

Unter Nutzung der Definitionen (IV.10) und (IV.18) kommt

$$\left(\frac{k}{k_0} - \frac{k_0}{k}\right)^2 = \frac{(k_0^2 - k^2)^2}{k_0^2 k^2} = \frac{V_0^2}{E(E + V_0)},$$

woraus die Abhängigkeit des Transmissionskoeffizienten von der Energie der Lösung folgt:

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(E + V_0)} \sin^2(kL)} \quad \text{mit} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}. \quad (\text{IV.29})$$

Diese Funktion von E wird in Abb. IV.4 dargestellt. Der Transmissionskoeffizient $T(E)$ nimmt tendenziell mit E und geht asymptotisch zu 1 bei hohen Energien. Physikalisch ist dieses mathematische Verhalten sinnvoll: ein Teilchen mit Energie $E \gg V_0$ „sieht“ den Potentialtopf nicht und fliegt dadurch, ohne gestört zu werden.

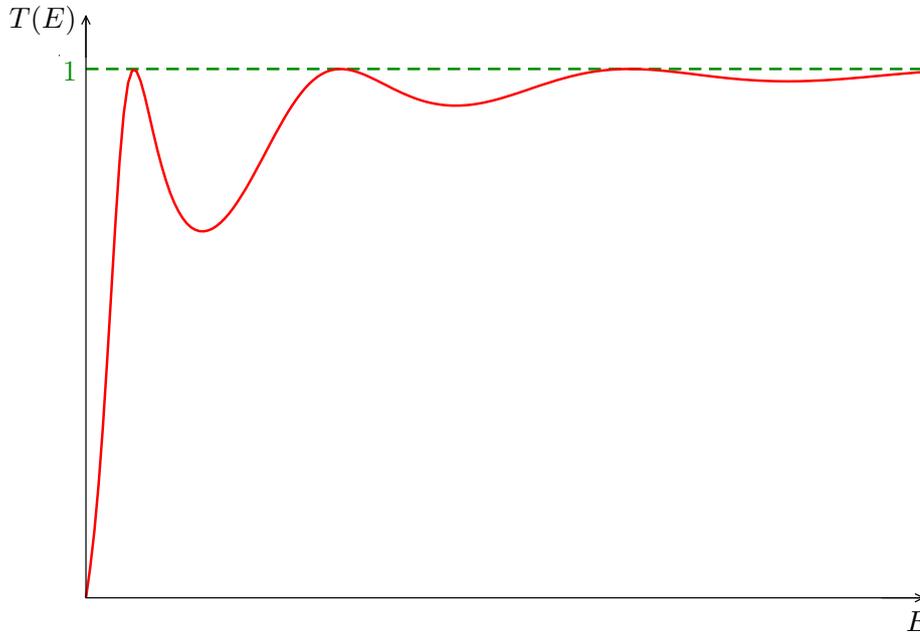


Abbildung IV.4 – Energieabhängigkeit des Transmissionskoeffizienten (IV.29).

Am Plot merkt man auch, dass der Transmissionskoeffizient $T(E)$ auch für bestimmte endliche Werte der Energie E Null wird, wenn der Sinus-Term im Nenner der Gl. (IV.29) verschwindet, und zwar für $kL = n\pi$ mit $n \in \mathbb{N}^*$, d.h.

$$E = -V_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{IV.30})$$

Für eine solche Energie findet eine *Resonanz* statt, und das Potential ist „transparent“ für die einfallende Welle: alles wird transmittiert ($T = 1$) bzw. nichts wird reflektiert ($R = 0$) — wie man auch direkt am Ausdruck von B [Gl. (IV.25)] sieht.

Für $kL = n\pi$ ist $2L$ ein Vielfaches der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ der Wellenfunktion (IV.22) im Bereich II. Dementsprechend „passt“ die letztere genau im Potentialtopf, d.h. deren Werte an den Rändern, die entweder in Phase oder um π phasenverschoben sind, haben den gleichen Betrag: $|\psi_E(L/2)| = |\psi_E(-L/2)|$ — was genau äquivalent zu $T = 1$ ist.

Alternativ kann man sich vorstellen, dass die bei $x = -L/2$ und $x = L/2$ reflektierten Wellen destruktiv im Bereich I interferieren.

Bemerkung: Interessanterweise stellt Gl. (IV.30) eine Art Quantisierung der Energiewerte dar — hier gibt es Resonanz nur für abzählbar viele Werte von E —, ähnlich wie bei den gebundenen Zuständen.

IV.2 Teilchen in einem unendlich hohen Kastenpotential

Ein mit dem Beispiel des Abschn. IV.1 verwandtes Problem — das eigentlich viel einfacher ist, dafür aber weniger reich an Phänomenen, weil es nur Bindungszustände gibt — ist die Suche nach den Energieeigenwerten E und -zuständen $\psi_E(x)$ eines Teilchens im unendlich hohen Kastenpotential

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } |x| \leq \frac{L}{2} \\ \infty & \text{für } |x| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (\text{IV.31})$$

mit $V_0 > 0$, vgl. Abb. IV.5.

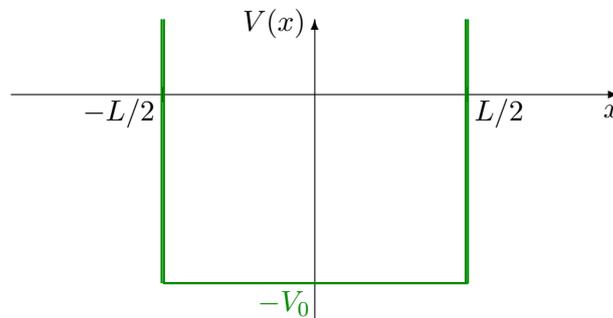


Abbildung IV.5 – Darstellung des unendlich hohen Kastenpotentials (IV.31).

Wegen der unendlichen Höhe des Potentials in den Bereichen mit $|x| > \frac{L}{2}$ muss die Wellenfunktion dort Null sein. Dagegen lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung (IV.4) im Bereich $|x| \leq \frac{L}{2}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} - V_0\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}\psi_E(x).$$

Da $E > -V_0$ ist, kann man $k > 0$ durch

$$E + V_0 \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{IV.32})$$

definieren. Dann kann die stationäre Schrödinger-Gleichung in der einfachen Form

$$\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = -k^2\psi_E(x) \quad \text{für } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$$

ausgedrückt werden, deren allgemeine Lösung

$$\psi_E(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) \quad \text{mit } A, B \in \mathbb{C} \quad (\text{IV.33})$$

ist.

In den Punkten $x = \pm \frac{L}{2}$ am Rand des Potentialtopfs muss die Eigenfunktion ψ_E Null sein, um deren Stetigkeit sicherzustellen:

$$\psi_E\left(-\frac{L}{2}\right) = \psi_E\left(\frac{L}{2}\right) = 0.$$

Diese zwei Bedingungen sind mit $\psi_E(x) = C_n \sin[k_n(x + \frac{L}{2})]$ mit einer Wellenzahl k der Form

$$k_n = n \frac{\pi}{L} \quad \text{für } n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{IV.34a})$$

erfüllt. Dementsprechend lauten die Eigenenergien

$$E_n = -V_0 + n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{für } n \in \mathbb{N}^*, \quad (\text{IV.34b})$$

d.h. die möglichen Werte der Energie sind quantisiert. Die zugehörigen normierten Eigenfunktionen sind durch

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[k_n \left(x + \frac{L}{2} \right) \right] = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[n\pi \left(\frac{x}{L} + \frac{1}{2} \right) \right] \quad \text{für } n \in \mathbb{N}^*, \quad -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \quad (\text{IV.34c})$$

und $\psi_n(x) = 0$ für $|x| > \frac{L}{2}$ gegeben, wobei der Vorfaktor aus der Normierungsbedingung folgt. Man prüft einfach, dass die Eigenfunktionen $\{\psi_n\}_{n \in \mathbb{N}^*}$ ein Orthonormalsystem bilden:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x)^* \psi_{n'}(x) dx = \delta_{nn'} \quad \text{für } n, n' \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{IV.35})$$

In Abb. IV.6 werden die ersten fünf Eigenfunktionen dargestellt.

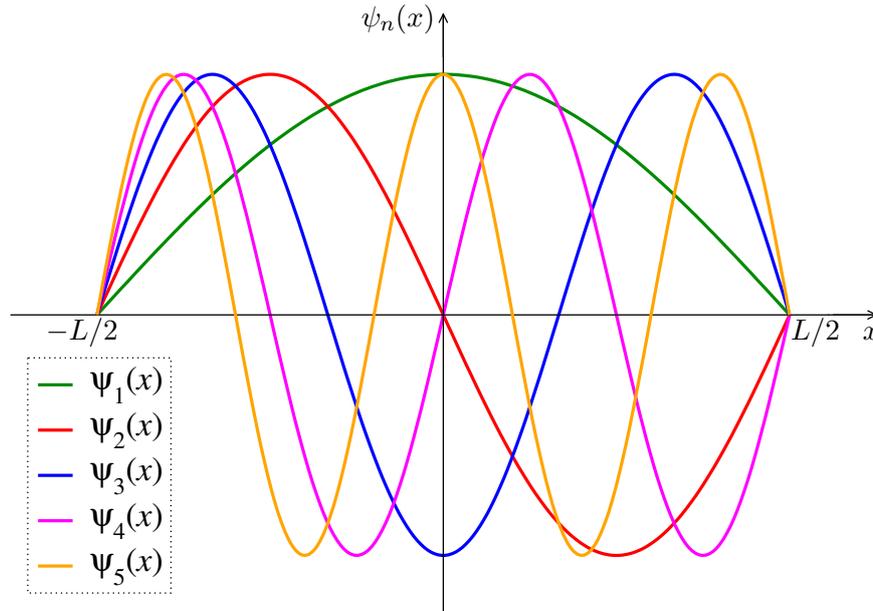


Abbildung IV.6 – Eigenfunktionen (IV.34c) in einem unendlich hohen Kastenpotential.

Bemerkungen:

- * Die Eigenfunktionen sind abwechselnd gerade und ungerade, anfangend mit einem geraden Grundzustand. Die Eigenfunktion ψ_n hat genau $n - 1$ Nullstellen im Intervall $] -\frac{L}{2}, \frac{L}{2}[$.
- * Die Ableitung ψ'_E ist unstetig in den Punkten $x = \pm \frac{L}{2}$, entsprechend der Anwesenheit von unendlichen hohen Sprüngen des Potentials.
- * Die Eigenenergien (IV.34b) sind die gleichen wie die Energien (IV.30) von Streuzuständen in einem endlichen Kastenpotential, bei denen der Reflexionskoeffizient verschwindet.

IV.3 Teilchen in einem periodischen Potential

kommt bald!

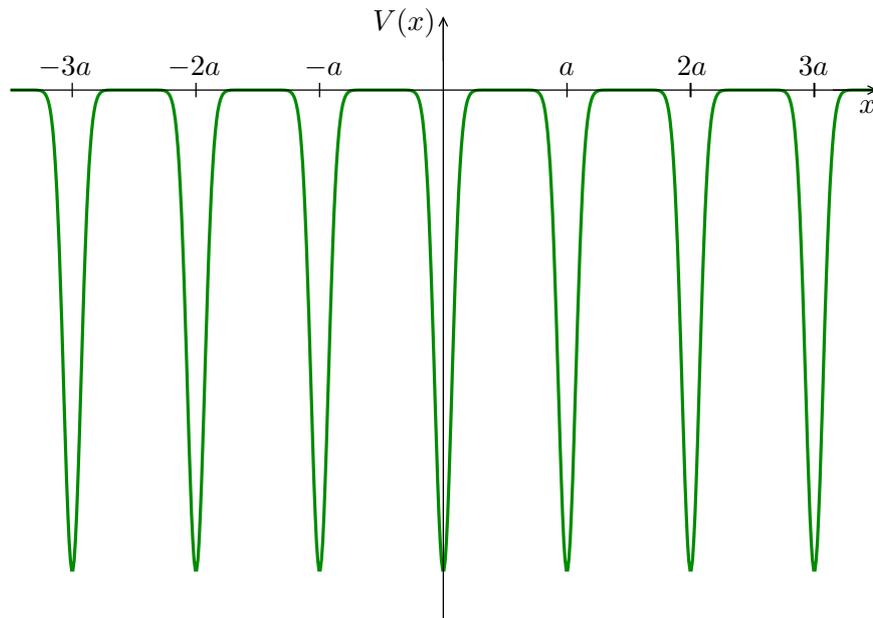


Abbildung IV.7 – Periodisches Potential

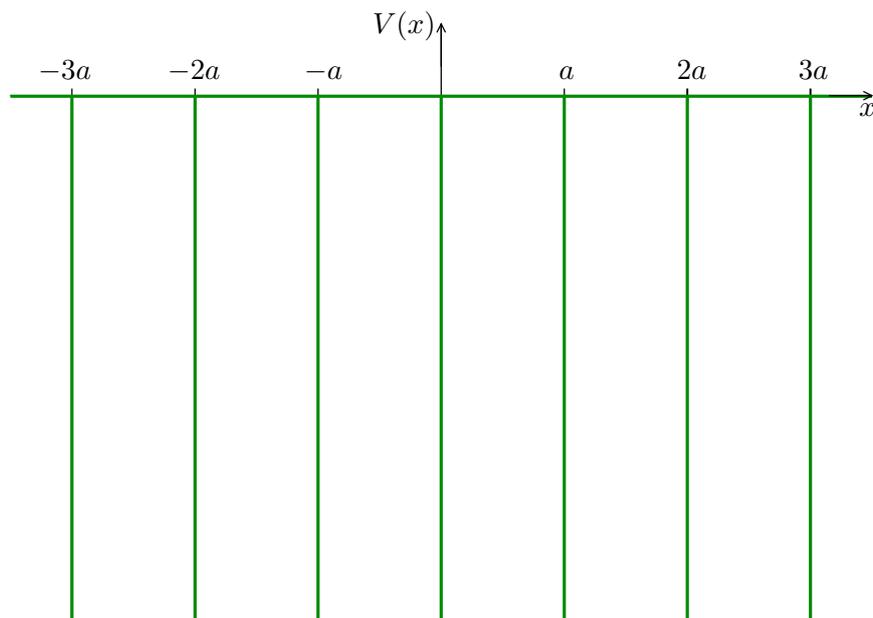


Abbildung IV.8 – Dirac-Kamm

IV.4 Eindimensionaler harmonischer Oszillator

Als nächstes Beispiel betrachten wir den Fall eines Teilchens mit Masse m im Potential

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad \text{mit } \omega > 0, \quad (\text{IV.36})$$

das klassisch einen *harmonischen Oszillator* mit Kreisfrequenz ω beschreibt.

IV.4.1 Analytische Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung

IV.4.1 a Eigenwerte und -funktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators

Mit dem Potential (IV.36) lautet die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi_E(x) = E\psi_E(x). \quad (\text{IV.37})$$

Unter Einführung der dimensionslosen Variablen

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (\text{IV.38a})$$

und

$$\varepsilon \equiv \frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega} \quad (\text{IV.38b})$$

nimmt die stationäre Schrödinger-Gleichung (IV.37) die dimensionslose Form

$$-\frac{d^2\psi_\varepsilon(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2\psi_\varepsilon(\xi) = \varepsilon\psi_\varepsilon(\xi) \quad (\text{IV.39})$$

an, wobei die unbekannte Funktion unbenannt wurde: $\psi_\varepsilon(\xi) = \psi_E(x)$. Dabei handelt es sich um lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung: für jeden $\varepsilon \in \mathbb{R}$ existieren zwei linear unabhängige Lösungen auf \mathbb{R} , und jede Linearkombination davon ist auch Lösung für den gleichen Wert von ε .

Physikalisch sind aber nur quadratintegrale Lösungen passend. Wie wir im § IV.4.1 c unten sehen werden, existieren solche nur wenn ε der Form

$$\varepsilon_n = 2n + 1 \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (\text{IV.40a})$$

ist, d.h. nur für abzählbar viele diskrete Werte von ε . Die zugehörigen Lösungen der dimensionslosen Differentialgleichung (IV.39) lauten

$$\psi_{\varepsilon_n}(\xi) = CH_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad \text{mit } C \in \mathbb{C}, \quad (\text{IV.40b})$$

wobei H_n das n -te *Hermiteische Polynom* ist.⁽²²⁾ Beispielsweise lauten die ersten vier Hermiteischen Polynome

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad \dots \quad (\text{IV.41})$$

Kommt man nun zurück zu den dimensionsbehafteten Größen, so sind die Eigenenergien des eindimensionalen harmonischen Oszillators

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (\text{IV.42a})$$

und die zugehörigen, auf 1 normierten Wellenfunktionen

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (\text{IV.42b})$$

⁽²²⁾ Einige Eigenschaften dieser Polynome werden im Anhang B.2 dargelegt.

IV.4.1 b Eigenschaften

In diesem Paragraphen werden einige Eigenschaften der Eigenelemente (IV.42) der stationären Schrödinger-Gleichung für den eindimensionalen harmonischen Operator aufgelistet.

- Laut Gl. (IV.42a) ist das Energiespektrum diskret — obwohl die Ortsvariable x jeden reellen Wert annehmen kann, so dass der Hilbert-Raum des Oszillators unendlichdimensional ist.

Jede Funktion von x kann als Linearkombination der Eigenfunktionen $\{\psi_n(x)\}_{n \in \mathbb{N}}$ geschrieben werden, auch wenn diese nur abzählbar ist: die Eigenfunktionen bilden eine *Hilbert-Basis*.

- Die sukzessiven Energieniveaus E_n sind äquidistant und jedes Niveau ist nicht entartet.
Die „zweite“ Lösung der Differentialgleichung (IV.37) mit der gleichen Energie E_n ist nicht normierbar.
- Der Grundzustand hat eine nicht-verschwindende *Nullpunktenergie* $E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$.
- Die Eigenfunktionen sind alternativ gerade und ungerade: $\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$, wie man am Beispiel der fünf ersten Eigenfunktionen in Abb. IV.9 sieht.
- $\psi_n(x)$ hat genau n Nullstellen.

Beide Eigenschaften gelten schon für die Hermiteschen Polynome $H_n(x)$.

- Da die Eigenfunktionen entweder gerade oder ungerade sind, ist deren Betragsquadrat immer gerade. Daraus folgt, dass die Erwartungswerte von Position und Impuls in einem beliebigen Energieeigenzustand ψ_n verschwinden:

$$\langle x \rangle_{\psi_n} = 0 \quad \text{und} \quad \langle p \rangle_{\psi_n} = 0. \quad (\text{IV.43a})$$

Dazu berechnet man noch

$$\langle x^2 \rangle_{\psi_n} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{m\omega} \quad (\text{IV.43b})$$

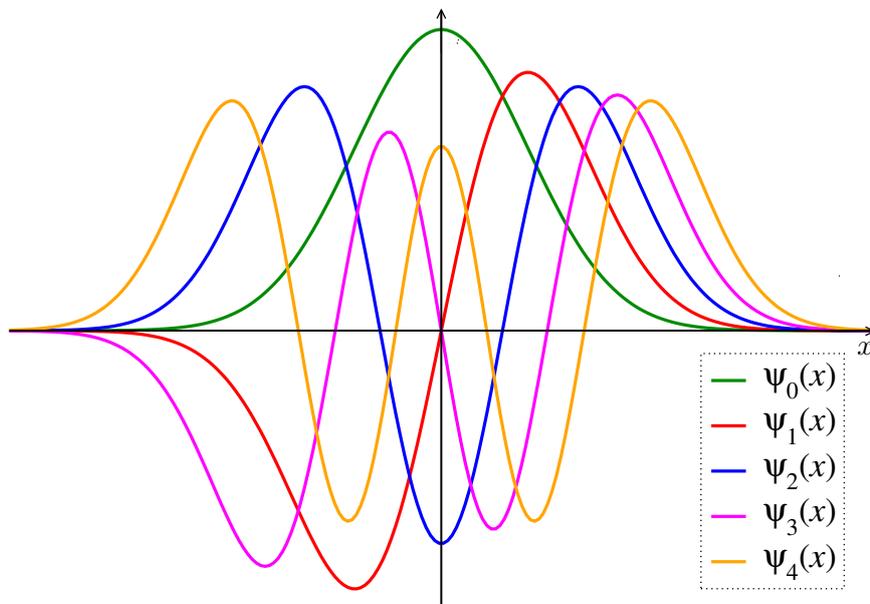


Abbildung IV.9 – Wellenfunktionen (IV.42b) der fünf niedrigsten Energieniveaus des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

und

$$\langle p^2 \rangle_{\psi_n} = \left(n + \frac{1}{2} \right) m \hbar \omega. \quad (\text{IV.43c})$$

Beweis: später! (Aufgabe?)

Da $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle$ und $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle$ hier gelten, lautet die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation im Energieeigenzustand ψ_n

$$(\Delta x)_{\psi_n} (\Delta p)_{\psi_n} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \geq \frac{\hbar}{2} \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.43d})$$

Dabei merkt man, dass die Nullpunktenergie nötig ist, damit die Ungleichung auch im Grundzustand gilt.

Bemerkung: Gleichung (IV.43b) besagt auch, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_n(x)|^2$ mit wachsendem n breiter wird und weiter weg von $\langle x \rangle = 0$ lokalisiert ist, vgl. Abb. IV.10.

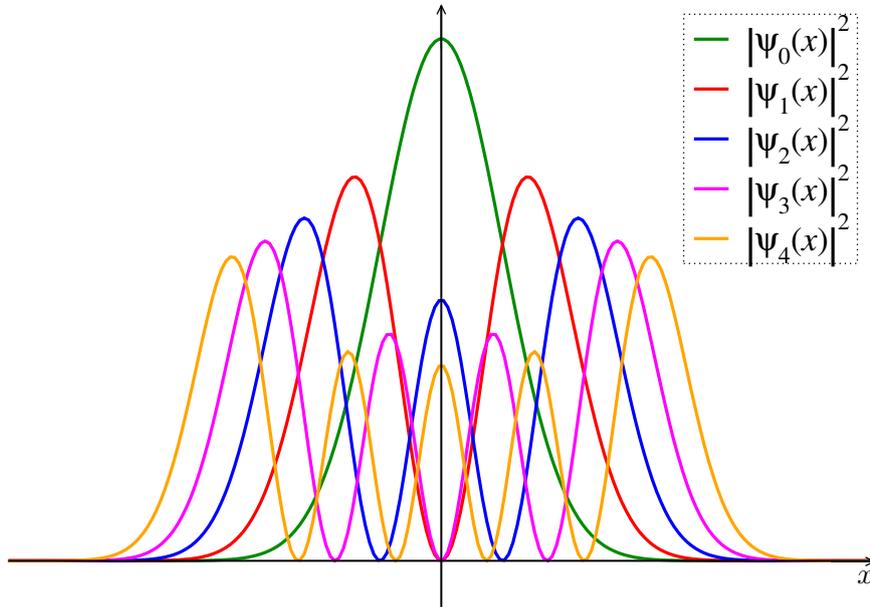


Abbildung IV.10 – Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die fünf niedrigsten Energieniveaus des eindimensionalen harmonischen Oszillators.

IV.4.1 c Herleitung der normierbaren Lösungen

Im Limes $\xi \gg \sqrt{\varepsilon}$ bei festem $\varepsilon \in \mathbb{R}$ ist der Term in der rechten Seite von Gl. (IV.39) vernachlässigbar gegenüber dem zweiten Term im rechten Glied, so dass

$$-\frac{d^2 \psi_\varepsilon(\xi)}{d\xi^2} + \xi^2 \psi_\varepsilon(\xi) \approx 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2 \psi_\varepsilon(\xi)}{d\xi^2} \approx \xi^2 \psi_\varepsilon(\xi) \quad (\text{IV.44})$$

gelten muss. Die Lösungen dieser (approximativen) Differentialgleichung sind der Form

$$A e^{-\xi^2/2} + B e^{\xi^2/2} \quad \text{mit} \quad A, B \in \mathbb{C}.$$

Dabei werden die Lösungen, die sich wie $e^{\xi^2/2}$ verhalten, nicht quadratintegrabel sein, und somit uninteressant für das *physikalische* Problem unter Betrachtung. Das heißt, dass die physikalisch relevanten Lösungen für großes ξ wie $\psi_\varepsilon(\xi) \propto e^{-\xi^2/2}$ nach 0 gehen sollten. Dementsprechend werden Lösungen von Gl. (IV.39) der Form

$$\psi_\varepsilon(\xi) = \chi_\varepsilon(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (\text{IV.45})$$

gesucht. Unter Nutzung der Produkt- und Kettenregeln findet man für die ersten zwei Ableitungen von ψ_ε

$$\psi'_\varepsilon(\xi) = [\chi'_\varepsilon(\xi) - \xi\chi_\varepsilon(\xi)] e^{-\xi^2/2}, \quad \psi''_\varepsilon(\xi) = [\chi''_\varepsilon(\xi) - 2\xi\chi'_\varepsilon(\xi) + (\xi^2 - 1)\chi_\varepsilon(\xi)] e^{-\xi^2/2}.$$

Das Einsetzen dieser $\psi_\varepsilon(\xi)$ und $\psi''_\varepsilon(\xi)$ in die Differentialgleichung (IV.39) ergibt

$$-[\chi''_\varepsilon(\xi) - 2\xi\chi'_\varepsilon(\xi) + (\xi^2 - 1)\chi_\varepsilon(\xi)] e^{-\xi^2/2} + \xi^2\chi_\varepsilon(\xi) e^{-\xi^2/2} = \varepsilon\chi_\varepsilon(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

d.h., nach Division durch den immer nicht-verschwindenden Faktor $e^{-\xi^2/2}$ und einiger Umschreibung

$$\chi''_\varepsilon(\xi) - 2\xi\chi'_\varepsilon(\xi) + (\varepsilon - 1)\chi_\varepsilon(\xi) = 0. \quad (\text{IV.46})$$

Diese lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung heißt *Hermitesche-Differentialgleichung*.

Um deren Lösungen zu finden, kann man die Frobenius^(aa)-Methode benutzen, d.h. einen Taylor-Reihen-Ansatz

$$\chi_\varepsilon(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k, \quad (\text{IV.47})$$

mit komplexen Koeffizienten a_k betrachten. Sukzessive Ableitungen liefern

$$\chi'_\varepsilon(\xi) = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \xi^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) a_{k+1} \xi^k,$$

und

$$\chi''_\varepsilon(\xi) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k+1) a_{k+1} \xi^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)(k+2) a_{k+2} \xi^k.$$

Diese Taylor-Reihen können dann in die Hermitesche Differentialgleichung eingesetzt werden:

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+1)(k+2) a_{k+2} - 2k a_k + (\varepsilon - 1) a_k] \xi^k = 0. \quad (\text{IV.48})$$

Da die Nullfunktion auf der rechten Seite eine Taylor-Entwicklung mit identisch verschwindenden Koeffizienten hat, folgt aus der Eindeutigkeit der Taylor-Reihe

$$(k+1)(k+2) a_{k+2} - 2k a_k + (\varepsilon - 1) a_k = 0 \quad \forall k \in \mathbb{N}$$

d.h.

$$a_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(k+1)(k+2)} a_k \quad \forall k \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.49})$$

Somit erhält man eine Rekursionsformel für die Koeffizienten a_n : die Angabe von komplexen Zahlen a_0 und a_1 bestimmt die ganze Taylor-Reihe für einen bestimmten Wert von ε .

Diese zwei „Freiheitsgrade“ a_0, a_1 entsprechen der Existenz zweier linear unabhängigen Lösungen für jeden ε .

Sei erstens angenommen, dass ε der Form (IV.40a) ist: $\varepsilon = 2n + 1$ mit $n \in \mathbb{N}$. Dann folgt aus der Rekursionsformel $a_{n+2} = 0$ und allgemeiner

$$a_k = 0 \quad \text{für alle } k = n + 2k' \quad \text{mit } k' \in \mathbb{N}^*.$$

Falls n beispielsweise gerade ist, $n = 2n'$, sind alle geraden Koeffizienten a_{2j} ab $j = n' + 1$ Null. Wenn dazu a_1 Null ist, und somit alle ungeraden Koeffizienten a_{2j+1} mit $j \in \mathbb{N}$, besteht die Taylor-Reihe (IV.47) aus nur endlich vielen Termen:

$$\chi_\varepsilon(\xi) = \sum_{j=0}^{n'} a_{2j} \xi^{2j},$$

^(aa)F. F. FROBENIUS, 1849–1917

d.h. $\chi_\varepsilon(\xi)$ ist ein Polynom in ξ vom Grad n — und genauer das n -te Hermitesche Polynom $H_n(\xi)$. In diesem Fall ist $\psi_\varepsilon(\xi) = \chi_\varepsilon(\xi) e^{-\xi^2/2}$ integrierbar.

Wenn ε nicht der Form $2n + 1$ mit $n \in \mathbb{N}$ ist, werden die Koeffizienten a_k nie Null sein. Für große Werte von k führt die Rekursionsformel (IV.49) zu

$$a_{k+2} \approx \frac{2}{k} a_k \quad \text{für } k \gg 1. \quad (\text{IV.50})$$

Daraus folgert man, dass die resultierende Funktion annähernd durch

$$\chi_\varepsilon(\xi) \approx A e^{\xi^2}$$

gegeben ist, so dass die Funktion $\psi_\varepsilon(\xi) = \chi_\varepsilon(\xi) e^{-\xi^2/2} \approx A e^{\xi^2/2}$ nicht normierbar ist.

Aus der approximativen Rekursionsformel (IV.50) folgen für die geraden und ungeraden Koeffizienten die jeweiligen Näherungen

$$a_{2j} \approx A_g \frac{2^j}{(2j)(2j-2)\cdots 2} = A_g \frac{2^j}{2^j j!} \approx \frac{A_g}{j!}$$

mit einer Zahl $A_g \in \mathbb{C}$ und ähnlich

$$a_{2j+1} \approx A_u \frac{2^j}{(2j+1)(2j-1)\cdots 3} \approx A_u \frac{2^j}{2^j j!} \approx \frac{A_u}{j!}$$

mit $A_u \in \mathbb{C}$. Damit ergibt sich für die Funktion χ_ε

$$\chi_\varepsilon(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k = \sum_{j=0}^{\infty} (a_{2j} \xi^{2j} + a_{2j+1} \xi^{2j+1}) \approx \sum_{j=0}^{\infty} \frac{A_g}{j!} \xi^{2j} + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{A_u}{j!} \xi^{2j+1} = A_g e^{\xi^2} + A_u \xi e^{\xi^2},$$

und somit $\chi_\varepsilon(\xi) \propto e^{\xi^2}$, wenn man sich nur für das grobe Verhalten interessiert.

IV.4.2 Algebraische Lösung

Dem Potential (IV.36) entspricht der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2. \quad (\text{IV.51})$$

Ausgehend von dieser Form und vom fundamentalen Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \mathbb{1}_{\mathcal{H}}$ kann man die Energieniveaus E_n , d.h. die Eigenwerte von \hat{H} , und die zugehörigen Eigenvektoren bestimmen.

IV.4.2 a Leiteroperatoren

Um das Problem zu umformulieren, führt man die (dimensionlosen) Operatoren

$$\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (\text{IV.52a})$$

und sein hermitesch Konjugierte

$$\hat{a}^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \quad (\text{IV.52b})$$

ein. Aus Gründen, die später erklärt werden, heißen diese Operatoren kollektiv *Leiteroperatoren*.

Bemerkung: Offensichtlich sind \hat{a} und \hat{a}^\dagger nicht hermitesch, d.h. sie sind nicht Observablen.

Die Definitionen (IV.52) können invertiert werden, um \hat{x} und \hat{p} durch \hat{a} und \hat{a}^\dagger auszudrücken:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad (\text{IV.53a})$$

$$\hat{p} = \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} \frac{\hat{a} - \hat{a}^\dagger}{i}. \quad (\text{IV.53b})$$

Für später wird es nützlich sein, die Vertauschungsrelationen der Operatoren (IV.52) zu kennen. Natürlich gilt einerseits

$$[\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = \hat{0} \quad (\text{IV.54a})$$

wobei $\hat{0}$ den Null-Operator bezeichnet. Dann findet man

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}_{\mathcal{H}}. \quad (\text{IV.54b})$$

Unter Nutzung der Linearität des Kommutators kommt mit den Definitionen von \hat{a} und \hat{a}^\dagger

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right] = -\frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] + \frac{i}{2\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = -\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{p}].$$

Der fundamentale Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1}_{\mathcal{H}}$ liefert das gesuchte Ergebnis. \square

IV.4.2b Der Operator \hat{N}

Ausgedrückt durch die Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger nimmt der Hamilton-Operator (IV.51) die einfache Form

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \hat{1}_{\mathcal{H}} \right) \quad (\text{IV.55})$$

an. Dies lässt sich noch als

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \hat{1}_{\mathcal{H}} \right) \quad (\text{IV.56})$$

schreiben, wobei der Operator \hat{N} gemäß

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (\text{IV.57})$$

definiert ist. Da $(\hat{a}^\dagger \hat{a})^\dagger = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger)^\dagger = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ ist \hat{N} hermitesch, so dass dessen Eigenwerte reell sind. Bevor wir diese Eigenwerte suchen, können wir noch die Kommutatoren

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (\text{IV.58a})$$

und

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad (\text{IV.58b})$$

bestimmen.

Es gelten nämlich einerseits

$$[\hat{N}, \hat{a}] = \hat{N}\hat{a} - \hat{a}\hat{N} = (\hat{a}^\dagger \hat{a})\hat{a} - \hat{a}(\hat{a}^\dagger \hat{a}) = (\hat{a}^\dagger \hat{a})\hat{a} - (\hat{a}\hat{a}^\dagger)\hat{a} = -[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]\hat{a},$$

woraus Gl. (IV.58a) unter Nutzung der Vertauschungsrelation (IV.54b) folgt, und andererseits

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{N}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{N} = (\hat{a}^\dagger \hat{a})\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a}) = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a}) - \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a}) = \hat{a}^\dagger [\hat{a}, \hat{a}^\dagger],$$

was den Kommutator (IV.58b) ergibt. \square

IV.4.2c Bestimmung der Eigenelemente des Hamilton-Operators

Da die Operatoren \hat{N} und \hat{H} offensichtlich miteinander kommutieren, s. Gl. (IV.56) haben sie die gleichen Eigenvektoren. Sei $|\lambda\rangle$ ein solcher Eigenvektor, Eigenket von \hat{N} mit dem Eigenwert λ

$$\hat{N}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle, \quad (\text{IV.59})$$

und demzufolge Eigenket von \hat{H} mit dem Eigenwert $\hbar\omega(\lambda + \frac{1}{2})$:

$$\hat{H}|\lambda\rangle = \left(\lambda + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|\lambda\rangle. \quad (\text{IV.60})$$

Da \hat{N} hermitesch ist, ist λ reell. Dazu kann man zeigen, dass es nicht-negativ sein muss. Berechnet nämlich das Matrixelement $\langle\lambda|\hat{N}|\lambda\rangle$, so gilt einerseits

$$\langle\lambda|\hat{N}|\lambda\rangle = \lambda\langle\lambda|\lambda\rangle = \lambda,$$

und andererseits, unter Nutzung der Definition des Operators \hat{N}

$$\langle\lambda|\hat{N}|\lambda\rangle = \langle\lambda|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\lambda\rangle = \|\hat{a}|\lambda\rangle\|^2 \geq 0,$$

wobei $\|\hat{a}|\lambda\rangle\|$ die Norm von $\hat{a}|\lambda\rangle$ bezeichnet. Aus beiden Gleichungen folgt, dass λ nicht-negativ ist. Genauer gilt

$$\lambda > 0 \quad \text{oder} \quad \lambda = 0 \quad \text{und} \quad \hat{a}|\lambda\rangle = |\emptyset\rangle. \quad (\text{IV.61})$$

Als nächstes kann man die Wirkung von \hat{N} auf den Vektor $\hat{a}|\lambda\rangle$ berechnen:

$$\hat{N}\hat{a}|\lambda\rangle = ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N})|\lambda\rangle.$$

Aus dem Kommutator (IV.58a) folgt $[\hat{N}, \hat{a}]|\lambda\rangle = -\hat{a}|\lambda\rangle$, während Gl. (IV.59) zu $\hat{a}\hat{N}|\lambda\rangle = \lambda\hat{a}|\lambda\rangle$ führt. Daher gilt

$$\hat{N}\hat{a}|\lambda\rangle = (\lambda - 1)\hat{a}|\lambda\rangle, \quad (\text{IV.62a})$$

d.h. $\hat{a}|\lambda\rangle$ ist Eigenvektor von \hat{N} mit dem Eigenwert $\lambda - 1$, sofern $\hat{a}|\lambda\rangle$ nicht der Nullvektor $|\emptyset\rangle$ ist. Rekursiv findet man⁽²³⁾

$$\hat{N}\hat{a}^k|\lambda\rangle = (\lambda - k)\hat{a}^k|\lambda\rangle \quad \forall k \in \mathbb{N}, \quad (\text{IV.62b})$$

d.h. $\hat{a}^k|\lambda\rangle$ ist Eigenvektor von \hat{N} mit dem Eigenwert $\lambda - k$, vorausgesetzt $\hat{a}^k|\lambda\rangle \neq |\emptyset\rangle$.

Nun darf $\lambda - k$ nicht für alle Werte von $k \in \mathbb{N}$ Eigenwert sein: irgendwann wird $\lambda - k$ negativ, im Widerspruch zur gefundenen Nicht-Negativität der Eigenwerte. Daher muss λ eine natürliche Zahl n sein:

$$\hat{N}|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle \quad \implies \quad \lambda = n \in \mathbb{N}.$$

Dann gilt $\lambda - n = 0$, d.h. $\hat{a}^n|\lambda = n\rangle$ ist Eigenket von \hat{N} mit dem Eigenwert 0. Dies entspricht dem zweiten Fall in Gl. (IV.61), so dass $\hat{a}\hat{a}^n|\lambda = n\rangle = \hat{a}^{n+1}|\lambda = n\rangle$ der Nullvektor ist. Allgemeiner definieren die $\hat{a}^{n+k}|\lambda = n\rangle$ mit $k \in \mathbb{N}^*$ keinen neuen Eigenvektor, weil sie alle gleich $|\emptyset\rangle$ sind.

Betrachte man jetzt $\hat{N}\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle$, so gilt

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle = [\hat{N}, \hat{a}^\dagger]|\lambda\rangle + \hat{a}^\dagger\hat{N}|\lambda\rangle = \hat{a}^\dagger|\lambda\rangle + \lambda\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle,$$

d.h.

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle = (\lambda + 1)\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle, \quad (\text{IV.63a})$$

was bedeutet, dass $\hat{a}^\dagger|\lambda\rangle$ Eigenvektor von \hat{N} mit dem Eigenwert $\lambda + 1$ ist. Wiederum wird $(\hat{a}^\dagger)^2|\lambda\rangle$ Eigenvektor mit dem Eigenwert $\lambda + 2$ sein, und allgemeiner

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger)^k|\lambda\rangle = (\lambda + k)(\hat{a}^\dagger)^k|\lambda\rangle \quad \forall k \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.63b})$$

⁽²³⁾Mit $\hat{N}\hat{a}^{k+1}|\lambda\rangle = (\hat{N}\hat{a})\hat{a}^k|\lambda\rangle = (\hat{a}\hat{N} + [\hat{N}, \hat{a}])\hat{a}^k|\lambda\rangle = [(\lambda - k)\hat{a} - \hat{a}]\hat{a}^k|\lambda\rangle = (\lambda - k - 1)\hat{a}^k|\lambda\rangle$.

Da λ eine natürliche Zahl n ist, werden alle $n+k$ Eigenwerte von \hat{N} sein. Somit sind die Eigenwerte von \hat{N} genau die natürlichen Zahlen $n \in \mathbb{N}$. Die zugehörigen auf 1 normierten Eigenkets⁽²⁴⁾ werden ab jetzt mit $\{|n\rangle\}$ bezeichnet:

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.64a})$$

Laut Gl. (IV.60) sind das auch die Eigenvektoren des Hamilton-Operators \hat{H}

$$\hat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle \equiv E_n|n\rangle \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.64b})$$

Natürlich findet man die gleichen Energie-Eigenwerte (IV.42a) wie in der analytischen Methode.

Insbesondere existiert ein Eigenvektor $|0\rangle$ zum Eigenwert 0: $\hat{N}|0\rangle = 0|0\rangle = |\emptyset\rangle$, der laut Gl. (IV.61) auch dadurch charakterisiert ist, dass er im Kern des Operators \hat{a} ist:

$$\hat{a}|0\rangle = |\emptyset\rangle. \quad (\text{IV.65})$$

Laut Gl. (IV.64b) ist $|0\rangle$ der Eigenvektor von \hat{H} mit der kleinsten Energie $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$: $|0\rangle$ ist der *Grundzustand* des harmonischen Oszillators.

Bemerkung: Der Grundzustand $|0\rangle$ und der Null-Vektor $|\emptyset\rangle$ müssen nicht verwechselt werden! Der erstere ist auf 1 normiert, $\langle 0|0\rangle = 1$, der andere ist der einzige Vektor mit verschwindender Norm, $\langle \emptyset|\emptyset\rangle = 0$.

Laut Gl. (IV.63b) mit $\lambda = 0$ und $k = n$ ist $(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle$ Eigenvektor von \hat{N} mit dem Eigenwert n , d.h. proportional zu $|n\rangle$:

$$|n\rangle = C_n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \quad \text{mit } C_n \in \mathbb{R}^*, \quad n \in \mathbb{N}$$

mit offensichtlich $C_0 = 1$ für den Fall $n = 0$. Daraus folgt sofort

$$|n\rangle = C_n \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger)^{n-1} |0\rangle = \frac{C_n}{C_{n-1}} \hat{a}^\dagger |n-1\rangle \quad \text{für } n \in \mathbb{N}^*.$$

Da $|n\rangle$ und $|n-1\rangle$ definitionsgemäß auf 1 normiert sind, gilt

$$1 = \langle n|n\rangle = \left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 \langle n-1|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n-1\rangle.$$

Unter Nutzung von $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger\hat{a} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{N} + \hat{1}_{\mathcal{H}}$ kommt

$$\langle n-1|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n-1\rangle = \langle n-1|\hat{N}|n-1\rangle + \langle n-1|\hat{1}_{\mathcal{H}}|n-1\rangle = [(n-1) + 1]\langle n-1|n-1\rangle = n$$

und daher

$$1 = \langle n|n\rangle = \left| \frac{C_n}{C_{n-1}} \right|^2 n \quad \Leftrightarrow \quad |C_n| = \frac{|C_{n-1}|}{\sqrt{n}}.$$

Daraus folgt rekursiv $|C_n| = |C_0|/\sqrt{n!} = 1/\sqrt{n!}$. Indem man C_n reell positiv wählt, gilt schließlich

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle. \quad (\text{IV.66})$$

Aus dieser Formel folgert man sofort

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (\text{IV.67a})$$

⁽²⁴⁾ ..., die wie immer nur bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\delta}$ eindeutig sind.

und, unter Nutzung der Vertauschungsrelation (IV.54b)

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{IV.67b})$$

Mit $\hat{a}\hat{a}^\dagger = \hat{N} + \hat{1}_{\mathcal{H}}$ (s. oben) gilt

$$\hat{a}|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\hat{a}\hat{a}^\dagger \frac{(\hat{a}^\dagger)^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}(\hat{N} + \hat{1}_{\mathcal{H}})|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}(n-1+1)|n-1\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad \square$$

Da der Operator \hat{a}^\dagger bzw. \hat{a} aus dem n -ten auf das $(n+1)$ -te bzw. $(n-1)$ -te Energieniveau führt, wird \hat{a}^\dagger *Aufsteige-* oder *Erzeugungsoperator* und \hat{a} *Absteige-* oder *Vernichtungsoperator* genannt.⁽²⁵⁾ Die Eigenschaften (IV.67) rechtfertigen auch die gemeinsame Bezeichnung *Leiteroperatoren*, wenn man sich die sukzessiven äquidistanten Energieniveaus als Leiterstufen vorstellt.

IV.4.2 d Wellenfunktionen in Ortsdarstellung

Schließlich kann man anhand der Ergebnisse des letzten Paragraphen die Wellenfunktionen in Ortsdarstellung (IV.42b) wieder finden.

Dafür kann man zuerst in der charakteristischen Eigenschaft (IV.65) des Grundzustands den Absteigeoperator \hat{a} durch die Orts- und Impulsoperatoren ausdrücken:

$$\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) |0\rangle = |\emptyset\rangle, \quad (\text{IV.68})$$

wobei die Definition (IV.52a) benutzt wurde. Das Produkt mit $\langle x|$ liefert dann unter Berücksichtigung der Korrespondenzen (III.13) und (III.16) die zugehörige Ortsdarstellung

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x \psi_0(x) + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_0(x) = 0 \quad \text{mit} \quad \psi_0(x) \equiv \langle x|0\rangle.$$

Nach trivialer Umschreibung ergibt sich

$$\frac{d\psi_0(x)}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0(x) = 0, \quad (\text{IV.69})$$

d.h. eine Differentialgleichung erster Ordnung mit allgemeiner Lösung $C e^{-m\omega x^2/2\hbar}$ mit $C \in \mathbb{C}$. Die (bis auf einen Phasenfaktor) einzige Lösung, deren Betragsquadrat auf 1 normiert ist, ist

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (\text{IV.70})$$

Diese Funktion stimmt mit der Wellenfunktion überein, die sich aus Gl. (IV.42b) im Fall $n = 0$ ergibt.

Bemerkung: Eigentlich zeigt Gl. (IV.69) zwei Sachen, die in der Herleitung des § IV.4.2 c stillschweigend angenommen wurden. Erstens *existiert* $\psi_0(x)$ und damit der Grundzustand $|0\rangle$. Zweitens ist $\psi_0(x)$ und damit $|0\rangle$ „eindeutig“ festgelegt, d.h. das niedrigste Energieniveau ist nicht entartet.

Ausgehend von ψ_0 kann man die Wellenfunktionen in Ortsdarstellung der höheren Energieniveaus bestimmen. Die Beziehung (IV.66) zwischen $|n\rangle$ und $|0\rangle$ kann nämlich noch in der Form

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right)^n |0\rangle$$

umgeschrieben werden, d.h. in Ortsdarstellung mit $\psi_n(x) \equiv \langle x|n\rangle$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{d}{dx} \right)^n \psi_0(x) \quad \text{für} \quad n \in \mathbb{N}. \quad (\text{IV.71})$$

Man kann prüfen, dass diese Formel genau das gleiche wie Gl. (IV.42b) ergibt.

⁽²⁵⁾Vgl. auch die Operatoren \hat{S}^+ und \hat{S}^- des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems im § II.3.2 e.

Literatur zum Kapitel IV

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 1 & 5.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil II Kap. 11, 12 14 & Teil III.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. VI & VII.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 2.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. III § 22–25.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 3 & 12.1–12.2.
- Nolting, *Quantenmechanik — Grundlagen* [13], Kap. 4 & 12.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 3.

KAPITEL V

Symmetrien in der Quantenmechanik

V.1 Grundbegriffe über Symmetrien

In diesem Kapitel werden wir simultane Transformationen \mathcal{T} der Zeitkoordinate und des Ortsvektors (bezüglich eines gegebenen Bezugssystems) und des Zustandsvektors eines physikalischen Systems

$$\mathcal{T}: \begin{cases} t \rightarrow t' & \text{(V.1a)} \\ \vec{r} \rightarrow \vec{r}' & \text{(V.1b)} \\ |\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle & \text{(V.1c)} \end{cases}$$

betrachten, entsprechend einer Änderung des Gesichtspunkts auf das System.

V.1.1 Symmetrietransformationen

Eine Transformation der Art (V.1) heißt *Symmetrietransformation*, wenn sie die Naturgesetze invariant lässt.⁽²⁶⁾ Dabei ist die Bedeutung der „geometrischen“ Transformation (V.1b) intuitiv: das System wird z.B. verschoben oder gedreht, so dass sich seine Position ändert. Dann stellt Gl. (V.1c) die Transformation des Zustands dar, die aus der Änderung der Position folgt.

In der obigen Beschreibung wird von einer Verschiebung des physikalischen Systems im Raum unter der geometrischen Transformation: dabei handelt es sich um eine sog. *aktive Transformation*. Im Gegensatz bleibt bei einer *passiven Transformation* das physikalische System fest, während das Bezugs- und das Koordinatensystem, in denen es beschrieben wird, geändert wird. Beide Möglichkeiten führen zum gleichen Formalismus, wobei einer aktiven Transformation \mathcal{T} die passive Transformation \mathcal{T}^{-1} entspricht.

Wenn die Naturgesetze invariant bleiben, müssen unter einer Symmetrietransformation \mathcal{T} insbesondere alle quadrierten Skalarprodukte $|\langle\chi|\psi\rangle|^2$ unverändert bleiben:

$$|\langle\chi'|\psi'\rangle|^2 = |\langle\chi|\psi\rangle|^2 \quad \forall |\psi\rangle, |\chi\rangle \in \mathcal{H}. \quad \text{(V.2)}$$

$|\langle\chi|\psi\rangle|^2$ stellt die Wahrscheinlichkeit (oder Wahrscheinlichkeitsdichte) für das Ergebnis einer Messung dar, die durch die Transformation definitionsgemäß nicht geändert werden darf.

Da $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ Vektoren desselben Hilbert-Raums \mathcal{H} sind, existiert ein Operator $\hat{\mathcal{S}}$ auf \mathcal{H} derart, dass

$$|\psi'\rangle = \hat{\mathcal{S}}(\mathcal{T})|\psi\rangle$$

gilt, wobei die genaue Form von $\hat{\mathcal{S}}(\mathcal{T})$ von der Transformation \mathcal{T} abhängt.

Laut dem Wigner^(ab)-Theorem muss der Operator $\hat{\mathcal{S}}(\mathcal{T})$ entweder unitär oder antiunitär sein, um der Eigenschaft (V.2) zu genügen. Deshalb es ab jetzt mit $\hat{U}(\mathcal{T})$ bezeichnet wird:

$$|\psi'\rangle = \hat{U}(\mathcal{T})|\psi\rangle \quad \text{mit} \quad [\hat{U}(\mathcal{T})]^\dagger \hat{U}(\mathcal{T}) = \hat{1}_{\mathcal{H}}. \quad \text{(V.3)}$$

⁽²⁶⁾Genauer sollte man vielleicht nur von den Naturgesetzen reden, die für das Problem relevant sind.

^(ab)E. P. WIGNER, 1902–1995

Bemerkungen:

* Die einzige Symmetrietransformation der nichtrelativistischen Quantenmechanik, die auf den Hilbert-Raum \mathcal{H} anhand eines antiunitären Operators wirkt, ist die *Zeitumkehr* $\mathcal{T}: t \rightarrow t' = -t$.

Unter der Wirkung der Zeitumkehr bleibt der Ortsoperator \hat{r} invariant, während der Impulsoperator \hat{p} zu $-\hat{p}$ wird. Damit der fundamental Kommutator $[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}\hat{1}$ invariant bleibt, soll $i\hbar\hat{1}$ in $-i\hbar\hat{1}$ transformiert werden, was auf die Antiunitarität hinweist.

* Neben den physikalisch anschaulichen (Symmetrie-)Transformationen der Art (V.1), bei denen die Zeit t oder der Ortsvektor \vec{r} geändert wird, gibt es auch Transformationen, die nur auf den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ des Systems wirken.

Ein triviales Beispiel davon ist die Multiplikation des Zustandsvektors durch einen konstanten Phasenfaktor $e^{i\delta}$. Da diese Symmetrie immer vorliegt und keinen Einfluss auf die Physik hat, wird sie aber meistens nicht als Symmetrie erwähnt.

V.1.2 Infinitesimale Symmetrietransformationen

Die Klassen von Symmetrietransformationen \mathcal{T} , die in der Physik relevant sind, versehen mit der Verknüpfung von Transformationen, bilden allgemein jeweilige *Gruppen*, wie man bei den hiernach diskutierten räumlichen Translationen (Abschn. V.2) und Drehungen (Abschn. V.3) prüfen kann. Dementsprechend sollen die damit assoziierten Operatoren $\hat{U}(\mathcal{T})$ auch eine Gruppe von Automorphismen des Hilbert-Raums des Systems bilden.⁽²⁷⁾

Dabei wird zwischen „diskreten“ und „kontinuierlichen“ Symmetrien unterschiedet, wobei sich die Bezeichnungen eher auf die jeweiligen Symmetriegruppen beziehen. Beispielsweise sind die Zeitumkehr $t \rightarrow t' = -t$, die Raumpiegelung — eigentlich eine Punktspiegelung — $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = -\vec{r}$, oder Translationen um das Vielfache eines Vektors $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$, d.h. $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + n\vec{a}$ mit $n \in \mathbb{Z}$ wie im Beispiel des Abschn. IV.3, diskrete Symmetrien.

Dagegen sind Raumtranslationen um einen beliebigen Vektor oder Drehungen um beliebige Winkel Beispiele von kontinuierlichen Symmetrien.⁽²⁸⁾ Bei den letzteren existieren sog. *infinitesimale Symmetrietransformationen*, d.h. Transformationen „in der Nähe“ der Identitätstransformation. Sei $\mathcal{T}(\varepsilon)$ eine solche infinitesimale Transformation, wobei $\varepsilon \in \mathbb{R}$ ein „kleiner“ Parameter ist. Dann kann der mit $\mathcal{T}(\varepsilon)$ assoziierte unitäre Operator auf \mathcal{H} , mit dessen Hilfe Zustandsvektoren transformiert werden, als

$$\hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon)) = \hat{1}_{\mathcal{H}} + i\varepsilon\hat{T} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{V.4})$$

geschrieben werden. Dabei ist der Operator \hat{T} auf \mathcal{H} der *Generator* der Transformationsgruppe. Allgemeiner können mehrere reelle Parameter nötig sein, um Transformationen zu charakterisieren — z.B. drei Winkel für dreidimensionale Drehungen, wegen Drehungen in der Ebene nur einen Winkel erfordern. Dementsprechend hängt eine infinitesimale Transformation von $N \in \mathbb{N}$ Parametern $(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \in \mathbb{R}^N$ ab, und es gibt N Generatoren:

$$\hat{U}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\})) = \hat{1}_{\mathcal{H}} + i \sum_{a=1}^N \varepsilon_a \hat{T}_a + \mathcal{O}(\varepsilon_a^2). \quad (\text{V.5})$$

Die Kommutatoren $[\hat{T}_a, \hat{T}_b]$ mit $a, b \in \{1, \dots, N\}$ sind charakteristisch für die Transformationsgruppe unter Betrachtung.

⁽²⁷⁾Die Gruppe der Automorphismen $\{\hat{U}(\mathcal{T})\}$ ist eine *lineare Darstellung* auf \mathcal{H} der Transformationsgruppe.

⁽²⁸⁾Die zugehörigen Gruppen sind *Lie^(ac)-Gruppen*.

^(ac)S. LIE, 1842–1899

Genauer gilt

$$[\hat{T}_a, \hat{T}_b] = i \sum_c f_{abc} \hat{T}_c \quad (\text{V.6})$$

mit *Strukturkonstanten* f_{abc} , die charakteristisch für die Gruppe sind.⁽²⁹⁾

Aus der hermiteschen Konjugation der Gl. (V.4),

$$\hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon))^\dagger = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}} - i\varepsilon \hat{T}^\dagger + \mathcal{O}(\varepsilon^2), \quad (\text{V.7})$$

folgt das Produkt

$$\hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon))^\dagger \hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon)) = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}} + i\varepsilon(\hat{T} - \hat{T}^\dagger) + \mathcal{O}(\varepsilon^2).$$

Die Anforderung $\hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon))^\dagger \hat{U}(\mathcal{T}(\varepsilon)) = \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}}$ unabhängig von ε führt zur notwendigen Bedingung

$$\hat{T}^\dagger = \hat{T}$$

d.h. der Generator \hat{T} ist ein hermitescher Operator. Dieser Beweis lässt sich einfach auf den Fall einer Transformationsgruppe mit mehreren Parametern verallgemeinern.

V.1.3 Transformation der Operatoren

Um eine Transformation (V.1) zu berücksichtigen, wird jedem Operator \hat{A} auf dem Hilbert-Raum des Systems einen anderen Operator \hat{A}' zugeordnet:

$$\hat{A} \rightarrow \hat{A}'. \quad (\text{V.8a})$$

Dabei wird \hat{A}' so definiert, dass die Matrixelemente von \hat{A} im transformierten Zustand gleich den Matrixelementen von \hat{A}' im „alten“ Zustand sind:⁽³⁰⁾

$$\langle \chi | \hat{A}' | \psi \rangle = \langle \chi' | \hat{A} | \psi' \rangle \quad \forall |\chi\rangle, |\psi\rangle. \quad (\text{V.8b})$$

Aus dem Transformationsgesetz (V.3) für die Zustandsvektoren und der (Anti-)Unitarität des dabei auftretenden Operators $\hat{U}(\mathcal{T})$ folgert man

$$\hat{A}' = \hat{U}(\mathcal{T})^\dagger \hat{A} \hat{U}(\mathcal{T}). \quad (\text{V.9})$$

Im Fall einer infinitesimalen Transformation (V.5) liefert eine einfache Berechnung

$$\hat{A}' = \hat{U}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\}))^\dagger \hat{A} \hat{U}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\})) = \hat{A} - i \sum_a \varepsilon_a [\hat{T}_a, \hat{A}] + \mathcal{O}(\varepsilon_a^2). \quad (\text{V.10})$$

Somit ist der Operator \hat{A} invariant unter der Symmetrie, d.h. $\hat{A}' = \hat{A}$, wenn \hat{A} mit allen Generatoren \hat{T}_a der Symmetriegruppe kommutiert.

V.1.4 Symmetrien und Hamilton-Operator

Ein bestimmtes physikalisches System wird *symmetrisch* unter einer gewissen Gruppe von Transformationen genannt, falls der Hamilton-Operator \hat{H} invariant unter den Transformationen bleibt. Laut Gl. (V.9) soll somit

$$\hat{H} = \hat{U}(\mathcal{T})^\dagger \hat{H} \hat{U}(\mathcal{T}) \quad (\text{V.11})$$

gelten. Daraus folgt, dass $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ dieselbe Schrödinger-Gleichung erfüllen:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi'\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi'\rangle. \quad (\text{V.12})$$

⁽²⁹⁾Die imaginäre Einheit i auf der rechten Seite wird manchmal in den Generatoren und manchmal in den Strukturkonstanten „absorbiert“.

⁽³⁰⁾In manchen Lehrbüchern wird stattdessen die alternative Konvention $\langle \chi' | \hat{A}' | \psi' \rangle = \langle \chi | \hat{A} | \psi \rangle$ gewählt.

Insbesondere soll für eine infinitesimale Transformation

$$\hat{H} = \hat{\mathcal{H}}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\}))^\dagger \hat{A} \hat{\mathcal{H}}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\})) = \hat{A} - i \sum_a \varepsilon_a [\hat{T}_a, \hat{A}] + \mathcal{O}(\varepsilon_a^2) \quad (\text{V.13})$$

gelten, vgl. Gl. (V.10), woraus sich die Bedingung

$$[\hat{T}_a, \hat{H}] = \hat{0} \quad (\text{V.14})$$

für jeden Generator \hat{T}_a ergibt.

Diese Anforderung bedeutet einerseits, dass \hat{T}_a und \hat{H} gleichzeitig diagonalisierbar sind, d.h. dass man eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren finden kann. Dementsprechend können diese Eigenzustände durch ihre Energie und ihren \hat{T}_a -Eigenwert gekennzeichnet werden: in der Praxis ist es deshalb nützlich, die Symmetrien eines Systems zu untersuchen.

Laut dem Ehrenfest-Theorem (II.60) besagt Gl. (V.14) auch, dass der Erwartungswert von \hat{T}_a eine Konstante der Bewegung ist.

V.1.5 Alternative Definition der Generatoren

Anstatt Gl. (V.5) werden die Generatoren in der Quantenmechanik oft durch

$$\hat{\mathcal{U}}(\mathcal{T}(\{\varepsilon_a\})) = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - \frac{i}{\hbar} \sum_{a=1}^N \varepsilon_a \hat{G}_a + \mathcal{O}(\varepsilon_a^2) \quad (\text{V.15})$$

definiert, weil die „neuen“ Generatoren \hat{G}_a eine einfachere physikalische Bedeutung haben.

V.2 Raumtranslationen

Als erstes Beispiel betrachten wir die Raumtranslationen um einen beliebigen Vektor

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \mathcal{T}(\vec{a})\vec{r} \equiv \vec{r} + \vec{a} \quad (\text{V.16a})$$

mit $a \in \mathbb{R}^3$. Für eine infinitesimale Verschiebung um einen „kleinen“ Vektor $\delta\vec{a}$ gilt

$$\mathcal{T}(\delta\vec{a})\vec{r} = \vec{r} + \delta\vec{a} + \mathcal{O}(|\delta\vec{a}|^2). \quad (\text{V.16b})$$

V.2.1 Operation auf dem Hilbert-Raum eines quantenmechanischen Systems

Sei \mathcal{H} der Hilbert-Raum eines gegebenen quantenmechanischen Systems, dessen Zustandsvektoren mit $|\psi\rangle$ bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit der allgemeinen Form (V.3) einer Symmetrietransformation soll sich ein Ket gemäß⁽³¹⁾

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = \hat{\mathcal{U}}(\vec{a})|\psi\rangle \quad (\text{V.17})$$

mit einem unitären Operator $\hat{\mathcal{U}}(\vec{a})$ transformieren, wenn das System um \vec{a} verschoben ist. In diesem Abschnitt wollen wir $\hat{\mathcal{U}}(\vec{a})$ bestimmen, indem wir erstens den Operator $\hat{\mathcal{U}}(\delta\vec{a})$ für eine infinitesimale Translation finden.

V.2.1 a Operation auf Operatoren

Unter einer Raumtranslation des physikalischen Systems um \vec{a} transformiert sich dessen Position gemäß $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$. Dementsprechend transformiert sich der Ortsoperator des Systems gemäß

$$\hat{\vec{r}} \rightarrow \hat{\vec{r}}' = \hat{\vec{r}} + \vec{a} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}},$$

⁽³¹⁾Der Kürze halber wird $\hat{\mathcal{U}}(\vec{a})$ anstatt $\hat{\mathcal{U}}(\mathcal{T}(\vec{a}))$ geschrieben.

damit das Ergebnis \vec{r}' einer Messung von \hat{r}' um \vec{a} verschoben ist. Zum anderen wird \hat{r}' auch durch Gl. (V.9) gegeben, d.h.

$$\hat{r}' = \hat{U}(\vec{a})^\dagger \hat{r} \hat{U}(\vec{a}).$$

Zusammen liefern die beiden letzten Gleichungen die Bedingung

$$\hat{U}(\vec{a})^\dagger \hat{r} \hat{U}(\vec{a}) = \hat{r} + \vec{a} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \quad (\text{V.18})$$

für alle Vektoren $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$.

Betrachte man nun eine infinitesimale Translation $\delta\vec{a} = \delta a_x \vec{e}_x + \delta a_y \vec{e}_y + \delta a_z \vec{e}_z$. Unter Nutzung der Gl. (V.15) lässt sich der damit assoziierte Transformationsoperator in der Form

$$\hat{U}(\delta\vec{a}) = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - \frac{i}{\hbar} \sum_{j=x,y,z} \delta a_j \hat{P}_j + \mathcal{O}(\delta a^2) \quad (\text{V.19})$$

schreiben, wobei die (hermiteschen) Operatoren $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ die zugehörigen Generatoren sind. Dann lautet der Term auf der linken Seite der Gl. (V.18) mit $\delta\vec{a} \cdot \hat{P} \equiv \sum_j \delta a_j \hat{P}_j$

$$\left(\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} + \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \hat{P}^\dagger + \mathcal{O}(\delta a^2) \right) \hat{r}' \left(\hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot \hat{P} + \mathcal{O}(\delta a^2) \right) = \hat{r}' - \frac{i}{\hbar} \sum_{j=x,y,z} \delta a_j [\hat{r}', \hat{P}_j] + \mathcal{O}(\delta a^2),$$

wobei $\hat{P}_j^\dagger = \hat{P}_j$ für $j = x, y, z$ benutzt wurde. Wiederum ist der Term auf der rechten Seite derselben Gleichung $\hat{r}' + \delta\vec{a} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$, so dass

$$-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=x,y,z} \delta a_j [\hat{r}', \hat{P}_j] = \delta\vec{a} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} = \sum_{i=x,y,z} \delta a_i \vec{e}_i \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$$

für alle gelten soll. Da \hat{r}' sich als $\hat{r}' = \hat{x} \vec{e}_x + \hat{y} \vec{e}_y + \hat{z} \vec{e}_z$ schreiben lässt, müssen

$$-\frac{i}{\hbar} [\hat{x}, \hat{P}_x] = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \quad , \quad -\frac{i}{\hbar} [\hat{y}, \hat{P}_y] = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \quad , \quad -\frac{i}{\hbar} [\hat{z}, \hat{P}_z] = \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}}$$

und

$$[\hat{x}, \hat{P}_y] = [\hat{x}, \hat{P}_z] = [\hat{y}, \hat{P}_x] = [\hat{y}, \hat{P}_z] = [\hat{z}, \hat{P}_x] = [\hat{z}, \hat{P}_y] = \hat{0}$$

erfüllt sein. Insgesamt lassen sich diese Gleichungen als

$$[\hat{x}_i, \hat{P}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} \quad \forall i, j \quad (\text{V.20})$$

umschreiben, entsprechend dem fundamentalen Kommutator (III.27) von der i -ten Komponente des Ortsoperators mit der j -ten Komponente des Impulsoperators — was im Nachhinein die Bezeichnung mit \hat{P}_j des Generators der Translationen entlang der j -Richtung rechtfertigt. Ab jetzt wird \hat{p}_j statt \hat{P}_j geschrieben.

Indem man schreibt, dass zwei sukzessive Translationen um $\delta\vec{a}, \delta\vec{b}$ in beliebiger Ordnung durchgeführt werden können:

$$\hat{U}(\delta\vec{b}) \hat{U}(\delta\vec{a}) = \hat{U}(\delta\vec{a}) \hat{U}(\delta\vec{b}),$$

weil die Gruppe der Raumtranslationen kommutativ ist, findet man unter Einführung der Komponenten $\delta a_i, \delta b_j$, dass die Generatoren \hat{p}_i, \hat{p}_j entlang unterschiedlicher Richtungen kommutieren:

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = \hat{0} \quad \forall i, j. \quad (\text{V.21})$$

Das heißt, dass alle durch Gl. (V.6) definierten Strukturkonstanten der Gruppe der Translationen Null sind.

V.2.1 b Operation auf Wellenfunktionen

Dass die Generatoren der räumlichen Translationen die drei Komponenten des Impulsoperators sind, kann auch in der Ortsdarstellung gefunden werden. Seien $\psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi \rangle$ und $\psi'(\vec{r}') \equiv \langle \vec{r}' | \psi' \rangle$

die „originelle“ und „translatierte“ Wellenfunktionen eines Systems. Es gilt

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r}) \quad (\text{V.22})$$

für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ und $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{a}$ mit $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$. Dies kann auch in der Form

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\mathcal{T}(\vec{a})^{-1}\vec{r}') = \psi(\mathcal{T}(-\vec{a})\vec{r}') = \psi(\vec{r}' - \vec{a}) \quad \forall \vec{r}', \vec{a} \in \mathbb{R}^3$$

geschrieben werden, wobei die Form der inversen Translation benutzt wurde. Im Fall einer infinitesimalen Transformation gibt eine Taylor-Entwicklung

$$\psi(\vec{r}' - \delta\vec{a}) \simeq \psi(\vec{r}') - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla}\psi(\vec{r}') + \mathcal{O}(\delta\vec{a}^2) = (1 - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla})\psi(\vec{r}') + \mathcal{O}(\delta\vec{a}^2).$$

Zum anderen soll laut Gl. (V.17) $\psi'(\vec{r}') = \hat{U}(\delta\vec{a})\psi(\vec{r}')$ gelten. Daher liefern die zwei letzten Gleichungen

$$\hat{U}(\delta\vec{a}) = \hat{1} - \delta\vec{a} \cdot \vec{\nabla},$$

wobei die Operatoren $\hat{U}(\delta\vec{a})$, $\vec{\nabla}$ und $\hat{1}$ — entsprechend der Multiplikation mit 1 — auf quadratintegrablen Funktionen ψ auf \mathbb{R}^3 wirken. Mit einiger trivialen Umschreibung ergibt sich

$$\hat{U}(\delta\vec{a}) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla}), \quad (\text{V.23})$$

was genau Gl (V.19) mit der Ortsdarstellung des Impulsoperators entspricht.

Für eine beliebige Translation um einen Vektor $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$ prüft man, dass der zugehörige unitäre Operator auf Funktionen $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ durch

$$\hat{U}(\vec{a}) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla})\right] \quad (\text{V.24})$$

gegeben ist. Dabei sieht man, dass Gl. (V.23) nur die zwei ersten Terme der Taylor-Entwicklung der allgemeineren Formel darstellt.

Die sukzessiven Terme in der Entwicklung von $\hat{U}(\vec{a}) = e^{-\vec{a} \cdot \vec{\nabla}}$ in Potenzreihe realisieren nämlich die Taylor-Entwicklung der Funktion, auf die sie wirken. \square

V.2.2 Operation auf Vektoren von \mathbb{R}^3

Die Wirkung einer infinitesimalen Translation um $\delta\vec{a}$ auf einen Vektor \vec{r} kann in der freilich komplizierten Form

$$\mathcal{T}(\delta\vec{a})\vec{r} = \vec{r} + \delta\vec{a} = \left[\mathbb{1}_3 + \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla}) \right] \vec{r} \quad (\text{V.25})$$

geschrieben werden, wobei $\mathbb{1}_3$ die 3×3 -Identitätsmatrix bezeichnet.

Hier auch kann diese Formel „exponentiert“ werden, um die Wirkung einer endlichen Translation zu geben:

$$\mathcal{T}(\vec{a})\vec{r} = \vec{r} + \vec{a} = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot (-i\hbar\vec{\nabla})\right] \vec{r} = e^{\vec{a} \cdot \vec{\nabla}} \vec{r}. \quad (\text{V.26})$$

Für Drehungen werden wir ähnliche Ergebnisse finden.

V.2.3 Spektrum der Generatoren von Translationen

Da die Generatoren von den räumlichen Translationen die kartesischen Komponenten \hat{p}_j des Ortsoperators sind, sind uns ihre möglichen Eigenwerte schon bekannt, und zwar die reellen Zahlen $p \in \mathbb{R}$.

Nun wird der Hamilton-Operator \hat{H} eines Systems invariant unter allen räumlichen Translationen nur dann sein, wenn \hat{H} mit allen relevanten Operatoren \hat{p}_j kommutiert. In der Tat passiert dies nur, wenn \hat{H} der Hamilton-Operator eines freien Teilchens ist, d.h. für das System des Abschn. III.3, oder allgemeiner für ein System aus nicht-wechselwirkenden Teilchen.

V.3 Drehungen

Jetzt werden dreidimensionale Drehungen und ihre Wirkung betrachtet. Wenn \vec{n} der Einheitsvektor entlang der Drehachse und α der Winkel der Drehung sind, kann die Transformation

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \mathcal{R}(\vec{n}, \alpha) \vec{r} \quad (\text{V.27a})$$

des Ortsvektors durch

$$\mathcal{R}(\vec{n}, \alpha) \vec{r} \equiv (\cos \alpha) \vec{r} + (1 - \cos \alpha) (\vec{n} \cdot \vec{r}) \vec{n} + (\sin \alpha) \vec{n} \times \vec{r} \quad (\text{V.27b})$$

gegeben. Für eine infinitesimale Drehung mit Winkel $|\delta\alpha| \ll 1$ wird dies zu

$$\mathcal{R}(\vec{n}, \delta\alpha) = \vec{r} + \delta\alpha \vec{n} \times \vec{r} + \mathcal{O}(\delta\alpha^2). \quad (\text{V.27c})$$

V.3.1 Operation auf Vektoren von \mathbb{R}^3

Seien x_j, x'_j und n_j mit $j \in \{1, 2, 3\}$ die jeweiligen kartesischen Koordinaten von \vec{r}, \vec{r}' und \vec{n} in einem festen Bezugssystem. Damit wird die infinitesimale Drehung (V.27c) zu

$$x'_i = x_i + \delta\alpha \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} n_j x_k + \mathcal{O}(\delta\alpha^2) \quad \text{für } i = 1, 2, 3$$

mit dem völlig antisymmetrischen Levi-Civita-Symbol ϵ_{ijk} . Dies lässt sich auch in der Form

$$x'_i = \sum_{k=1}^3 \left(\delta_{ik} + \delta\alpha \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ijk} n_j \right) x_k + \mathcal{O}(\delta\alpha^2) \quad \text{für } i = 1, 2, 3$$

umschreiben, d.h. nach Einführung einiger auf erster Sicht beliebigen numerischen Koeffizienten⁽³²⁾

$$x'_i = \sum_{k=1}^3 \left[\delta_{ik} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \sum_{j=1}^3 (i\hbar \epsilon_{ijk}) n_j \right] x_k + \mathcal{O}(\delta\alpha^2) \quad \text{für } i = 1, 2, 3. \quad (\text{V.28})$$

Seien nun $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ drei komplexe 3×3 -Matrizen mit den jeweiligen Matrixelementen

$$(\Sigma_j)_{ik} \equiv i\epsilon_{ijk} \quad \text{für } i, j, k = 1, 2, 3, \quad (\text{V.29a})$$

d.h. im Matrixform

$$\Sigma_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \Sigma_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Sigma_3 \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.29b})$$

Mit deren Hilfe und den kartesischen Komponenten (n_1, n_2, n_3) des Einheitsvektors \vec{n} definiert man eine neue 3×3 -Matrix

$$\vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma}) \equiv n_1 \hbar \Sigma_1 + n_2 \hbar \Sigma_2 + n_3 \hbar \Sigma_3 = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -n_3 & n_2 \\ n_3 & 0 & -n_1 \\ -n_2 & n_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{V.30})$$

Dabei soll $\vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma})$ nur als eine kürzere Notation für die Summe verstanden werden. Unter Nutzung dieser Matrix, deren Elemente mit $[\vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma})]_{ik}$ bezeichnet werden, wird Gl. (V.28) zu

$$x'_i = \sum_{k=1}^3 \left(\delta_{ik} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha [\vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma})]_{ik} \right) x_k + \mathcal{O}(\delta\alpha^2) \quad \text{für } i = 1, 2, 3.$$

⁽³²⁾Dabei muss man die imaginäre Einheit i nicht mit dem Index $i \in \{1, 2, 3\}$ verwechseln!

Dabei ist δ_{ik} das ik -Element der 3×3 -Identitätsmatrix $\mathbb{1}_3$, so dass diese drei Gleichungen zwischen den Koordinaten x'_i und x_k gemeinsam die vektorielle Gleichung

$$\vec{r}' = \left[\mathbb{1}_3 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma}) \right] \vec{r} + \mathcal{O}(\delta\alpha^2) \quad (\text{V.31})$$

darstellen. Da andererseits die Gl. (V.27a) hier $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \mathcal{R}(\vec{n}, \delta\alpha) \vec{r}$ lautet, gilt für die Form der infinitesimalen Drehung im Ortsraum \mathbb{R}^3

$$\mathcal{R}(\vec{n}, \delta\alpha) \simeq \mathbb{1}_3 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{n} \cdot (\hbar \vec{\Sigma}). \quad (\text{V.32})$$

Bemerkungen:

* Die explizite Form (V.29b) der Matrizen Σ_j zeigt, dass sie alle drei hermitesch sind: $\Sigma_j^\dagger = \Sigma_j$ für $j = 1, 2, 3$. Das gleiche gilt natürlich auch für die Matrizen $\hbar \Sigma_j$.

* Ausgehend von Gl. (V.29b) kann man auch die Kommutatoren zweier Matrizen Σ_i, Σ_j berechnen:

$$[\Sigma_1, \Sigma_2] = i\Sigma_3 \quad , \quad [\Sigma_2, \Sigma_3] = i\Sigma_1 \quad , \quad [\Sigma_3, \Sigma_1] = i\Sigma_2, \quad (\text{V.33a})$$

d.h. noch, da jede Matrix offensichtlich mit sich selbst kommutiert,

$$[\Sigma_i, \Sigma_j] = \sum_{k=1}^3 i\epsilon_{ijk} \Sigma_k. \quad (\text{V.33b})$$

Äquivalent gilt die Vertauschungsrelation

$$[\hbar \Sigma_i, \hbar \Sigma_j] = \sum_{k=1}^3 i\epsilon_{ijk} \hbar \Sigma_k. \quad (\text{V.34})$$

V.3.2 Operation auf Wellenfunktionen

Seien $\psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi \rangle$ und $\psi'(\vec{r}') \equiv \langle \vec{r}' | \psi' \rangle$ die „originelle“ und „gedrehte“ Wellenfunktionen eines Systems. Es gilt

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r}) = \psi(\mathcal{R}(\vec{n}, \alpha)^{-1} \vec{r}') = \psi(\mathcal{R}(\vec{n}, -\alpha) \vec{r}') \quad \forall \vec{r}' \in \mathbb{R}^3, \quad (\text{V.35})$$

wobei die Form der inversen Drehung benutzt wurde. Im Fall einer infinitesimalen Drehung (V.27c) gibt eine Taylor-Entwicklung

$$\psi(\mathcal{R}(\vec{n}, -\delta\alpha) \vec{r}') \simeq \psi(\vec{r}' - \delta\alpha \vec{n} \times \vec{r}') \simeq \psi(\vec{r}') - \delta\alpha (\vec{n} \times \vec{r}') \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}'),$$

wobei die Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\delta\alpha^2)$ nicht geschrieben wurden. Zum anderen lautet Gl. (V.3) $\psi'(\vec{r}') = \hat{U}(\vec{n}, \delta\alpha) \psi(\vec{r}')$, wobei $\hat{U}(\vec{n}, \delta\alpha)$ den unitären Operator bezeichnet, der die Wirkung der Drehung auf quadratintegrablen Funktionen auf \mathbb{R}^3 darstellt. Zusammen ergibt sich daher

$$\hat{U}(\vec{n}, \delta\alpha) = \hat{\mathbb{1}} - \delta\alpha (\vec{n} \times \vec{r}') \cdot \vec{\nabla}.$$

Unter Nutzung der Invarianz des Spatprodukts unter zyklischen Permutationen ergibt sich

$$\hat{U}(\vec{n}, \delta\alpha) = \hat{\mathbb{1}} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{n} \cdot [\vec{r}' \times (-i\hbar \vec{\nabla})], \quad (\text{V.36})$$

wobei alle Operatoren auf Funktionen $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ wirken.

Bahndrehimpulsoperator

Der Bahndrehimpulsoperator für ein Ein-Teilchen-System wird gemäß

$$\hat{L} \equiv \hat{r} \times \hat{p} \quad (\text{V.37a})$$

definiert, d.h. komponentenweise

$$\hat{L}_x \equiv \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y \equiv \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z \equiv \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \quad (\text{V.37b})$$

oder noch

$$\hat{L}_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad \text{für } i = 1, 2, 3. \quad (\text{V.37c})$$

Dann lautet dessen Ortsdarstellung

$$\hat{\vec{L}} \rightsquigarrow \vec{r} \times (-i\hbar \vec{\nabla}), \quad (\text{V.38})$$

so dass der unitäre Operator (V.36) als

$$\hat{U}(\vec{n}, \delta\alpha) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \vec{n} \cdot \hat{\vec{L}} \quad (\text{V.39})$$

geschrieben werden kann. Das heißt, dass die drei Operatoren \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z die Generatoren der Drehungen für die Wellenfunktionen sind.

Bemerkung: In den Gl. (V.37b) oder (V.37c) ist die Ordnung der Operatoren \hat{x}_j und \hat{p}_k unwichtig, weil sie wegen $j \neq k$ miteinander kommutieren.

Ausgehend von der Definition (V.37) des Bahndrehimpulsoperators zeigt man unter Nutzung des fundamentalen Kommutators (III.27) die folgenden Vertauschungsrelationen

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{x}_k \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}, \quad (\text{V.40a})$$

und

$$[\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{p}_k \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}. \quad (\text{V.40b})$$

Daraus folgert man den Kommutator zweier Komponenten des Bahndrehimpulsoperators

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}. \quad (\text{V.41})$$

Diese Vertauschungsrelation wird im nächsten Paragraphen zu Nutze gemacht, um die möglichen Eigenwerte und -zustände des Bahndrehimpulsoperators zu bestimmen.

V.3.3 Spektrum der Generatoren von Drehungen

Die Form des Kommutators (V.41) der Komponenten \hat{L}_j des Bahndrehimpulsoperators ist die gleiche wie für die drei 3×3 -Matrizen $\hbar\Sigma_j$ in § V.3.1, Gl. (V.34). Die drei Spin-Operatoren \hat{S}_j des Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems, Gl. (II.32), genügen auch der gleichen Vertauschungsrelation, vgl. Gl. (II.34). Dabei wirken die Bahndrehimpulsoperatoren \hat{L}_j auf den unendlich-dimensionalen Hilbert-Raum der quadratintegriblen (Wellen)Funktionen auf \mathbb{R}^3 , die Matrizen $\hbar\Sigma_j$ operieren auf den dreidimensionalen reellen Raum der Ortsvektoren, und die \hat{S}_j auf einen zweidimensionalen komplexen Vektorraum.

Allgemeiner kann man eine Dreiergruppe von hermiteschen Operatoren $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ (oder äquivalent $\{\hat{J}_a\}$ mit $a = 1, 2, 3$) mit den Kommutatoren

$$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} \hat{J}_c \quad \forall a, b \in \{1, 2, 3\} \quad (\text{V.42})$$

betrachten, und deren Eigenwerte und Eigenzustände suchen. Die Vertauschungsrelation (V.42) wird oft *Lie-Algebra(-Relation)* der Drehgruppe — genauer, von der Gruppe der Drehungen im dreidimensionalen euklidischen Raum — genannt, denn die $\{\hat{J}_a\}$ sind dann die Generatoren einer Darstellung jener Gruppe. Wiederum werden die Observablen $\{\hat{J}_a\}$ *Drehimpulsoperatoren* genannt.

V.3.3 a Kommutierende Observablen

Mit Hilfe der drei Operatoren $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ definiert man einen neuen Operator auf dem gleichen Hilbert-Raum durch

$$\hat{J}^2 \equiv \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (\text{V.43})$$

Da jeder \hat{J}_a hermitesch ist, besitzt \hat{J}^2 auch diese Eigenschaft.

Dann prüft man einfach, dass die Vertauschungsrelationen (V.42) zum Kommutator

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_a] = \hat{0} \quad \forall a \in \{x, y, z\} \quad (\text{V.44})$$

führen.

Ausgehend von $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ kann man einen Satz kommutierender Observablen, der aus \hat{J}^2 und einer der Komponente \hat{J}_a — traditionell \hat{J}_z — besteht:

$$\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}. \quad (\text{V.45})$$

Dieser Satz ist dann vollständig in folgenden Sinn: jede Funktion der Operatoren $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$, die mit beiden Observablen des Satzes (V.45) kommutiert, ist eigentlich Funktion von \hat{J}^2 und \hat{J}_z .

V.3.3 b Eigenzustände und Eigenwerte

Seien λ, m zwei reelle Quantenzahlen, die die gemeinsamen Eigenzustände des Satzes (V.45) kennzeichnen. Genauer sind die entsprechenden Eigenzustände $|\lambda, m\rangle$ durch die Gleichungen

$$\hat{J}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda \hbar^2 |\lambda, m\rangle \quad (\text{V.46a})$$

$$\hat{J}_z |\lambda, m\rangle = m \hbar |\lambda, m\rangle \quad (\text{V.46b})$$

mit $\| |\lambda, m\rangle \| = 1$ definiert. Dabei wurden die jeweiligen Faktoren \hbar^2 und \hbar eingeführt, damit λ und m dimensionslose Zahlen sind.

Nun folgt aus der Definition (V.43) und der Hermitizität der \hat{J}_a , dass λ nicht-negativ ist. Man kann nämlich einerseits dank Gl. (V.46a)

$$\langle \lambda, m | \hat{J}^2 | \lambda, m \rangle = \lambda \hbar^2 \langle \lambda, m | \lambda, m \rangle = \lambda \hbar^2$$

schreiben, während andererseits

$$\langle \lambda, m | \hat{J}^2 | \lambda, m \rangle = \sum_{a=x,y,z} \langle \lambda, m | \hat{J}_a^2 | \lambda, m \rangle = \sum_{a=x,y,z} \langle \lambda, m | \hat{J}_a^\dagger \hat{J}_a | \lambda, m \rangle = \sum_{a=x,y,z} \| \hat{J}_a | \lambda, m \rangle \|^2 \geq 0$$

gilt: zusammen ergeben diese beiden Gleichungen $\lambda \geq 0$. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit⁽³³⁾ kann man $\lambda \equiv j(j+1)$ mit $j \geq 0$ setzen. Ersetzt man dann die Notation $|\lambda, m\rangle$ durch $|j, m\rangle$, so werden die Beziehungen (V.46) zu

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1) \hbar^2 |j, m\rangle \quad (\text{V.47a})$$

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle \quad (\text{V.47b})$$

mit $j \in \mathbb{R}_+$ und $m \in \mathbb{R}$. Die Normierung der $\{|j, m\rangle\}$ und ihre Orthogonalität — sie sind ja Eigen-

⁽³³⁾Die Funktion $j \mapsto j(j+1)$ ist nämlich bijektiv von \mathbb{R}_+ nach \mathbb{R}_+ .

zustände von hermiteschen Operatoren mit unterschiedlichen Eigenwerten — lautet wiederum

$$\langle j', m' | j, m \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (\text{V.48})$$

V.3.3c Auf- und Absteigeoperatoren

Mit den Operatoren \hat{J}_x und \hat{J}_y definiert man zwei Operatoren durch

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad \text{und} \quad \hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y. \quad (\text{V.49})$$

Da \hat{J}_x und \hat{J}_y hermitesch sind, sind die Operatoren \hat{J}_\pm nicht hermitesch; eigentlich gelten

$$\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_- \quad , \quad \hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+. \quad (\text{V.50})$$

Aus Gl. (V.43) folgt, dass \hat{J}_+ und \hat{J}_- mit \hat{J}^2 kommutieren:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_+] = [\hat{J}^2, \hat{J}_-] = \hat{0}. \quad (\text{V.51})$$

Dagegen kommutieren sie nicht mit \hat{J}_z . Genauer findet man

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_y \pm i(-i\hbar\hat{J}_x),$$

d.h.

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm. \quad (\text{V.52})$$

Anhand der Vertauschungsrelationen (V.51), (V.52) kann man Aussagen über die Vektoren $\hat{J}_+|j, m\rangle$ und $\hat{J}_-|j, m\rangle$ machen. Somit gilt einerseits

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

was zeigt, dass die Vektoren $\hat{J}_\pm|j, m\rangle$ Eigenvektoren von \hat{J}^2 mit dem Eigenwert $j(j+1)\hbar^2$ sind, sofern sie sich vom Nullvektor $|\emptyset\rangle$ abweichend.

Andererseits führt Gl. (V.52) zu

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm|j, m\rangle = [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]|j, m\rangle + \hat{J}_\pm\hat{J}_z|j, m\rangle = \pm\hbar\hat{J}_\pm|j, m\rangle + \hat{J}_\pm\hat{J}_z|j, m\rangle.$$

Dabei ist der zweite Term laut Gl. (V.47b) gleich $m\hbar\hat{J}_\pm|j, m\rangle$, woraus

$$\hat{J}_z\hat{J}_\pm|j, m\rangle = (m \pm 1)\hbar\hat{J}_\pm|j, m\rangle \quad (\text{V.53})$$

folgt: wenn er nicht der Nullvektor $|\emptyset\rangle$ ist, ist $\hat{J}_+|j, m\rangle$ bzw. $\hat{J}_-|j, m\rangle$ Eigenvektor von \hat{J}_z mit dem Eigenwert $(m+1)\hbar$ bzw. $(m-1)\hbar$. Somit erhöht bzw. vermindert der Operator \hat{J}_+ bzw. \hat{J}_- den mit \hat{J}_z assoziierten Eigenwert um eine Einheit von \hbar , was die Bezeichnung *Aufsteige-* bzw. *Absteigeoperator* begründet.

Bemerkung: Der aufmerksamen Leserin wird klar sein, dass die Operatoren \hat{S}_+ , \hat{S}_- des § II.3.2 e Sonderfälle — auf einem Hilbert-Raum von Dimension 2 — der Operatoren \hat{J}_+ , \hat{J}_- sind.

V.3.3d Bestimmung der Eigenwerte von \hat{J}^2 und \hat{J}_z

Geometrisch ist bei einem dreidimensionalen Vektor $\vec{J} \in \mathbb{R}^3$ klar, dass bei festem Wert dessen Betrags $|\vec{J}|$ — oder äquivalent von \hat{J}^2 —, die Länge $|J_z|$ einer dessen Komponente beschränkt ist. Ähnlich wird bei gegebener Quantenzahl j — entsprechend dem Eigenwert $j(j+1)\hbar^2$ von \hat{J}^2 — die Quantenzahl m , d.h. der Eigenwert $m\hbar$ von \hat{J}_z , beschränkt sein.

In der Tat soll das Betragsquadrat

$$\|\hat{J}_\pm|\lambda, m\rangle\|^2 = \langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm | j, m \rangle$$

nicht-negativ sein, wobei die hermitesche Konjugationen (V.50) benutzt wurden. Dabei kann man

das Produkt $\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm$ in der Form

$$\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = (\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i[\hat{J}_x, \hat{J}_y]$$

umschreiben. Unter Verwendung der Lie-Algebra-Beziehung (V.42) gilt noch

$$\hat{J}_\mp \hat{J}_\pm = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i(i\hbar\hat{J}_z) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z. \quad (\text{V.54})$$

Für das gesuchte Matrixelement $\langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm | j, m \rangle$ ergibt sich

$$\langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm | j, m \rangle = \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle - \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \mp \hbar \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle.$$

Jedes Matrixelement auf der rechten Seite lässt sich mithilfe der Relationen (V.47) und der Normierung des Eigenzustands $|j, m\rangle$ berechnen:

$$\langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle - \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \mp \hbar \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 \mp m\hbar^2 = [j(j+1) - m(m\pm 1)]\hbar^2.$$

Insgesamt gilt schließlich

$$\|\hat{J}_\pm |\lambda, m\rangle\|^2 = [j(j+1) - m(m\pm 1)]\hbar^2. \quad (\text{V.55})$$

Damit der Term auf der rechten Seite nicht-negativ ist, soll $|m| \leq j$ gelten, wobei $j \in \mathbb{R}_+$ schon gezeigt wurde.

Dazu ist falls $m+1 \leq j$ bzw. $-j \leq m-1$ der Vektor $\hat{J}_+ |j, m\rangle$ bzw. $\hat{J}_- |j, m\rangle$ nicht der Nullvektor $|\emptyset\rangle$, weil seine Norm nicht verschwindet: laut der Gl. (V.53) ist er dann proportional zum Eigenzustand $|j, m+1\rangle$ bzw. $|j, m-1\rangle$. Genauer gelten, da $|j, m\rangle$ und $|j, m\pm 1\rangle$ auf 1 normiert sind

$$\hat{J}_+ |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \hbar |j, m+1\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)} \hbar |j, m+1\rangle \quad (\text{V.56a})$$

und

$$\hat{J}_- |j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \hbar |j, m-1\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)} \hbar |j, m-1\rangle. \quad (\text{V.56b})$$

Demgegenüber zeigt Gl. (V.55) auch, dass wenn der Eigenwert $m = j$ bzw. $m = -j$ existiert, gilt

$$\hat{J}_+ |j, j\rangle = |\emptyset\rangle \quad \text{bzw.} \quad \hat{J}_- |j, -j\rangle = |\emptyset\rangle. \quad (\text{V.57})$$

Sei nun m_{\max} der maximale Wert von m bei gegebener j , der dank der Bedingung $|m| \leq j$ existiert. Dann ist definitionsgemäß $(m_{\max}+1)\hbar$ nicht Eigenwert von \hat{J}_z , d.h. — dank Gl. (V.53) mit dem Aufsteigeoperator — $\hat{J}_+ |j, m_{\max}\rangle = |\emptyset\rangle$. Dann muss m_{\max} gleich j sein und der Eigenzustand $|j, j\rangle$ existiert.⁽³⁴⁾ Ebenso muss der minimale Wert von m genau $-j$ sein und der Eigenzustand $|j, -j\rangle$ existiert.⁽³⁴⁾

Fängt man jetzt mit dem Eigenzustand $|j, j\rangle$ an und wendet man den Absteigeoperator \hat{J}_- mehrmals, so kommt für jede $n \in \mathbb{N}$

$$(\hat{J}_-)^n |j, j\rangle = C_n |j, j-n\rangle,$$

wobei sich die Proportionalitätskonstante rekursiv unter Anwendung der Gl. (V.56b) bestimmen lässt. Damit die Reihenfolge der Quantenzahlen $m = j - n$ von unten beschränkt bleibt, muss irgendwann $j - n$ die untere Schranke $-j$ sein, was $2j = n$ ergibt, d.h.

$$2j \in \mathbb{N}.$$

Anders gesagt muss die Quantenzahl j ganz- oder halbzahlig sein. Dann nimmt die andere Quantenzahl m alle Werte zwischen $-j$ und j in Einheiten von 1 an, entsprechend $2j+1$ unterschiedlichen Werten.

⁽³⁴⁾Das heißt $|j, j\rangle \neq |\emptyset\rangle$ bzw. $|j, -j\rangle \neq |\emptyset\rangle$.

Bemerkung: In den Gl. (V.56) wurde stillschweigend die relative Phase der Eigenzustände $|j, m\rangle$ und $|j, m \pm 1\rangle$ gewählt, und zwar in Übereinstimmung mit der in der Quantenmechanik üblichen sog. *Condon^(ad)-Shortley^(ae)-Phasenkonvention*.

V.3.3e Zusammenfassung: Eigenelemente eines Drehimpulsoperators

In den vorigen Paragraphen haben wir das folgende Ergebnis bewiesen:

Seien $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ drei hermitesche Operatoren eines Hilbert-Raums \mathcal{H} , welche der Lie-Algebra-Relation

$$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} \hat{J}_c \quad \forall a, b \in \{1, 2, 3\}$$

der Drehgruppe genügen. Dann sind die Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z gleichzeitig diagonalisierbar mit

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle \quad \text{und} \quad \hat{J}_z |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle,$$

wobei die Quantenzahlen j und m durch

$$j \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\} \quad \text{und} \quad m \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$$

gegeben sind.

(V.58)

Man prüft schnell, dass die Spin-Operatoren $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\}$ des Abschn. II.3.2 dem Fall $j = \frac{1}{2}$ entsprechen — weshalb man dabei von einem Spin- $\frac{1}{2}$ -System redet.

Wiederum ergibt sich für die 3×3 -Matrizen $\hbar \Sigma_j$ des § V.3.1 $(\hbar \Sigma_1)^2 + (\hbar \Sigma_2)^2 + (\hbar \Sigma_3)^2 = 2\hbar^2 \mathbf{1}_3$ mit der dreidimensionalen Einheitsmatrix $\mathbf{1}_3$, so dass diese Matrizen den Fall $j = 1$ des obigen Resultats darstellen.

In beiden Fällen ist die Anzahl $2j+1$ der möglichen Quantenzahlen m die Dimension des Raums, auf den die jeweiligen Drehimpulsoperatoren wirken.

V.3.4 Ortsdarstellung des Bahndrehimpulses

Das Ergebnis (V.58) gilt natürlich auch im Fall des in Gl. (V.37) eingeführten Bahndrehimpulsoperators $\vec{\hat{L}} = \{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z\}$, wobei die Quantenzahl j traditionell eher mit ℓ bezeichnet wird. Für die letztere kann man zeigen, dass ℓ notwendig ganzzahlig sein muss:

$$\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle \quad \text{mit} \quad \ell \in \mathbb{N} \quad (\text{V.59a})$$

$$\hat{L}_z |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle \quad \text{mit} \quad m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell\}. \quad (\text{V.59b})$$

ℓ wird *Bahndrehimpulsquantenzahl* genannt und m (manchmal m_ℓ , um Verwechslung mit der Masse zu vermeiden) *magnetische Quantenzahl*.

In diesem Abschnitt werden die Ortsdarstellungen der Bahndrehimpulsoperatoren \hat{L}_j angegeben und die zugehörigen Eigenfunktionen untersucht.

V.3.4a Ortsdarstellung der Bahndrehimpulsoperatoren $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$

In praktischen Anwendungen werden die mit dem Bahndrehimpuls assoziierten Quantenzahlen nützlich sein, um die Energie-Eigenzustände zu kennzeichnen, wenn der Hamilton-Operator \hat{H} des physikalischen Systems mit \hat{L}^2 kommutiert, d.h. wenn das System Kugelsymmetrie hat. Dementsprechend ist es sinnvoll, mit Kugelkoordinaten (r, θ, φ) zu arbeiten. Dann lautet der Ortsvektor

^(ad)E. U. CONDON, 1902–1974 ^(ae)G. H. SHORTLEY, 1910–??

$$\vec{r} = r \sin \theta \cos \varphi \vec{e}_x + r \sin \theta \sin \varphi \vec{e}_y + r \cos \theta \vec{e}_z = r \vec{e}_r, \quad (\text{V.60a})$$

woraus sich der Ausdruck des Gradienten wiederfinden lässt:

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (\text{V.60b})$$

wobei die orthonormierten Basisvektoren $\{\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi\}$ durch

$$\begin{cases} \vec{e}_r = \sin \theta \cos \varphi \vec{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \vec{e}_y + \cos \theta \vec{e}_z \\ \vec{e}_\theta = \cos \theta \cos \varphi \vec{e}_x + \cos \theta \sin \varphi \vec{e}_y - \sin \theta \vec{e}_z \\ \vec{e}_\varphi = -\sin \varphi \vec{e}_x + \cos \varphi \vec{e}_y \end{cases} \quad (\text{V.60c})$$

gegeben sind.

Ausgehend von \vec{r} und $\vec{\nabla}$ berechnet man die kartesischen Komponenten der Ortsdarstellung $\vec{r} \times (-i\hbar\vec{\nabla})$ des Bahndrehimpulsoperators:

$$\hat{L}_x \rightsquigarrow -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{V.61a})$$

$$\hat{L}_y \rightsquigarrow -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{V.61b})$$

$$\hat{L}_z \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (\text{V.61c})$$

Dabei kann man merken, dass diese Operatoren nicht mehr von der Radialvariablen r abhängen, sondern nur von den Winkeln θ und φ .

Mit den zwei Komponenten \hat{L}_x, \hat{L}_y berechnet man die Auf- und Absteigeoperatoren

$$\hat{L}_+ \equiv \hat{L}_x + i\hat{L}_y \rightsquigarrow \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{V.62a})$$

$$\hat{L}_- \equiv \hat{L}_x - i\hat{L}_y \rightsquigarrow \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (\text{V.62b})$$

Schließlich folgt aus Gl. (V.54)

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z.$$

Mithilfe dieser Formel und der Ausdrücke (V.61c), (V.62) findet man nach einiger Berechnung

$$\hat{L}^2 \rightsquigarrow -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \cot^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

Der Term auf der rechten Seite lässt sich noch in der äquivalenten Form

$$\hat{L}^2 \rightsquigarrow -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (\text{V.63})$$

umschreiben.

Andererseits führt der Ausdruck (V.60b) des Gradienten zum Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (\text{V.64})$$

Dabei ist der Term in den eckigen Klammern, d.h. die ganze Winkelabhängigkeit, genau der gleiche wie im Ausdruck (V.63) der Ortsdarstellung des quadrierten Bahndrehimpulsoperators. Daher wird der Winkelanteil des Laplace-Operators eine einfachere Form annehmen, wenn es auf eine Eigenfunktion von \hat{L}^2 wirkt.

V.3.4 b Eigenfunktionen der Ortsdarstellungen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z

Die gemeinsamen Eigenfunktionen der Operatoren \hat{L}_z und \hat{L}^2 — genauer, von deren Ortsdarstellungen (V.61c) und (V.63) — mit den jeweiligen Eigenwerten $m\hbar$ und $\ell(\ell+1)\hbar^2$ sind definitionsgemäß die *Kugelflächenfunktionen* $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$: entsprechend den Beziehungen (V.59) gelten

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{V.65a})$$

$$-i\hbar \frac{\partial Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (\text{V.65b})$$

Die letztere Gleichung kann sofort in der Form

$$\frac{\partial Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = im Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{V.66})$$

umgeschrieben werden. Daraus folgt $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} F_{\ell,m}(\theta)$, wobei die Funktion $F_{\ell,m}$ wiederum durch Gl. (V.65a) bestimmt ist.

Einige Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen, einschließlich einer Tabelle der einfachsten, werden im Anhang B.3 dargelegt. Hiernach werden diese Eigenschaften im Rahmen des quantenmechanischen Problems formuliert.

Die $\{Y_{\ell,m}\}$ bilden eine orthonormierte Basis der quadratintegrierbaren Funktionen von θ und φ . Hier lässt sich dieses Ergebnis dadurch „erklären“, dass die entsprechenden Zustände $\{|\ell, m\rangle\}$ eine orthonormierte Basis des Hilbert-Raums sind.

Bei gegebener Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ genügt der Eigenzustand mit maximaler magnetischer Quantenzahl $m = \ell$ der Bedingung $\hat{L}_+ |\ell, \ell\rangle = |\emptyset\rangle$, vgl. Gl. (V.57). Mit der Ortsdarstellung (V.62a) des Aufsteigeoperators lautet dies

$$\hat{L}_+ |\ell, \ell\rangle = |\emptyset\rangle \rightsquigarrow \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = 0.$$

Dabei kann man durch $\hbar e^{i\varphi}$ dividieren und die Ableitung nach φ mithilfe der Gl. (V.66) transformieren. Somit ergibt sich die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{\partial Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} - \ell \cot \theta Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = 0, \quad (\text{V.67})$$

deren Lösung $Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) \propto (\sin \theta)^\ell$ ist. Genauer gilt

$$Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi) = C_{\ell,\ell} (\sin \theta)^\ell e^{i\ell\varphi}, \quad (\text{V.68})$$

weil die φ -Abhängigkeit durch Gl. (V.66) eindeutig ist, wobei $C_{\ell,\ell}$ eine Normierungskonstante ist.

Wenn $Y_{\ell,\ell}$ bekannt ist, lassen sich die Zustände mit kleinerer magnetischer Quantenzahl m über die Beziehung (V.56b) bestimmen, deren Ortsdarstellung genau der Gl. (B.16) entspricht:

$$\begin{aligned} Y_{\ell,m-1}(\theta, \varphi) &= \frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{-e^{-i\varphi}}{\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}} \left[\frac{\partial Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} + m Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \cot \theta \right] \quad \text{für } m \in \{-\ell+1, \dots, \ell\}. \end{aligned}$$

Da die Abhängigkeit der Kugelflächenfunktion $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ von dem Azimutwinkel φ die Form eines einfachen Phasenfaktors $e^{im\varphi}$ annimmt, wird der Betrag $|Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|$ unabhängig von φ sein. In Abb. V.1 und V.2 wird das Betragsquadrat $|Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2$ für unterschiedliche Werte von ℓ und m gezeigt. Für eine Wellenfunktion der Form $\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ — wie bei stationären Zuständen in Problemen mit Kugelsymmetrie, vgl. Kap. VI — bestimmt $|Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2$ nämlich die (Azimut-) Winkelabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi(\vec{r})|^2$.

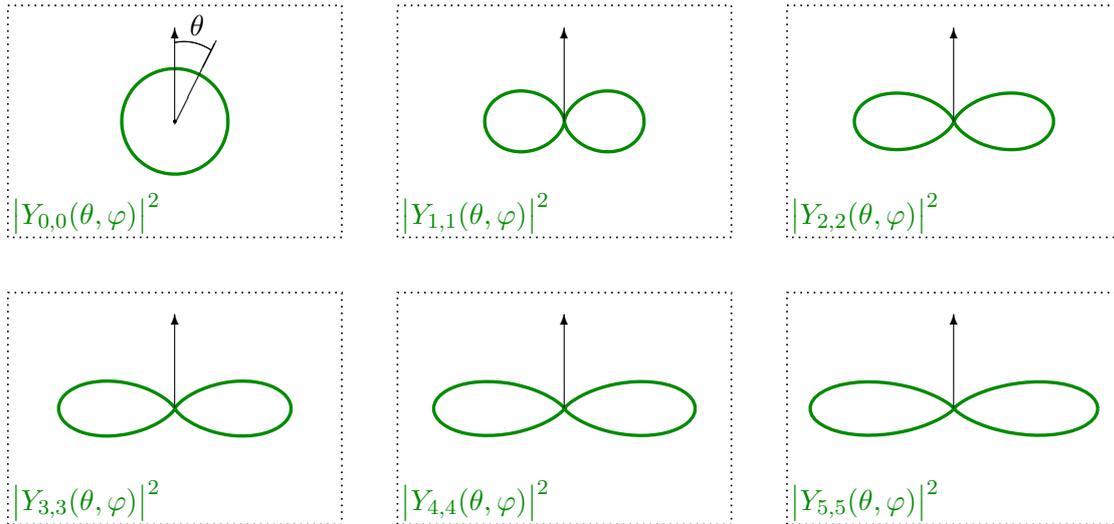


Abbildung V.1 – Darstellung von $|Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)|^2$ in Abhängigkeit des von der Vertikalen gemessenen Polarwinkels θ für $\ell \in \{0, \dots, 5\}$. Alle sechs Plots sind auf derselben Skala.

In Abb. V.1 werden die Betragsquadrate der Kugelflächenfunktionen mit maximaler magnetischen Quantenzahl, $|Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)|^2$, für Bahndrehimpulsquantenzahlen $\ell \in \{0, \dots, 5\}$ in Abhängigkeit von θ aufgetragen.

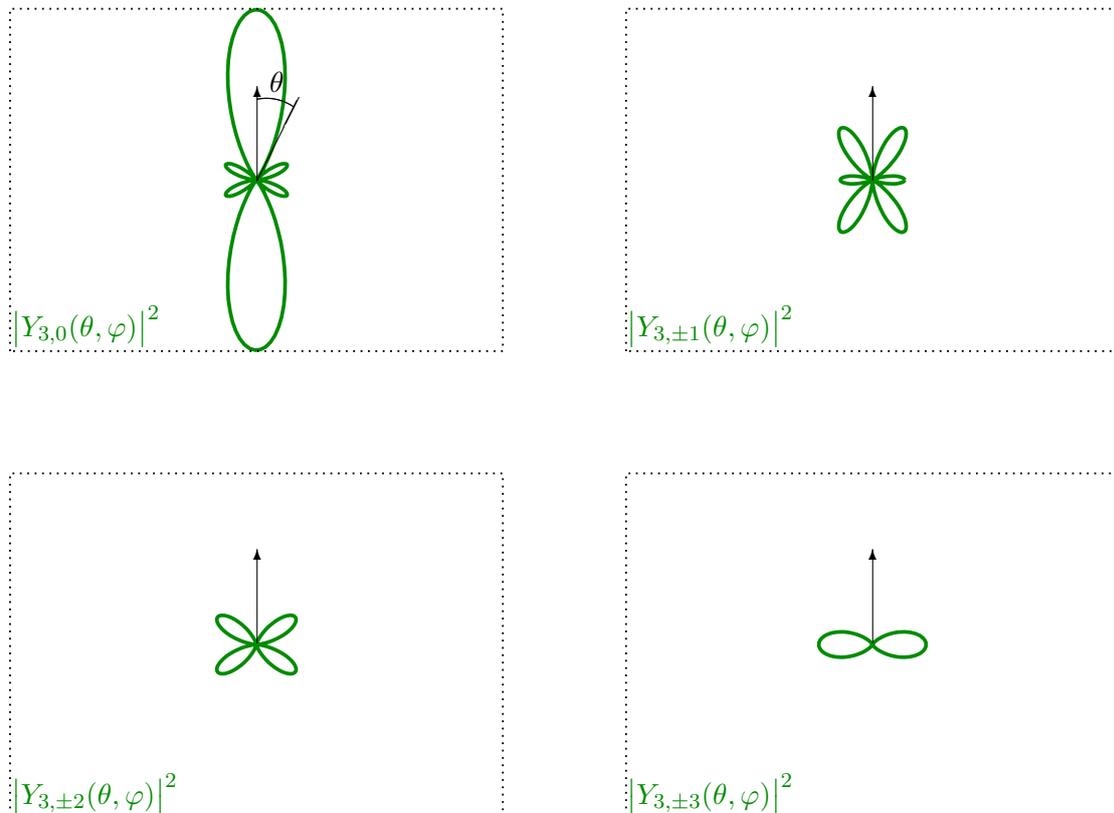


Abbildung V.2 – Darstellung von $|Y_{3,\pm m}(\theta, \varphi)|^2$ in Abhängigkeit des von der Vertikalen gemessenen Polarwinkels θ für $m \in \{0, \dots, 3\}$. Alle vier Plots sind auf derselben Skala, die unterschiedlich von jener der Abb. V.1 ist.

Mit wachsender ℓ und daher m , d.h. klassisch mit zunehmender Drehimpuls um die z -Achse, streckt sich $|Y_{\ell,\ell}(\theta, \varphi)|^2$ immer weiter entlang der Richtung $\theta = \frac{\pi}{2}$, d.h. in der (x, y) -Ebene, wie in Anwesenheit einer „Zentrifugalkraft“ weg von der z -Achse. Dabei muss man aber vorsichtig beim Interpretieren sein: aufgetragen ist nicht irgendeiner Abstand von der z -Achse, sondern eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Mit zunehmender ℓ wird der Wert $\theta = \frac{\pi}{2}$ immer wahrscheinlicher, und die Wahrscheinlichkeitsdichte konzentriert sich immer näher an diesem Wert — wie auch am Ausdruck (V.68) von $Y_{\ell,\ell}$ erkennbar ist.

Wiederum zeigt Abb. V.2 die Betragsquadrate $|Y_{3,m}(\theta, \varphi)|^2$ für $m \in \{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3\}$. Als $|m|$ zunimmt, d.h. mit wachsender Drehimpulskomponente entlang der z -Achse, entfernt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte vom Wert $\theta = 0$, um sich entlang der Richtung $\theta = \frac{\pi}{2}$ zu konzentrieren.

Bemerkung: Neben den Effekten, die schon in $|Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2$ auftreten, soll man noch berücksichtigen, dass Integrale über θ mit dem Integrationsmaß $\sin \theta d\theta$ durchzuführen sind, was zu einer zusätzlichen Verstärkung des Gewichts des Bereichs in der Nähe von $\theta = \frac{\pi}{2}$ führt.

Literatur zum Kapitel V

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 6 & 9.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil II Kap. 17, Teil IV Kap. 23 & Teil VI Kap. 36–37.
- Greiner & Müller, *Quantenmechanik — Symmetrien* [21] Kap. I & II.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 4.3–4.4.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. IV § 26–29.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 13.1–13.4 & 15.1–15.3.
- Nolting, *Quantenmechanik — Methoden und Anwendungen* [22], Kap. 5,1–5.2.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 5.

KAPITEL VI

Quantenmechanische Probleme in drei Raumdimensionen

VI.1 Dreidimensionales Kastenpotential

Der Vollständigkeit halber...

VI.1.1 Endliches Kastenpotential

VI.1.2 Unendlicher dreidimensionaler Potentialtopf

VI.2 Teilchen in einem Zentralpotential

In diesem Abschnitt werden die gebundenen Energie-Eigenzustände eines Teilchens mit Masse μ in einem dreidimensionalen Zentralpotential $V(|\vec{r}|)$ untersucht, entsprechend dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|). \quad (\text{VI.1})$$

In Abschn. VI.2.1...

In Abschn. VI.2.2...

VI.2.1 Allgemeine Ergebnisse

Dank der Kugelsymmetrie des Problems kommutieren der quadrierte Bahndrehimpulsoperator \hat{L}^2 und dessen z -Komponente \hat{L}_z mit dem Hamilton-Operator des Systems (§ VI.2.1 a). Demzufolge lassen sich die Bindungszustände als Produkt einer Kugelflächenfunktion mit einer Funktion der Radialkoordinate $r \equiv |\vec{r}|$ schreiben, wobei die letztere einer Differentialgleichung genügt, die die Eigenenergie des Systems bestimmt (§ VI.2.1 b, VI.2.1 c).

VI.2.1 a Kommutierende Observablen

Die Vertauschungsrelationen (V.40a) und (V.40b) führen jeweils zu den Kommutatoren

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}_i, \hat{p}_j^2] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}. \quad (\text{VI.2})$$

Daraus folgert man zuerst

$$[\hat{L}_i, \hat{r}^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}_i, \hat{p}^2] = \hat{0} \quad \forall i \in \{1, 2, 3\}, \quad (\text{VI.3a})$$

und in einem zweiten Schritt

$$[\hat{L}^2, \hat{r}^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}^2, \hat{p}^2] = \hat{0}. \quad (\text{VI.3b})$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass die Observablen \hat{L}^2 und \hat{L}_z mit jeder Funktion der Operatoren \hat{r}^2 und \hat{p}^2 kommutieren, insbesondere mit dem Hamilton-Operator (VI.1). Dazu kommutieren diese Bahndrehimpulsoperatoren laut den Ergebnissen des Abschn. V.3.3 miteinander, so dass

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\} \quad (\text{VI.4})$$

ein Satz von kommutierenden Observablen ist, der für das System unter Betrachtung eigentlich vollständig ist. Deshalb werden hiernach Energie-Eigenzustände gesucht, die auch Eigenzustände der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind.

Bemerkung: Da \hat{L}^2 und \hat{L}_z mit dem Hamilton-Operator kommutieren, sind ihre Erwartungswerte Konstanten der Bewegung.

VI.2.1b Von der stationären Schrödinger-Gleichung zur Radialgleichung

Unter Nutzung des Ausdrucks (V.64) des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten lässt sich die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi_E(\vec{r}) + V(r) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r})$$

als

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) \right\} \psi_E(r, \theta, \varphi) = E \psi_E(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VI.5})$$

schreiben. Dabei können die partiellen Ableitungen nach der Radialkoordinate noch in der äquivalenten Form

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r f(r)] \quad (\text{VI.6})$$

umgeschrieben werden.

Laut der Diskussion des § VI.2.1 a kann man Eigenfunktionen zu dieser Gleichung suchen, die gleichzeitig Eigenfunktionen der Ortsdarstellungen der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind, s. § V.3.4 b. Daher wird für ψ_E der „Separationsansatz“

$$\psi_E(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \quad (\text{VI.7})$$

mit $\ell \in \mathbb{N}$, $m \in \{-\ell, \ell + 1, \dots, \ell\}$ und der zugehörigen Kugelflächenfunktion $Y_{\ell, m}$ gemacht. Dann gilt dank Gl. (V.65a)

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_E(r, \theta, \varphi) &= R(r) \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \\ &= -\ell(\ell + 1) R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Das Einsetzen in die stationäre Schrödinger-Gleichung (VI.5) mit der Umschreibung (VI.6) ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \frac{d^2}{dr^2} [r R(r)] + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) + V(r) R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) = E R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi).$$

Diese Gleichung muss für alle möglichen (r, θ, φ) gelten, insbesondere für Werte der Winkel, für die $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ ungleich Null ist. Nach Division durch $Y_{\ell, m}(\theta, \varphi)$ erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} [r R(r)] + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \right] R(r) = E R(r), \quad (\text{VI.8})$$

die sog. *Radialgleichung*.

Von den vielen mathematisch gültigen Lösungen zu dieser Differentialgleichung werden im Fall $E < 0$ nur wenige „physikalisch akzeptabel“ sein. Insbesondere soll die Wellenfunktion ψ_E quadratintegabel (und deren Betragsquadrat auf 1 normiert) sein:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_E(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1 = \int_0^\infty \left[\int_{\mathbb{S}^2} |R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 d^2\Omega \right] r^2 dr,$$

wobei $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ das Raumwinkelement auf der Einheitskugeloberfläche \mathbb{S}^2 bezeichnet. Aus der Normierungseigenschaft (B.15) der Kugelflächenfunktion folgt dann für $R(r)$ die Bedingung

$$\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1. \quad (\text{VI.9})$$

Demzufolge muss $R(r)$ zwei Randbedingungen erfüllen:

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} rR(r) = 0 & (\text{VI.10a}) \\ \lim_{r \rightarrow 0} |rR(r)| < \infty & (\text{VI.10b}) \end{cases}$$

In der Praxis wird die zweite Bedingung durch die stärkere Anforderung

$$\lim_{r \rightarrow 0} |R(r)| < \infty \quad (\text{VI.10c})$$

an die Radialfunktion $R(r)$ ersetzt.

Mit einer Funktion $R(r) \propto 1/r$ ist $r^2 |R(r)|^2$ zwar endlich und daher integabel in $r \rightarrow 0^+$. Wegen $\Delta(1/|\vec{r}|) \propto \delta^{(3)}(\vec{r})$ bedeutet $R(r) \propto 1/r$ aber, dass das Potential $V(\vec{r})$ eine Dirac-Distribution im Ursprungspunkt enthält, was einen sehr besonderen Fall darstellt, der mit der Randbedingung (VI.10c) ausgeschlossen wird.

Die „erlaubten“ Werte der Energie E werden durch die Radialgleichung (VI.8) bestimmt. Man sieht, dass die magnetische Quantenzahl m dabei keine Rolle spielt. Dementsprechend werden die Energie-Eigenwerte E unabhängig von m sein.

Dagegen dürfen die Werte von E von der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ abhängen: die zugehörigen Energieniveaus werden dann (mindestens⁽³⁵⁾) $(2\ell + 1)$ -mal entartet sein, d.h. es wird $2\ell + 1$ linear unabhängige Eigenzustände mit der gleichen Energie geben, die alle durch den gleichen Wert von ℓ und unterschiedliche Werte von m gekennzeichnet sind.

VI.2.1 c Vereinfachung der Radialgleichung

Die Radialgleichung (VI.8) kann unter Einführung einer neuen unbekanntenen Funktion

$$u(r) \equiv rR(r) \quad (\text{VI.11})$$

weiter vereinfacht werden: es gilt nämlich dann

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \right] \frac{u(r)}{r} = E \frac{u(r)}{r},$$

d.h. nach Multiplikation mit r

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \right] u(r) = E u(r). \quad (\text{VI.12})$$

Für die Funktion $u(r)$ vereinfacht sich auch die Normierungsbedingung (VI.9) zu

⁽³⁵⁾Das in Abschn. VI.2.2 dargelegt Coulomb-Potential stellt ein schlechtes Beispiel dar, da es eine zusätzliche Entartung gibt!

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1, \quad (\text{VI.13})$$

während die Randbedingungen (VI.10) zu

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0 & (\text{VI.14a}) \\ \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0 & (\text{VI.14b}) \end{cases}$$

werden.

Bemerkung: Wie beim Zentralkraftproblem in der klassischen Mechanik kann man ein *effektives Potential* durch

$$V_{\text{eff}}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \quad (\text{VI.15})$$

definieren, d.h. den Effekt des Bahndrehimpulses — klassisch: der Zentrifugalkraft — als Teil eines neuen Potentials betrachten, das die Radialbewegung bestimmt.

VI.2.2 Coulomb-Potential

In diesem Abschnitt werden die gebundenen Energie-Eigenzustände eines Teilchens im Coulomb-Potential

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} \quad (\text{VI.16})$$

untersucht.

VI.2.2a Physikalische Motivation

wasserstoffähnliches Ion: Z Protonen im Atomkern, ein Elektron.

μ : reduzierte Masse

Bemerkungen:

- * spinloses Elektron; spinloser Atomkern; magnetische Effekte werden vernachlässigt.
- * punktförmiger Atomkern

VI.2.2b Energiespektrum

Mit dem Coulomb-Potential $V(r) = -Ze^2/r$ lautet die Radialgleichung (VI.12)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) = E u(r). \quad (\text{VI.17})$$

Hiernach werden nur Bindungszustände mit $E < 0$ gesucht. Dementsprechend kann man E in der Form

$$E \equiv -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} \quad \text{mit} \quad \kappa > 0 \quad (\text{VI.18})$$

schreiben, wobei κ die Dimension eines Wellenvektors hat.

Um die Gleichung und deren Lösung zu vereinfachen, führt man dimensionslose Größen und Variablen ein:

$$\rho \equiv \kappa r \quad \text{und} \quad \varepsilon \equiv \frac{2\mu Ze^2}{\kappa \hbar^2} = -\frac{Ze^2 \kappa}{E}. \quad (\text{VI.19})$$

Mit deren Hilfe ist die Differentialgleichung (VI.17) äquivalent zu

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} - \frac{\varepsilon}{\rho} + 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (\text{VI.20})$$

wobei die unbekannte Funktion wieder mit u bezeichnet wird.

Für jeden Wert von $\varepsilon \in \mathbb{R}_+$ hat diese Differentialgleichung zwei linear unabhängigen Lösungen. Damit eine davon normierbar ist, muss ε der Form

$$\varepsilon_n = 2n \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{VI.21})$$

sein, wie hiernach in § VI.2.2 c gezeigt wird. Die zugehörigen Lösungen der dimensionslosen Differentialgleichung (VI.20) lauten

$$u_{n,\ell}(\rho) = C_{n,\ell} \rho^{\ell+1} e^{-\rho} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\rho) \quad \text{mit } C_{n,\ell} \in \mathbb{C}, \quad (\text{VI.22})$$

wobei $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$. Dabei ist $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$ ein *zugeordnetes Laguerre⁽³⁶⁾-Polynom⁽³⁷⁾*. Beispielsweise lauten die zugeordneten Laguerre-Polynome vom Grad kleiner als 2

$$L_0^k(\rho) = 1 \quad , \quad L_1^k(\rho) = -\rho + k + 1 \quad , \quad L_2^k(\rho) = \frac{\rho^2}{2} - (k+2)\rho + \frac{(k+2)(k+1)}{2} \quad , \quad \forall k. \quad (\text{VI.23})$$

Kommt man nun zurück zu den dimensionsbehafteten Größen, so sind die Eigenenergien der gebundenen Zustände im Coulomb-Potential

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z e^2}{2a_z} \frac{1}{n^2} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}^*, \quad (\text{VI.24a})$$

wobei n *Hauptquantenzahl* heißt, während

$$a_z \equiv \frac{\hbar^2}{\mu Z e^2} \quad (\text{VI.24b})$$

der *Bohrsche Radius* ist. Die zugehörigen, auf 1 normierten Wellenfunktionen sind

$$\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \left(\frac{2}{na_z}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \left(\frac{2r}{na_z}\right)^\ell e^{-r/na_z} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_z}\right) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

$$(\text{VI.24c})$$

mit $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ und $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell\}$. Somit werden diese Eigenzustände durch drei Quantenzahlen gekennzeichnet.

Abbildung VI.1 zeigt die ersten Energieniveaus bis $n = 4$. Dabei wird die traditionelle Bezeichnung $n\ell$ benutzt, wobei anstatt der Werte von ℓ die Buchstaben s (für $\ell = 0$), p (für $\ell = 1$), d (für $\ell = 2$), f , g , $h \dots$ stehen.

⁽³⁶⁾E. LAGUERRE, 1834–1886

⁽³⁷⁾Einige Eigenschaften dieser Polynome werden im Anhang B.4.2 dargelegt.

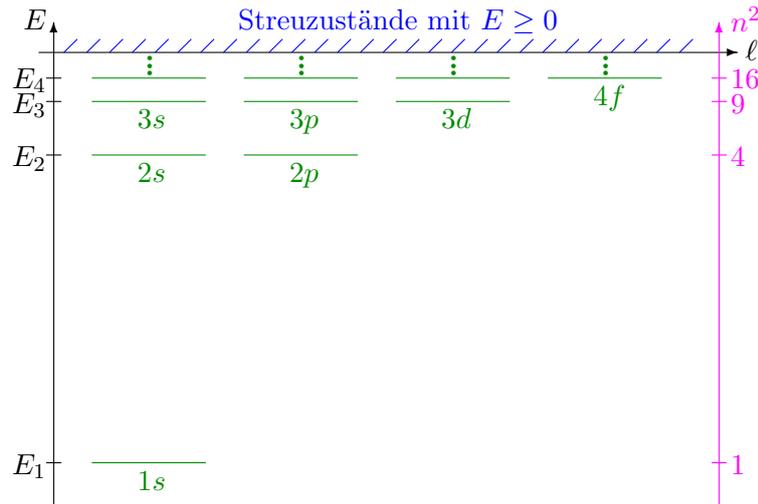


Abbildung VI.1 – Energieniveaus (VI.24a) im Coulomb-Potential. Rechts sind die Entartungsgrade der jeweiligen Niveaus aufgetragen.

Entartung der Energieniveaus

Laut Gl. (VI.24a) hängen die Eigenenergien E_n nur von der Hauptquantenzahl n ab. Für jede n nimmt die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ die ganzzahligen Werte von 0 bis $n - 1$ an, und für jede ℓ gibt es $2\ell + 1$ Zustände mit unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen m . Somit ist das n -te Energieniveau durch

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=1}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = n^2$$

unterschiedliche (ℓ, m) -Zustände besetzt, d.h. das Niveau ist n^2 -mal entartet, wie in Abb. VI.1 gezeigt wird.

Wasserstoff-Atom

Für $Z = 1$ und $\mu = m_e$, d.h. für die Bewegung eines (spinlosen) Elektrons um ein unendlich massives Proton, entsprechend annähernd einem Wasserstoff-Atom, gelten

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \equiv 0,53 \text{ \AA} \quad (\text{VI.25a})$$

und

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \quad (\text{VI.25b})$$

mit der *Rydberg*^(af)-Konstante

$$R_\infty \equiv \frac{1}{2} \frac{e^2}{a} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \simeq 13,605 \text{ eV}. \quad (\text{VI.25c})$$

Unter Einführung der (dimensionslose) *Feinstrukturkonstante*

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137,04} \quad (\text{VI.26})$$

lauten die Energie-Eigenwerte (VI.25b) noch

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} m_e c^2. \quad (\text{VI.27})$$

^(af) J. RYDBERG, 1854–1919

VI.2.2c Herleitung der normierbaren Lösungen
später! (Frobenius-Methode)

VI.3 Dreidimensionaler harmonischer Oszillator

Literatur zum Kapitel VI

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 7.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil IV Kap. 24, 25, 28 & 29.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. X.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 4.1–4.2.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. V § 32 & 36.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 9.1, 11.1 & 12.3.
- Nolting, *Quantenmechanik — Methoden und Anwendungen* [22], Kap. 6.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 6.

KAPITEL VII

Kopplung quantenmechanischer Systeme

VII.1 Kopplung zweier bewegter Teilchen

Sei ein System bestehen aus zwei spinlosen Teilchen (1) und (2). In Analogie mit dem klassischen Fall wird für den Hamilton-Operator des Systems die Form

$$\hat{H}_{(1+2)} = \frac{[\hat{\vec{p}}^{(1)}]^2}{2m_1} + \frac{[\hat{\vec{p}}^{(2)}]^2}{2m_2} + V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2) \quad (\text{VII.1})$$

postuliert. Dabei genügen die Komponenten $\hat{x}_i^{(a)}$, $\hat{p}_j^{(a)}$ der Orts- und Impulsoperatoren jedes Teilchens der üblichen Vertauschungsrelation

$$[\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(1)}] = [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(2)}] = i\hbar\delta_{ij}\hat{1}. \quad (\text{VII.2})$$

Alle andere Kommutatoren sind Null, insbesondere solche, die einen Operator auf das eine Teilchen mit einem Operator auf das andere Teilchen kombinieren.

VII.1.1 Operatoren für die Schwerpunkts- und Relativbewegung

In der Praxis eignen sich die Operatoren

$$\hat{\vec{R}} \equiv \frac{m_1\hat{\vec{r}}^{(1)} + m_2\hat{\vec{r}}^{(2)}}{m_1 + m_2}, \quad \hat{\vec{r}} \equiv \hat{\vec{r}}^{(1)} - \hat{\vec{r}}^{(2)}, \quad (\text{VII.3a})$$

entsprechend jeweils der Schwerpunkts- und Relativkoordinate, besser zur Bestimmung der Eigenschaften des Zwei-Körper-Systems. Passend zu diesen Ortsoperatoren führt man die Impulsoperatoren

$$\hat{\vec{P}} \equiv \hat{\vec{p}}^{(1)} + \hat{\vec{p}}^{(2)}, \quad \hat{\vec{p}} \equiv \frac{m_2\hat{\vec{p}}^{(1)} + m_1\hat{\vec{p}}^{(2)}}{m_1 + m_2} \quad (\text{VII.3b})$$

ein, wobei $\hat{\vec{P}}$ offensichtlich dem Gesamtimpuls der zwei Teilchen entspricht. Anhand der Linearität des Kommutators zeigt man nämlich, dass die Koordinaten \hat{x}_i , \hat{X}_i der neuen Ortsoperatoren und solche \hat{p}_j , \hat{P}_j der Impulsoperatoren die fundamentalen Vertauschungsrelationen erfüllen, die hiernach aufgelistet werden:

$$\bullet \quad [\hat{x}_i, \hat{P}_j] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}; \quad (\text{VII.4a})$$

Es gilt nämlich

$$[\hat{x}_i, \hat{P}_j] = [\hat{x}_i^{(1)} - \hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(1)} + \hat{p}_j^{(2)}] = \underbrace{[\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(1)}]}_{i\hbar\delta_{ij}\hat{1}} + \underbrace{[\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(2)}]}_{\hat{0}} - \underbrace{[\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(1)}]}_{\hat{0}} - \underbrace{[\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(2)}]}_{i\hbar\delta_{ij}\hat{1}}.$$

$$\bullet \quad [\hat{X}_i, \hat{p}_j] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}; \quad (\text{VII.4b})$$

In

$$[\hat{X}_i, \hat{p}_j] = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} ([\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(1)}] - [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(2)}]) - \frac{m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} [\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(2)}] + \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(1)}]$$

sind die zwei letzten Kommutatoren gleich $\hat{0}$, während die zwei ersten in den Klammern sich aufheben.

$$\bullet \quad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}; \quad (\text{VII.4c})$$

$$\bullet \quad [\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{\mathbb{1}} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}; \quad (\text{VII.4d})$$

Sowohl in

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = \frac{m_2}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(1)}] - \frac{m_1}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(2)}] - \frac{m_2}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(1)}] + \frac{m_1}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(2)}]$$

als in

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = \frac{m_1}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(1)}] + \frac{m_1}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(1)}, \hat{p}_j^{(2)}] + \frac{m_2}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(1)}] + \frac{m_2}{m_1 + m_2} [\hat{x}_i^{(2)}, \hat{p}_j^{(2)}]$$

sind der zweite und der dritte Kommutator gleich $\hat{0}$, während der erste und der letzte das jeweilige Ergebnis liefern.

Dazu kommutieren alle anderen möglichen Paare von Komponenten der Observablen (VII.3):

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = [\hat{X}_i, \hat{X}_j] = [\hat{x}_i, \hat{X}_j] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\} \quad (\text{VII.5a})$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = [\hat{p}_i, \hat{P}_j] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\} \quad (\text{VII.5b})$$

Die definierenden Beziehung (VII.3b) lassen sich einfach invertieren:

$$\hat{\hat{p}}^{(1)} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \hat{\hat{P}} + \hat{\hat{p}} \quad , \quad \hat{\hat{p}}^{(2)} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \hat{\hat{P}} - \hat{\hat{p}}. \quad (\text{VII.6})$$

Diese Ausdrücke können dann im kinetischen Term des Hamilton-Operators eingesetzt werden, woraus

$$\frac{[\hat{\hat{p}}^{(1)}]^2}{2m_1} + \frac{[\hat{\hat{p}}^{(2)}]^2}{2m_2} = \frac{\hat{\hat{P}}^2}{2(m_1 + m_2)} + (m_1 + m_2) \frac{\hat{\hat{p}}^2}{2m_1 m_2}$$

folgt. Unter Einführung der durch

$$M \equiv m_1 + m_2 \quad \text{und} \quad \mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{VII.7})$$

definierten Gesamtmasse M und reduzierten Masse μ vereinfacht sich dieser kinetische Term zu

$$\frac{[\hat{\hat{p}}^{(1)}]^2}{2m_1} + \frac{[\hat{\hat{p}}^{(2)}]^2}{2m_2} = \frac{\hat{\hat{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\hat{p}}^2}{2\mu}.$$

Daher kann der Hamilton-Operator nur als Funktion der Impulsoperatoren (VII.3b) und der zugehörigen Ortsoperatoren (VII.3a) geschrieben werden:

$$\hat{H}_{(1+2)} = \frac{\hat{\hat{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\hat{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{R}, \hat{r}). \quad (\text{VII.8})$$

VII.1.2 Vereinfachung des Zwei-Körper-Problems

Wenn das Potential V nur von der Relativkoordinate \vec{r} abhängt, so dass der Ortsoperator \hat{R} für den Schwerpunkt nicht im Hamilton-Operator auftaucht, wird der Gesamtimpulsoperator mit $\hat{H}_{(1+2)}$ kommutieren:

$$[\hat{\vec{P}}, \hat{H}_{(1+2)}] = \hat{0}.$$

Das heißt einerseits, dass der Gesamtimpuls $\langle \hat{\vec{P}} \rangle$ eine Erhaltungsgröße ist. Andererseits sind $\hat{\vec{P}}$ und $\hat{H}_{(1+2)}$ gleichzeitig diagonalisierbar. Schreibt man dann den Hamilton-Operator (VII.8) in der Form

$$\hat{H}_{(1+2)} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \equiv \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \hat{H}_{\text{rel.}}(\hat{r}, \hat{\vec{p}}) \quad (\text{VII.9})$$

um, wobei $\hat{H}_{\text{rel.}}$ der Hamilton-Operator für die durch die Operatoren \hat{r} und $\hat{\vec{p}}$ bestimmte Relativbewegung ist, so kommutiert $\hat{\vec{P}}$ auch mit $\hat{H}_{\text{rel.}}$. Sei $\{|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle\}$ eine Basis von gemeinsamen Eigenzuständen zu diesen zwei Operatoren:

$$\hat{\vec{P}}|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle = \vec{P}|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle \quad , \quad \hat{H}_{\text{rel.}}|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle = E_{\text{rel.}}|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle,$$

wobei $E_{\text{rel.}}$ unabhängig von \vec{P} Dann ist $|\vec{P}, \psi_{\text{rel.}}\rangle$ Eigenvektor von $\hat{H}_{(1+2)}$ mit dem Eigenwert $\vec{P}^2/2M + E_{\text{rel.}}$, d.h. der Effekt des Gesamtimpulses ist „nur“ eine konstante Verschiebung der Energieniveaus.

Ich möchte den Abschnitt mit einer Diskussion anhand Tensorprodukte erweitern

VII.2 Addition und Kopplung von Drehimpulsen

In der klassischen Mechanik definiert man für ein System aus N Teilchen mit jeweiligen Drehimpulsen $\{\vec{L}^{(1)}, \vec{L}^{(2)}, \dots, \vec{L}^{(n)}\}$ den Gesamtdrehimpuls $\vec{L}_{\text{tot}} = \sum_a \vec{L}^{(a)}$. Wenn das System keinem äußeren Drehmoment unterliegt, ist dieser Gesamtdrehimpuls eine Konstante der Bewegung, obwohl die individuellen Drehimpulse nicht unbedingt erhalten bleiben.

VII.2.1 Addition von Drehimpulsen

Hiernach wird der Einfachheit halber die Addition von zwei Drehimpulsen $\hat{J}^{(1)}, \hat{J}^{(2)}$ betrachtet, entsprechend einem Gesamtdrehimpulsoperator

$$\hat{J} = \hat{J}^{(1)} + \hat{J}^{(2)}, \quad (\text{VII.10})$$

wobei die genauere Bedeutung dieser Definition in § VII.2.1 a weiter präzisiert wird.

Die Ergebnisse lassen sich dann problemlos auf drei Drehimpulsoperatoren oder mehr verallgemeinern.

VII.2.1 a Gesamtdrehimpulsoperator

Die Drehimpulsoperatoren $\hat{J}^{(1)}$ und $\hat{J}^{(2)}$ wirken eigentlich auf die Vektoren zwei unterschiedlicher Hilbert-Räume $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ — die isomorph zueinander sein können, nichtsdestotrotz mit unterschiedlichen Notationen bezeichnet werden. Dementsprechend ist die Addition der Operatoren (VII.10) streng genommen sinnlos, denn dabei werden Größen unterschiedlicher mathematischer Natur dargestellt.

In der Tat steht Gl. (VII.10) für

$$\hat{J} = \hat{J}^{(1)} \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2} + \hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{J}^{(2)}, \quad (\text{VII.11})$$

mit den Identitätsoperatoren $\hat{1}_{\mathcal{H}_j}$ auf jedem Raum \mathcal{H}_j , wobei sowohl $\hat{J}^{(1)} \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2}$ als $\hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{J}^{(2)}$ Operatoren auf dem Tensorraum $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ sind. Dann ist die Addition wohldefiniert und \hat{J} ist auch ein Operator auf diesem Hilbert-Raum.

Da $\hat{J}^{(1)}$ und $\hat{J}^{(2)}$ Drehimpulsoperatoren sind, folgert man aus der Definition (VII.11), dass \hat{J} der charakteristischen Vertauschungsrelation (V.42) eines Drehimpulsoperators genügt:

$$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \sum_{c=1}^3 \epsilon_{abc} \hat{J}_c \quad \forall a, b \in \{1, 2, 3\}. \quad (\text{VII.12})$$

Unter Nutzung des Ergebnisses (V.58) sind dann die Eigenwerte von \hat{J}^2 und \hat{J}_z , die gleichzeitig diagonalisierbar sind, bekannt, und zwar jeweils der Form $J(J+1)\hbar^2$ bzw. $M\hbar$ mit J entweder halb- oder ganzzahlig und $M \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}$.

Eine Aufgabe der nächsten Paragraphen wird sein, die physikalisch realisierbaren Werte von J bei gegebenen $\hat{J}^{(1)}, \hat{J}^{(2)}$ zu bestimmen sowie die gemeinsamen Eigenzustände von \hat{J}^2 und \hat{J}_z zu finden.

Der Kürze halber werden die Identitätsoperatoren $\hat{1}_{\mathcal{H}_1}, \hat{1}_{\mathcal{H}_2}$ hiernach nicht geschrieben. Somit stehen

$$[\hat{J}^{(1)}]^2, \hat{J}_z^{(1)}, [\hat{J}^{(2)}]^2, \hat{J}_z^{(2)} \quad (\text{VII.13a})$$

jeweils für

$$[\hat{J}^{(1)}]^2 \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2} = [\hat{J}^{(1)} \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2}]^2, \hat{J}_z^{(1)} \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2}, \hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes [\hat{J}^{(2)}]^2 = [\hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{J}^{(2)}]^2, \hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{J}_z^{(2)}, \quad (\text{VII.13b})$$

was sofort klar macht, warum z.B. die im Folgenden mit $\hat{J}_z^{(1)}$ und $\hat{J}_z^{(2)}$ bezeichneten Operatoren miteinander kommutieren.

VII.2.1 b Sätze von kommutierenden Observablen

Um die gemeinsamen Eigenzustände von \hat{J}^2 und \hat{J}_z zu charakterisieren, sollten wir in der Lage sein, sie durch „bekannte“ Vektoren des Hilbert-Raums \mathcal{H} auszudrücken. Dies motiviert die Suche nach Basen dieses Hilbert-Raums, und insbesondere nach Orthonormalbasen aus gemeinsamen Eigenzuständen von vollständigen Sätzen kommutierender Observablen. Dementsprechend werden solche Sätze gesucht.

Bemerkung: Hiernach wird angenommen, dass die Drehimpuls-Freiheitsgrade die Zustände komplett charakterisieren, d.h. dass die angegebenen Sätze von Observablen vollständig sind. Wenn das nicht der Fall ist, sind die Eigenzustände durch zusätzliche Quantenzahlen gekennzeichnet, um (bis auf einen Phasenfaktor) eindeutig definiert zu sein.

Ein erster möglicher vollständiger Satz von kommutierenden Observablen besteht aus \hat{J}^2 und \hat{J}_z , deren gemeinsame Eigenzustände wir letztendlich bestimmen möchten, sowie aus den quadrierten Drehimpulsoperatoren $[\hat{J}^{(1)}]^2$ und $[\hat{J}^{(2)}]^2$:

$$\{[\hat{J}^{(1)}]^2, [\hat{J}^{(2)}]^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}. \quad (\text{VII.14a})$$

Um zu prüfen, dass die Observablen vertauschen, muss man die korrekte Bedeutung (VII.13b) der zwei ersten Operatoren berücksichtigen.

Die zugehörigen gemeinsamen normierten Eigenzustände sind

$$\{|j_1, j_2, J, M\rangle\}, \quad (\text{VII.14b})$$

wobei die vier Quantenzahlen j_1, j_2, J, M die jeweiligen Eigenwerte der Operatoren charakterisieren:

$$[\hat{J}^{(1)}]^2 |j_1, j_2, J, M\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, J, M\rangle \quad (\text{VII.14c})$$

$$[\hat{J}^{(2)}]^2 |j_1, j_2, J, M\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, J, M\rangle \quad (\text{VII.14d})$$

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, J, M\rangle = J(J + 1)\hbar^2 |j_1, j_2, J, M\rangle \quad (\text{VII.14e})$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, J, M\rangle = M\hbar |j_1, j_2, J, M\rangle. \quad (\text{VII.14f})$$

Andererseits kommutieren auch die vier Observablen

$$\{[\hat{J}^{(1)}]^2, \hat{J}_z^{(1)}, [\hat{J}^{(2)}]^2, \hat{J}_z^{(2)}\}. \quad (\text{VII.15a})$$

Die gemeinsamen Eigenzustände sind Produktzustände aus den Eigenvektoren der Observablen auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H}_1 mit den Eigenvektoren der Operatoren auf \mathcal{H}_2 :

$$\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}. \quad (\text{VII.15b})$$

Die zugehörigen Eigenwertgleichungen lauten jeweils

$$[\hat{J}^{(1)}]^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (\text{VII.15c})$$

$$\hat{J}_z^{(1)} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = m_1\hbar |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (\text{VII.15d})$$

$$[\hat{J}^{(2)}]^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (\text{VII.15e})$$

$$\hat{J}_z^{(2)} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = m_2\hbar |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle. \quad (\text{VII.15f})$$

Im Folgenden gilt die Basis (VII.15b) als bekannt, und das Ziel ist, die Basisvektoren (VII.14b) darauf zu zerlegen. Somit kann man unter Nutzung einer Vollständigkeitsrelation

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1, j_2, J, M\rangle \quad (\text{VII.16})$$

schreiben, wobei die Summe über $m_1 \in \{-j_1, \dots, j_1 - 1, j_1\}$ und $m_2 \in \{-j_2, \dots, j_2 - 1, j_2\}$ läuft.

Diese Zerlegung lautet noch

$$|j_1, j_2, J, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (\text{VII.17a})$$

mit den *Clebsch*^(ag)–*Gordan*^(ah)-Koeffizienten

$$C_{j_1, m_1; j_2, m_2}^{J, M} \equiv \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle, \quad (\text{VII.17b})$$

die die Koeffizienten des Basiswechsels sind.

Die Operatoren $[\hat{J}^{(1)}]^2$ und $[\hat{J}^{(2)}]^2$ sind Teil der beiden Sätze (VII.15a) und (VII.14a). Dementsprechend sind die Basiszustände beider Basen (VII.14b) und (VII.14b) durch die gleichen Quantenzahlen j_1 und j_2 gekennzeichnet, die daher in der Notation der Clebsch–Gordan-Koeffizienten nur einmal auftreten.

Ab jetzt wird in einem Unterraum \mathcal{H}_{j_1, j_2} des Hilbert-Raums \mathcal{H} gearbeitet, in dem j_1 und j_2 feste Werte annehmen. Dann können nur die Quantenzahlen m_1 und m_2 der Eigenzustände (VII.15b) variieren, d.h. es gibt genau $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ solche Basisvektoren, entsprechend der Dimension von \mathcal{H}_{j_1, j_2} .

VII.2.1 c Bestimmung der Eigenwerte von \hat{J}^2

Nun wollen wir die Eigenwerte der Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z finden, oder genauer, da ihre Form uns bekannt ist [Gl. (VII.14e)–(VII.14f)], die möglichen Werte von J und M in Abhängigkeit j_1 und j_2 bestimmen. Wie oben schon geschrieben wird M bei gegebener J die Werte

$$M \in \{-J, -J + 1, \dots, J - 1, J\} \quad (\text{VII.18})$$

annehmen, so dass die eigentliche Aufgabe ist, die möglichen Werte von J zu finden.

Aus $\hat{J}_z = \hat{J}_z^{(1)} + \hat{J}_z^{(2)}$ folgt offensichtlich

$$M = m_1 + m_2. \quad (\text{VII.19})$$

Dann gelten $-j_1 \leq m_1 \leq j_1$ und $-j_2 \leq m_2 \leq j_2$. Indem man $m_1 = M - m_2$ bzw. $m_2 = M - m_1$ schreibt, führen diese Ungleichungen zu

$$-j_1 \leq M - m_2 \leq j_1 \quad \text{und} \quad -j_2 \leq M - m_1 \leq j_2.$$

Setzt man $M = J$ und $m_2 = j_2$ und die erste bzw. $m_1 = j_1$ in die zweite Ungleichung ein, so ergeben sich

$$-j_1 \leq J - j_2 \leq j_1 \quad \text{und} \quad -j_2 \leq J - j_1 \leq j_2,$$

d.h. äquivalent

$$j_2 - j_1 \leq J \leq j_2 + j_1 \quad \text{und} \quad j_1 - j_2 \leq J \leq j_1 + j_2.$$

Zusammen lassen sich diese Ungleichungen als

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2 \quad (\text{VII.20})$$

zusammenfassen.

Nun prüft man sofort, dass der (Basis)Zustand $|j_1, m_1 = j_1; j_2, m_2 = j_2\rangle$ auch Eigenzustand von \hat{J}_z mit dem Eigenwert $(j_1 + j_2)\hbar$ ist:

$$\hat{J}_z |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle = (j_1 + j_2)\hbar |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle, \quad (\text{VII.21})$$

d.h. M kann den Wert $j_1 + j_2$ annehmen, was mit Gl. (VII.18) bedeutet, dass das Maximum der Ungleichung (VII.20) erreicht wird. Dazu gibt es nur eine Möglichkeit — und zwar $m_1 = j_1$,

^(ag)A. CLEBSCH, 1833–1872 ^(ah)P. GORDAN, 1837–1912

$m_2 = j_2$ —, um dieses Maximum zu realisieren, d.h. $|j_1, j_1; j_2, j_2\rangle$ ist (bis auf einen Phasenfaktor, der konventionell gleich 1 genommen wird) auch der Eigenket $|j_1, j_2, J = j_1 + j_2, M = J = j_1 + j_2\rangle$:

$$|j_1, j_2, J = j_1 + j_2, M = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_1; j_2, j_2\rangle. \quad (\text{VII.22})$$

Ausgehend von diesem Zustand lassen sich mithilfe des Absteigeoperators

$$\hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y = \hat{J}_-^{(1)} + \hat{J}_-^{(2)} \quad (\text{VII.23})$$

alle Zustände $|j_1, j_2, J = j_1 + j_2, M\rangle$ mit $M \in \{-(j_1 + j_2), \dots, j_1 + j_2\}$ konstruieren.

Betrachtet man nun die Eigenvektoren $|j_1, j_2, J, M\rangle$ mit $M = j_1 + j_2 - 1$, so findet man, dass sich dieser Wert für zwei Kombinationen der Quantenzahlen m_1, m_2 über Gl. (VII.19), und zwar für $(m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1)$ oder $(m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2)$ — wobei natürlich angenommen wird, dass j_1 und j_2 ungleich Null sind. Das heißt, dass der Eigenwert $(j_1 + j_2 - 1)\hbar$ des Operators \hat{J}_z zweimal entartet ist.

Im zugehörigen Eigenraum gibt es somit den Eigenvektor $|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$, der sich aus der Anwendung des Absteigeoperators (VII.23) auf den Eigenket (VII.22) ergibt, und einen anderen Eigenket, der orthogonal dazu sein muss. Aus der Orthogonalitätsbedingung

$$\langle j_1, j_2, J', M' | j_1, j_2, J, M \rangle = \delta_{J'J} \delta_{M'M} \quad (\text{VII.24})$$

folgt man, dass dieser zweite Eigenket der Vektor mit $M = J = j_1 + j_2 - 1$ ist — der somit existieren muss! Ausgehend von diesem Eigenvektor $|j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ findet man mithilfe des Operators \hat{J}_- die ganze Familie von Zuständen mit $J = j_1 + j_2 - 1$ und beliebiger M .

Rekursiv findet man unter Nutzung der Entartung der Eigenräume von \hat{J}_z , dass die sukzessiven Eigenvektoren $|j_1, j_2, j_1 + j_2 - k, j_1 + j_2 - k\rangle$ existieren müssen, zumindest so lange $j_1 + j_2 - k \geq |j_1 - j_2|$ gilt. Dann wird jeder dieser Eigenvektor durch die mithilfe von \hat{J}_- generierten Eigenkets $\{|j_1, j_2, j_1 + j_2 - k, M\rangle\}$ begleitet, die den gleichen Eigenraum von \hat{J}^2 aufspannen.

Angenommen, dass der minimale realisierte Wert von J in der Tat $|j_1 - j_2|$ ist, so würde die Summe der Dimensionen der gefundenen Eigenräume von \hat{J}^2

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1)$$

betragen, wobei $2J+1$ der Entartungsgrad des Eigenwerts $J(J+1)\hbar^2$ ist. Die Berechnung liefert

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1) = (2j_1+1)(2j_2+2), \quad (\text{VII.25})$$

d.h. genau die Dimension des Unterraums \mathcal{H}_{j_1, j_2} mit festen Werten von j_1 und j_2 . Somit haben wir das folgende Ergebnis gefunden:

Seien $\hat{J}^{(1)}, \hat{J}^{(2)}$ zwei Drehimpulsoperatoren mit den jeweiligen Spinquantenzahlen j_1 und j_2 .

Deren Summe $\hat{J} = \hat{J}^{(1)} + \hat{J}^{(2)}$ ist auch ein Drehimpulsoperator, und die Eigenwerte der Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_z sind $J(J+1)\hbar^2$ und $M\hbar$ mit

$$J \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\}$$

und bei gegebener J

$$M \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}.$$

Dabei wird jedes Paar von Werten (J, M) nur einmal realisiert.

(VII.26)

Beweis der Gl. (VII.25):

Der Einfachheit halber wird $j_1 + j_2 \in \mathbb{N}$ angenommen — der Fall mit einem halbzahligen und einem ganzzahligen j_i lässt sich daraus kopieren. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man $j_1 \geq j_2$ annehmen. Es gilt dann offensichtlich

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1) = \sum_{J=0}^{j_1+j_2} (2J+1) - \sum_{J=0}^{j_1-j_2-1} (2J+1).$$

Dann kommt unter Nutzung der Gleichungen $\sum_{i=0}^n 1 = n+1$ und $\sum_{i=0}^n i = \frac{n(n+1)}{2}$

$$\sum_{J=0}^{j_1+j_2} (2J+1) - \sum_{J=0}^{j_1-j_2-1} (2J+1) = 2 \frac{(j_1+j_2)(j_1+j_2+1)}{2} + (j_1+j_2+1) - \left[2 \frac{(j_1-j_2-1)(j_1-j_2)}{2} + (j_1-j_2) \right],$$

d.h.

$$\sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2J+1) = (j_1+j_2+1)^2 - (j_1-j_2)^2 = 4j_1j_2 + 2j_1 + 2j_2 + 1$$

entsprechend dem gesuchtem Resultat. □

VII.2.1 d Clebsch–Gordan-Koeffizienten

Können aus der Gl. (VII.23) bestimmt werden!

Erfüllen ein paar Eigenschaften.

Sind in Tabellen zu finden!

VII.2.2 Beispiel: Addition von zwei Spins $\frac{1}{2}$

Zur Illustration der Ergebnisse des vorigen Abschnitts betrachten wir nun die Addition der Drehimpulsoperatoren $\hat{S}^{(1)}$, $\hat{S}^{(2)}$ zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.

Sei \hat{S} der Gesamtspinoperator des Systems:

$$\hat{S} = \hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)}, \quad (\text{VII.27})$$

der auf einem Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ von Dimension 4 wirkt. Hiernach wollen wir die gemeinsamen Eigenzustände von \hat{S}^2 und \hat{S}_z in Abhängigkeit von solchen von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ bestimmen.

VII.2.2a Eigenvektoren von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$

Den ganzen Abschnitt hindurch nehmen die mit $[\hat{S}^{(1)}]^2$ und $[\hat{S}^{(2)}]^2$ assoziierten Quantenzahlen s_1 , s_2 immer den gleichen Wert $\frac{1}{2}$ an. Deshalb werden die gemeinsamen Eigenzustände zu den kommutierenden Operatoren

$$\{[\hat{S}^{(1)}]^2, \hat{S}_z^{(1)}, [\hat{S}^{(2)}]^2, \hat{S}_z^{(2)}\} \quad (\text{VII.28})$$

nur durch die mit $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ assoziierten Quantenzahlen $m_{s_1} = \pm\frac{1}{2}$ und $m_{s_2} = \pm\frac{1}{2}$ gekennzeichnet. Für diese Eigenzustände wird eine neue Notation eingeführt. Anstelle der im Abschn. VII.2.1 benutzten Bezeichnung $\{|m_{s_1}; m_{s_2}\rangle = |m_{s_1}\rangle \otimes |m_{s_2}\rangle\}$ — unter Weglassung der unnötigen Quantenzahlen s_1 , s_2 — wird eine „Spin-up, Spin-down“ bzw. „Spin-rauf, Spin-runter“-Schreibweise benutzt, in der \uparrow für $m_{s_j} = +\frac{1}{2}$ und \downarrow für $m_{s_j} = -\frac{1}{2}$ steht. Somit gelten in jedem Ein-Teilchen-Hilbert-Raum \mathcal{H}_j die Gleichungen⁽³⁸⁾

$$\hat{S}_z^{(j)} |\uparrow\rangle_j = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle_j \quad \text{und} \quad \hat{S}_z^{(j)} |\downarrow\rangle_j = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle_j, \quad (\text{VII.29})$$

wobei die tiefgestellten Indizes j an das Label des Teilchens erinnern. Für spätere Berechnungen lohnt es sich auch, die Wirkung der Auf- und Absteigeoperatoren zu schreiben:

$$\hat{S}_+^{(j)} |\uparrow\rangle_j = |\emptyset\rangle \quad , \quad \hat{S}_+^{(j)} |\downarrow\rangle_j = \hbar |\uparrow\rangle_j, \quad (\text{VII.30a})$$

und

$$\hat{S}_-^{(j)} |\uparrow\rangle_j = \hbar |\downarrow\rangle_j \quad , \quad \hat{S}_-^{(j)} |\downarrow\rangle_j = |\emptyset\rangle. \quad (\text{VII.30b})$$

Dann werden die Zwei-Teilchen-Zustände, die Eigenzustände zu den kompatiblen Observablen des Satzes (VII.28) sind, mit

$$\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\} \quad (\text{VII.31})$$

bezeichnet, wobei $|\uparrow\uparrow\rangle \equiv |\uparrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2$, $|\uparrow\downarrow\rangle \equiv |\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2$, $|\downarrow\uparrow\rangle \equiv |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2$, und $|\downarrow\downarrow\rangle \equiv |\downarrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2$.

Angewandt auf diese Zustände führen die Gl. (VII.29) mit $j = 1$ oder 2 zu

$$\hat{S}_z^{(1)} |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(1)} |\uparrow\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\downarrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(1)} |\downarrow\uparrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\uparrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(1)} |\downarrow\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\downarrow\rangle \quad (\text{VII.32a})$$

und

$$\hat{S}_z^{(2)} |\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(2)} |\uparrow\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\uparrow\downarrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(2)} |\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\downarrow\uparrow\rangle \quad , \quad \hat{S}_z^{(2)} |\downarrow\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\downarrow\rangle, \quad (\text{VII.32b})$$

weil $\hat{S}_z^{(1)}$ bzw. $\hat{S}_z^{(2)}$ nur den Spin-Zustand des ersten bzw. zweiten Teilchens „sieht“. ⁽³⁹⁾

Bemerkung: Im Abschn. II.3 wurden $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$ jeweils mit $|S_z^+\rangle$, $|S_z^-\rangle$ bezeichnet. Eine weitere, oft benutzte Notation ist $|+\rangle$, $|-\rangle$.

⁽³⁸⁾Hier ist $\hat{S}_z^{(j)}$ der Ein-Teilchen-Operator auf \mathcal{H}_j , nicht der Zwei-Teilchen-Operator auf \mathcal{H} mit einem nicht-geschriebenen Identitätsoperator auf dem Hilbert-Raum des anderen Spins.

⁽³⁹⁾Weniger salopp gesagt stehen $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ hier wieder für $\hat{S}_z^{(1)} \otimes \hat{1}_{\mathcal{H}_2}$ und $\hat{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \hat{S}_z^{(2)}$.

VII.2.2b Eigenwerte und Eigenvektoren von \hat{S}^2 und \hat{S}_z

Laut der Regel (VII.26) sind die Eigenwerte von \hat{S}^2 und \hat{S}_z jeweils der Form $S(S+1)\hbar^2$ bzw. $M\hbar$ mit $S \in \{0, 1\}$ und $M \in \{-S, \dots, S\}$ bei gegebener S . Dementsprechend existieren vier paarweise orthogonale normierte Zustände

$$\{|S, M\rangle\} = \{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle, |0, 0\rangle\}, \quad (\text{VII.33})$$

die gemeinsame Eigenzustände zu den kommutierenden Operatoren

$$\{[\hat{S}^{(1)}]^2, [\hat{S}^{(2)}]^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z\} \quad (\text{VII.34})$$

sind:

$$\hat{S}^2|1, 1\rangle = 2\hbar^2|1, 1\rangle, \quad \hat{S}^2|1, 0\rangle = 2\hbar^2|1, 0\rangle, \quad \hat{S}^2|1, -1\rangle = 2\hbar^2|1, -1\rangle, \quad \hat{S}^2|0, 0\rangle = |\emptyset\rangle \quad (\text{VII.35a})$$

und

$$\hat{S}_z|1, 1\rangle = \hbar|1, 1\rangle, \quad \hat{S}_z|1, 0\rangle = |\emptyset\rangle, \quad \hat{S}_z|1, -1\rangle = -\hbar|1, -1\rangle, \quad \hat{S}_z|0, 0\rangle = |\emptyset\rangle. \quad (\text{VII.35b})$$

Dabei bedeutet die Anwesenheit des Null-Vektors $|\emptyset\rangle$ auf der rechten Seite einer Gleichung, dass der Vektor $|S, M\rangle$ auf der linken Seite der Gleichung Eigenvektor des darauf angewandten Operators mit dem Eigenwert 0 ist.

Im Folgenden werden die Eigenzustände (VII.33) durch die Basisvektoren (VII.31) ausgedrückt.

Bemerkung: Laut der Gl. (VII.22) gilt $|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$: dies werden wir hiernach wiederfinden.

Wirkung von \hat{S}_z auf die Eigenzustände von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$

Die simultanen Eigenzustände (VII.31) von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ sind eigentlich auch Eigenzustände des Operators \hat{S}_z .

Dank der Gl. (VII.32) gilt nämlich $\hat{S}_z|\uparrow\uparrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)}|\uparrow\uparrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)}|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\uparrow\rangle + \frac{\hbar}{2}|\uparrow\uparrow\rangle$, d.h.

$$\hat{S}_z|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar|\uparrow\uparrow\rangle, \quad (\text{VII.36a})$$

und auf ähnliche Weise

$$\hat{S}_z|\downarrow\downarrow\rangle = -\hbar|\downarrow\downarrow\rangle. \quad (\text{VII.36b})$$

Dann ergibt sich $\hat{S}_z|\uparrow\downarrow\rangle = \hat{S}_z^{(1)}|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{S}_z^{(2)}|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\downarrow\rangle - \frac{\hbar}{2}|\uparrow\downarrow\rangle$, d.h.

$$\hat{S}_z|\uparrow\downarrow\rangle = |\emptyset\rangle = 0|\uparrow\downarrow\rangle \quad (\text{VII.36c})$$

und noch

$$\hat{S}_z|\downarrow\uparrow\rangle = |\emptyset\rangle = 0|\downarrow\uparrow\rangle. \quad (\text{VII.36d})$$

Dabei haben wir gefunden, dass die Eigenwerte von \hat{S}_z , wie erwartet, $\{+\hbar, 0, -\hbar\}$ sind, wobei der Eigenwert 0 zweimal entartet ist.

Wirkung von \hat{S}^2 auf die Eigenzustände von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$

Um die Wirkung des quadrierten Gesamtspinoperators \hat{S}^2 auf die Eigenzustände von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ zu bestimmen, lohnt es sich, \hat{S}^2 ein wenig umzuschreiben. Man kann nämlich erstens

$$\hat{S}^2 = [\hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)}]^2 = [\hat{S}^{(1)}]^2 + [\hat{S}^{(2)}]^2 + 2\hat{S}^{(1)} \cdot \hat{S}^{(2)}$$

schreiben, und dann die Gleichungen $[\hat{S}^{(1)}]^2 = [\hat{S}^{(2)}]^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}}$ und die Identität

$$2\hat{S}^{(1)} \cdot \hat{S}^{(2)} = 2\hat{S}_x^{(1)}\hat{S}_x^{(2)} + 2\hat{S}_y^{(1)}\hat{S}_y^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)} = \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}$$

mit den Auf- und Absteigeoperatoren für den ersten oder den zweiten Spin benutzen. Insgesamt gilt

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{2}\hbar^2\hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}} + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)} + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)} + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}. \quad (\text{VII.37})$$

Unter Nutzung der Gl. (VII.30) und (VII.31) erhält man dann

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\uparrow\uparrow\rangle &= \frac{3}{2}\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)}|\uparrow\uparrow\rangle + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)}|\uparrow\uparrow\rangle + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}|\uparrow\uparrow\rangle \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle + |\emptyset\rangle + |\emptyset\rangle + 2\frac{\hbar}{2}\frac{\hbar}{2}|\uparrow\uparrow\rangle,\end{aligned}$$

wobei die zwei Null-Vektoren aus der Wirkung der Aufsteigeoperatoren auf die Spin-up-Zustände folgen, d.h. insgesamt

$$\hat{S}^2|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle. \quad (\text{VII.38a})$$

Auf die gleiche Weise findet man

$$\hat{S}^2|\downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle, \quad (\text{VII.38b})$$

d.h. $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ sind beide Eigenvektoren von \hat{S}^2 mit dem Eigenwert $2\hbar^2$, entsprechend $S = 1$.

Dann gilt

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\uparrow\downarrow\rangle &= \frac{3}{2}\hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{S}_+^{(1)}\hat{S}_-^{(2)}|\uparrow\downarrow\rangle + \hat{S}_-^{(1)}\hat{S}_+^{(2)}|\uparrow\downarrow\rangle + 2\hat{S}_z^{(1)}\hat{S}_z^{(2)}|\uparrow\downarrow\rangle \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2|\uparrow\downarrow\rangle + |\emptyset\rangle + \hbar^2|\downarrow\uparrow\rangle + 2\frac{\hbar}{2}\left(-\frac{\hbar}{2}\right)|\uparrow\downarrow\rangle,\end{aligned}$$

d.h.

$$\hat{S}^2|\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (\text{VII.38c})$$

Schließlich findet man auch mit einer ähnlichen Berechnung

$$\hat{S}^2|\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (\text{VII.38d})$$

Laut den letzten beiden Ergebnissen sind weder $|\uparrow\downarrow\rangle$ noch $|\downarrow\uparrow\rangle$ Eigenzustände von \hat{S}^2 . Man sieht aber leicht, dass deren Summe und deren Differenz Eigenzustände sein werden. Unter Einführung eines Faktors $1/\sqrt{2}$, um normierte Zustände zu erhalten, gelten in der Tat

$$\hat{S}^2\left(\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}\right) = 2\hbar^2\frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{VII.39a})$$

und

$$\hat{S}^2\left(\frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}\right) = |\emptyset\rangle. \quad (\text{VII.39b})$$

Eigenvektoren von \hat{S}^2 und \hat{S}_z

Laut den Gl. (VII.36c)–(VII.36d) sind die Linearkombinationen der Gl. (VII.39) auch Eigenzustände von \hat{S}_z mit dem gleichen Eigenwert 0. Daher gelten insgesamt

$$|0, 0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{VII.40a})$$

und

$$|1, 0\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (\text{VII.40b})$$

Dann führen Gl. (VII.36a) und (VII.38a) zur Identifizierung

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\text{VII.40c})$$

und die Gl. (VII.36b) und (VII.38b) zu

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle. \quad (\text{VII.40d})$$

Bemerkungen:

* Gleichung (VII.40b) kann auch gefunden werden, indem der Absteigeoperator für den Gesamtspin, $\hat{S}_- = \hat{S}_-^{(1)} + \hat{S}_-^{(2)}$, auf den Zustand $|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ angewandt wird.

* Die drei Eigenzustände mit Gesamtspin 1, Gl. (VII.40b)–(VII.40d), werden kollektiv *Triplet-Zustand* genannt, während der Eigenzustand mit Spin 0, Gl. (VII.40a), *Singulett-Zustand* heißt.

VII.2.3 Kopplung von Drehimpulsen

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei Drehimpulsen $\hat{J}^{(1)}$, $\hat{J}^{(2)}$ werden meistens Terme der Form

$$\hat{V} = g \hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} \quad (\text{VII.41})$$

zum Hamilton-Operator \hat{H} hinzugefügt, wobei g eine Kopplungskonstante ist, die sowohl positiv als auch negativ sein kann.

In Anwesenheit eines solchen Terms kommutieren die Observablen $\hat{J}_z^{(1)}$ und $\hat{J}_z^{(2)}$ im Allgemeinen nicht mit \hat{H} , während dagegen die mit dem Gesamtdrehimpuls assoziierten Operatoren

$$\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\} \quad \text{mit} \quad \hat{J} = \hat{J}^{(1)} + \hat{J}^{(2)} \quad (\text{VII.42})$$

oft mit \hat{H} vertauschen. Man prüft nämlich, dass die gemeinsamen Eigenzustände $\{|J, M\rangle\}$ zu diesen Observablen auch Eigenzustände zum Wechselwirkungsterm (VII.41) sind.

In der Tat kann man das Produkt $\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)}$ als

$$\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} = \frac{1}{2} \left([\hat{J}^{(1)} + \hat{J}^{(2)}]^2 - [\hat{J}^{(1)}]^2 - [\hat{J}^{(2)}]^2 \right) \quad (\text{VII.43})$$

umschreiben, wobei der erste Term auf der rechten Seite genau \hat{J}^2 ist. Angewandt auf den Eigenket $|J, M\rangle$, der auch Eigenzustand von $[\hat{J}^{(1)}]^2$ und $[\hat{J}^{(2)}]^2$ ist, ergibt diese Gleichung

$$\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} |J, M\rangle = \frac{J(J+1)}{2} \hbar^2 |J, M\rangle - \frac{j_1(j_1+1)}{2} \hbar^2 |J, M\rangle - \frac{j_2(j_2+1)}{2} \hbar^2 |J, M\rangle$$

d.h.

$$\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} |J, M\rangle = \frac{J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2} \hbar^2 |J, M\rangle, \quad (\text{VII.44})$$

was zeigt, dass $|J, M\rangle$ Eigenzustand von $\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)}$ ist. Dabei soll man nicht vergessen, dass der Wert von J nicht ganz unabhängig von jenen von j_1 und j_2 ist, sondern durch die Drehimpulsadditionsregel (VII.26) eingeschränkt wird.

Beispiel: Kopplung zweier Spins $\frac{1}{2}$

Falls $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ gilt, kann J nur die Werte 0 oder 1 annehmen. Dann ergibt sich für den Singulett-Zustand

$$\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} |0, 0\rangle = -\frac{3}{4} \hbar^2 |0, 0\rangle$$

und für den Triplet-Zustand

$$\hat{J}^{(1)} \cdot \hat{J}^{(2)} |1, M\rangle = \frac{1}{4} \hbar^2 |1, M\rangle,$$

unabhängig von M . Dies gibt für den Erwartungswert des Wechselwirkungsterms (VII.41) in einem Eigenzustand des Gesamtspins

$$\langle \hat{V} \rangle = \begin{cases} -\frac{3}{4} \hbar^2 g & \text{im Singulett-Zustand } |0, 0\rangle \\ \frac{1}{4} \hbar^2 g & \text{im Triplet-Zustand } |1, M\rangle, \end{cases}$$

d.h. die entsprechenden Energieeigenwerte sind unterschiedlich: ein solcher Kopplungsterm kann zur Aufspaltung von sonst entarteten Energieniveaus führen.

Bemerkung: Je nach dem Vorzeichen von g liegt entweder der Singulett-Zustand (für $g < 0$) oder der Triplet-Zustand (für $g > 0$) tiefer.

Literatur zum Kapitel VII

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 7.2 & 10.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil VI Kap. 38.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. XV § 74–77.
- Greiner & Müller, *Quantenmechanik — Symmetrien* [21] Kap. II § 15.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 4.4.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. IV § 31.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 9.3, & 13.5.
- Nolting, *Quantenmechanik — Methoden und Anwendungen* [22], Kap. 5.4 & 8.1.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 6.4 & 10.

KAPITEL VIII

Näherungsmethoden in der Quantenmechanik

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren eingeführt, die Näherungslösungen von quantenmechanischen Problemen liefern. In der Quantenmechanik — wie tatsächlich in der klassischen Mechanik — sind nur wenige Probleme exakt lösbar, so dass solche Näherungsmethoden in praktischen Fällen nötig sind.

VIII.1 Stationäre Störungsrechnung

Die Modellierung eines Systems in der Physik beruht auf der Idee, dass zwei Systeme, die sich kaum voneinander unterscheiden, ähnliche Eigenschaften besitzen. Dann wird es möglich, einige Aspekte der Beschreibung eines komplexen Systems in einem ersten Schritt auszulassen, um stattdessen ein vereinfachtes System zu betrachten, dessen Eigenschaften sich leichter berechnen lassen. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die nicht berücksichtigten Schwierigkeiten in der Tat vernachlässigbar sind.

In gleicher Weise ist in der Quantenmechanik zu erwarten, dass wenn zwei Hamilton-Operatoren \hat{H}_0 und \hat{H} „ähnlich“ sind, dann sollten ihre jeweiligen Eigenelemente auch „ähnlich“ sein. Wenn die Eigenwerte und -zustände des Problems mit \hat{H}_0 bekannt sind, lassen sich mithilfe dieses Prinzips Näherungen der Eigenelemente von \hat{H} finden. Dies ist das Ziel der (quantenmechanischen) *stationären Störungsrechnung*, die auch *Rayleigh^(ai)-Schrödinger-Störungstheorie* genannt wird.

VIII.1.1 Grundlagen

VIII.1.1 a Fragestellung

Sei zunächst \hat{H}_0 der Hamilton-Operator eines exakt lösbaren Problems. Der Einfachheit halber wird angenommen, dass \hat{H}_0 ein diskretes Spektrum hat, was für gebundene Zustände sicher der Fall ist. Die Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von \hat{H}_0 werden mit $\{E_{0,p}\}$ bzw. $\{|\phi_{p,a}\rangle\}$ mit $a \in \{1, \dots, g_p\}$ bezeichnet, wobei g_p der Entartungsgrad des Energieniveaus $E_{0,p}$ ist:⁽⁴⁰⁾

$$\hat{H}_0 |\phi_{p,a}\rangle = E_{0,p} |\phi_{p,a}\rangle. \quad (\text{VIII.1})$$

Der Bequemlichkeit halber wählt man eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen von \hat{H}_0 :

$$\langle \phi_{p',a'} | \phi_{p,a} \rangle = \delta_{pp'} \delta_{aa'}, \quad (\text{VIII.2a})$$

$$\sum_p \sum_{a=1}^{g_p} |\phi_{p,a}\rangle \langle \phi_{p,a}| = \hat{1}, \quad (\text{VIII.2b})$$

was dank der Hermitizität von \hat{H}_0 möglich ist.

⁽⁴⁰⁾Im Fall eines nicht-entarteten Energieniveaus, d.h. $g_p = 1$, wird der zweite Index a im Folgenden nicht geschrieben.

^(ai)J. W. Strutt, Lord RAYLEIGH, 1842–1919

Sei nun

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (\text{VIII.3})$$

ein zweiter Hamilton-Operator, wobei die *Störung* \hat{W} „klein“ gegen \hat{H}_0 sein muss.⁽⁴¹⁾ Das Ziel ist, die Eigenenergien $\{E_p\}$ und Eigenvektoren $\{|\psi_{p,a}\rangle\}$ von \hat{H} zu bestimmen.

Bemerkungen:

* Hiernach wird angenommen, dass \hat{W} wie \hat{H}_0 nicht explizit von der Zeit abhängt, so dass das Problem zeitunabhängig ist.

In der *zeitabhängigen Störungstheorie* ist die Störung zeitabhängig mit $\hat{W}(t) \rightarrow \hat{0}$ für $t \rightarrow \pm\infty$, und man interessiert sich für näherungsweise Berechnungen der Rate der durch \hat{W} indizierten Übergänge zwischen Eigenzuständen von \hat{H}_0 .

* Dass das Problem mit \hat{H}_0 „exakt lösbar“ ist, bedeutet, dass sich dessen Eigenelemente anhand bekannter analytischer Formeln ausdrücken lassen: die Eigenenergien sind bekannte reelle Zahlen — Lösungen z.B. einer algebraischen oder transzendenten Gleichung, die von den Parametern des Problems abhängt; wiederum können die Wellenfunktionen durch Summen, Produkte oder Integrale von elementaren oder speziellen Funktionen⁽⁴²⁾ ausgedrückt werden.

Im Gegensatz gilt ein numerisch gelöstes Problem im allgemeinen Fall als „nicht exakt gelöst“, denn die Eigenelemente sind dann nur im Rahmen einer gewissen numerischen Genauigkeit bekannt.

VIII.1.1 b Grundgedanke

Für später ist es nützlich, einen (kleinen) Parameter $\lambda \in \mathbb{R}$ einzuführen, mit dem sich die Störung „ein- und abschalten“ lässt. Deshalb führt man den λ -abhängigen Hamilton-Operator

$$\hat{H}(\lambda) \equiv \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \quad (\text{VIII.4a})$$

ein, der im Fall $\lambda = 0$ dem *ungestörten* Hamilton-Operator \hat{H}_0 entspricht, und für $\lambda = 1$ den gesuchten *gestörten* Hamilton-Operator \hat{H} ergibt. Seien $\{E_{n,a}(\lambda)\}$ bzw. $\{|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle\}$ die Eigenwerte bzw. Eigenvektoren von $\hat{H}(\lambda)$:

$$\hat{H}(\lambda)|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle = E_{n,a}(\lambda)|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle. \quad (\text{VIII.4b})$$

Offensichtlich sollten für $\lambda = 0$

$$|\psi_{n,a}(\lambda=0)\rangle = |\phi_{n,a}\rangle, \quad (\text{VIII.4c})$$

und

$$E_{n,a}(\lambda=0) = E_{0,n} \quad (\text{VIII.4d})$$

gelten.

Bemerkungen:

* Eigentlich hat man eine gewisse Freiheit in Gl. (VIII.4c). Zum einen gibt es die übliche Freiheit der Wahl des Phasenfaktors eines Zustandsvektors. Zum anderen sind die Eigenzustände $|\phi_{n,a}\rangle$ im Fall eines entarteten Energieeigenwerts $E_{0,n}$ sogar abgesehen vom Phasenfaktor nicht eindeutig definiert: diese Tatsache wird in § VIII.1.3 von der höchsten Relevanz sein.

* In Gl. (VIII.4d) sind auch ein paar kleine Feinheiten versteckt. Einerseits bedeutet der Index n von $E_{n,a}(\lambda)$ nicht, dass es sich dabei um die Energie des (ab dem Grundzustand gezählten) n -ten Energieniveaus handelt, wie es bei $E_{0,n}$ der Fall sein kann. Die Bedeutung ist eher, dass $E_{n,a}(\lambda)$ ein Eigenwert von $\hat{H}(\lambda)$ ist, der im Limes $\lambda \rightarrow 0$ gegen $E_{0,n}$ geht.

Andererseits berücksichtigt der zweite Index a die Möglichkeit, dass ein entartetes Energieniveau $E_{0,n}$ von \hat{H}_0 nach Einschalten der Störung $\lambda\hat{W}$ weniger oder nicht mehr entartet sei, d.h. dass Entartung durch die Störung (teilweise) aufgehoben wird.

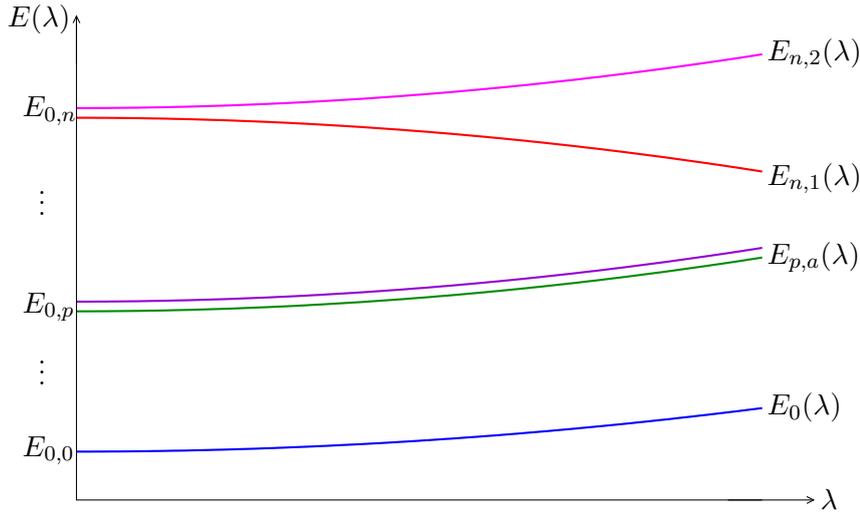


Abbildung VIII.1 – Schematische Darstellung der möglichen λ -Abhängigkeit der Eigenwerte $E_{n,a}(\lambda)$. $E_{p,a}(\lambda)$ bleibt entartet auch für $\lambda \neq 0$, während die Entartung des Niveaus mit $E_{0,n}$ für $\lambda \neq 0$ aufgehoben wird.

Der Störungsterm $\lambda\hat{W}$ führt im Allgemeinen zu einer Verschiebung der Energieniveaus $E_n(\lambda)$ gegenüber $E_{0,n}$, und möglicherweise, wie in der letzteren Bemerkung erwähnt wurde, zur Aufhebung von Entartung, wie in Abb. VIII.1 dargestellt wird. Eine weitere Möglichkeit, die in Abb. VIII.1 nicht gezeigt wird, ist, dass sich unterschiedliche Energieniveaus mit wachsendem Wert von λ kreuzen.

Sei nun angenommen, dass die Energieeigenwerte $E_{n,a}(\lambda)$ und die zugehörigen Eigenzustände $|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle$ in Potenzreihen von λ entwickelt werden können:⁽⁴³⁾

$$E_{n,a}(\lambda) = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \epsilon_{n,a}^{(p)}, \quad (\text{VIII.5a})$$

$$|\psi_{n,a}(\lambda)\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle. \quad (\text{VIII.5b})$$

Für $\lambda = 0$ bleiben nur die Terme mit $p = 0$ übrig, woraus sich

$$\epsilon_{n,a}^{(0)} = E_{0,n} \quad \text{und} \quad |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = |\phi_{n,a}\rangle \quad (\text{VIII.5c})$$

ergeben. Mit den Ansätzen (VIII.5a)–(VIII.5b) lautet die Eigenwertgleichung (VIII.4b)

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right) \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle \right] = \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \epsilon_{n,a}^{(p)} \right] \left[\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle \right]. \quad (\text{VIII.6})$$

Der Vergleich der Koeffizienten der verschiedenen Potenzen von λ in dieser Gleichung gibt

- zur Ordnung λ^0 :

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = \epsilon_{n,a}^{(0)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle, \quad (\text{VIII.7})$$

was laut den Gl. (VIII.5c) einfach die Eigenwertgleichung (VIII.1) für \hat{H}_0 ist;

⁽⁴¹⁾ Später werden wir sehen, dass die Matrixelemente von \hat{W} viel kleiner sein müssen, als die Differenzen der Eigenwerte $E_{0,p}$ von \hat{H}_0 .

⁽⁴²⁾ Die Definition und ersten Eigenschaften dieser Funktionen findet man z.B. im *NIST Handbook of mathematical functions* [23].

⁽⁴³⁾ Dabei wird auch stillschweigend angenommen, dass die Konvergenzradien der Potenzreihen größer als 0 sind, was nicht immer der Fall ist! S. Diskussion in § VIII.1.2c.

- zur Ordnung λ :

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0; \quad (\text{VIII.8})$$

- zur Ordnung λ^2 :

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(2)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(2)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0; \quad (\text{VIII.9})$$

- zur Ordnung λ^p mit $p \geq 3$:

$$(\hat{H}_0 - \epsilon_{n,a}^{(0)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle + (\hat{W} - \epsilon_{n,a}^{(1)} \hat{\mathbb{1}}) |\psi_{n,a}^{(p-1)}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(2)} |\psi_{n,a}^{(p-2)}\rangle - \dots - \epsilon_{n,a}^{(p)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = 0. \quad (\text{VIII.10})$$

Allgemein gilt zur Ordnung λ^p mit $p \in \mathbb{N}$

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,a}^{(p)}\rangle + \hat{W} |\psi_{n,a}^{(p-1)}\rangle - \sum_{k=0}^p \epsilon_{n,a}^{(k)} |\psi_{n,a}^{(p-k)}\rangle = 0, \quad (\text{VIII.11})$$

mit der Konvention $|\psi_{n,a}^{(-1)}\rangle = |\emptyset\rangle$ für den Fall $p = 0$.

Nun wollen wir die Gleichungen (VIII.8)–(VIII.10) zu Nutze machen, um die sukzessiven Korrekturen $\{\epsilon_{n,a}^{(p)}\}$, $\{|\psi_{n,a}^{(p)}\rangle\}$ zu bestimmen.

VIII.1.2 Störungstheorie ohne Entartung

In diesem Paragraph wird angenommen, dass der Eigenwert $E_{0,n}$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{H}_0 nicht entartet ist. Sei $|\phi_n\rangle$ der zugehörige Eigenvektor. Dann lautet Gl. (VIII.4c)

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.12})$$

VIII.1.2a Störungstheorie 1. Ordnung

Nach Multiplikation mit dem Vektor $\langle\phi_n|$ lautet die Gl. (VIII.8)

$$\langle\phi_n| \hat{H}_0 - \epsilon_n^{(0)} \hat{\mathbb{1}} |\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\phi_n| \hat{W} - \epsilon_n^{(1)} \hat{\mathbb{1}} |\psi_n^{(0)}\rangle = 0.$$

Wegen $E_{0,n} = \epsilon_n^{(0)}$ [vgl. Gl. (VIII.5c)] und der Tatsache, dass $|\phi_n\rangle$ Eigenvektor von \hat{H}_0 mit genau diesem Eigenwert ist [Gl. (VIII.1)] verschwindet der erste Term dieser Gleichung. Unter Berücksichtigung der Gl. (VIII.12) bleibt dann

$$\langle\phi_n| \hat{W} - \epsilon_n^{(1)} \hat{\mathbb{1}} |\phi_n\rangle = 0$$

übrig, d.h. die Korrektur erster Ordnung zur Energie des n -ten Niveaus ist

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle\phi_n| \hat{W} |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.13})$$

Anders ausgedrückt ist der Eigenwert des gestörten Hamilton-Operators \hat{H} zu dieser Näherung $E_n = E_n(\lambda=1) \simeq E_{0,n} + \epsilon_n^{(1)}$, d.h.

$$E_n \simeq E_{0,n} + \langle\phi_n| \hat{W} |\phi_n\rangle. \quad (\text{VIII.14})$$

Bemerkungen:

* Laut Gl. (VIII.14) ist die Verschiebung der Energie eines gegebenen Zustands in erster Näherung gerade der Erwartungswert des Störungsterms in diesem Zustand.

* Wenn es sich bei dem Störungsterm um einen Potentialterm $\hat{W} = V(\hat{\vec{r}})$ handelt, so hat die Energieverschiebung zur ersten Ordnung dasselbe Vorzeichen wie V . In Ortsdarstellung gilt nämlich

$$\epsilon_n^{(1)} = \int \phi_n(\vec{r})^* V(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int |\phi_n(\vec{r})|^2 V(\vec{r}) d^3\vec{r}.$$

* Dazu zeigt diese Gleichung, dass die Verschiebung $\epsilon_n^{(1)}$ nur dann groß, wenn die Störung $V(\vec{r})$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\phi_n(\vec{r})|^2$ am selben Ort groß sind.

Projiziert man nun die Gl. (VIII.8), in der laut Gl. (VIII.5c) $\epsilon_n^{(0)} = E_{0,n}$ und $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$ gelten, auf den Eigenvektor $|\phi_{p,a}\rangle$ mit $p \neq n$, so ergibt sich

$$\langle \phi_{p,a} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle - E_{0,n} \langle \phi_{p,a} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle - \epsilon_n^{(1)} \langle \phi_{p,a} | \phi_n \rangle = 0.$$

Im ersten Term gilt $\langle \phi_{p,a} | \hat{H}_0 = E_{0,p} \langle \phi_{p,a} |$. Außerdem verschwindet der allerletzte Summand dank der Orthogonalität der Eigenzustände von \hat{H}_0 mit unterschiedlichen Eigenwerten. Daher ergibt sich für die Komponente des Vektors $|\psi_n^{(1)}\rangle$ entlang $|\phi_{p,a}\rangle$:

$$\langle \phi_{p,a} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_{0,n} - E_{0,p}} \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle.$$

Nach Summation über alle Eigenzustände $|\phi_{p,a}\rangle$ mit $p \neq n$ ergibt sich die Zerlegung des Vektors $|\psi_n^{(1)}\rangle$ auf dieser Basis:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_{0,n} - E_{0,p}} |\phi_{p,a}\rangle, \quad (\text{VIII.15})$$

wobei das Verschwinden der Komponente $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ entlang $|\phi_n\rangle$ später begründet wird.

Zur ersten Ordnung in der Störung lautet also der Eigenvektor des gestörten Hamilton-Operators

$$|\psi_n\rangle \simeq |\phi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle}{E_{0,n} - E_{0,p}} |\phi_{p,a}\rangle. \quad (\text{VIII.16})$$

Beweis der Gl. (VIII.15):

Die Komponente von $|\psi_n^{(1)}\rangle$ längs $|\phi_n\rangle$ wird durch keine der Gl. (VIII.7)–(VIII.10) eingeschränkt. Dabei wurde aber die Normierung der gestörten Eigenzustände noch nicht berücksichtigt. Zur Ordnung λ gilt $|\psi_n\rangle \simeq |\phi_n\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$, d.h.

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle \simeq \langle \phi_n | \phi_n \rangle + \lambda (\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \phi_n \rangle) + \mathcal{O}(\lambda^2).$$

Möchte man $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ fordern, so muss der Term zwischen Klammern Null sein, d.h. $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ muss rein imaginär sein: $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle = i\alpha$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$. Insbesondere ist $\alpha = 0$ eine erlaubte Wahl, die konventionell getroffen wird, denn sie führt ab der zweiten Ordnung zu Vereinfachungen, s. unten. \square

VIII.1.2 b Störungstheorie 2. Ordnung

Die Projektion von Gl. (VIII.9) auf den Vektor $|\phi_n\rangle$ unter Berücksichtigung von $\epsilon_n^{(0)} = E_{0,n}$ und $|\psi_n^{(0)}\rangle = |\phi_n\rangle$ [Gl. (VIII.5c)] gibt

$$\langle \phi_n | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle - E_{0,n} \langle \phi_n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle - \epsilon_n^{(1)} \langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \epsilon_n^{(2)} \langle \phi_n | \phi_n \rangle = 0.$$

Dank $\langle \phi_n | \hat{H}_0 = E_{0,n} \langle \phi_n |$ kürzen sich die ersten zwei Terme raus. Dann verschwindet das Skalarprodukt $\langle \phi_n | \psi_n^{(1)} \rangle$ im vierten Term, während die Norm von $|\phi_n\rangle$ im fünften Term gleich 1 ist. Schließlich ergibt sich

$$\epsilon_n^{(2)} = \langle \phi_n | \hat{W} | \psi_n^{(1)} \rangle,$$

d.h. unter Berücksichtigung der Gl. (VIII.15)

$$\epsilon_n^{(2)} = \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_{0,n} - E_{0,p}}. \quad (\text{VIII.17})$$

In zweiter Ordnung Störungstheorie lautet also der Eigenwert von \hat{H}

$$E_n \simeq E_{0,n} + \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \sum_{a=1}^{g_p} \frac{|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2}{E_{0,n} - E_{0,p}}. \quad (\text{VIII.18})$$

Der Beitrag $|\psi_n^{(2)}\rangle$ zum Eigenvektor von \hat{H} lässt sich analog zu $|\psi_n^{(1)}\rangle$ in § VIII.1.2 a bestimmen: die Multiplikation von $\langle \phi_{p,a} |$ mit Gl. (VIII.9) für jedes $p \neq n$ gibt die Komponente von $|\psi_n^{(2)}\rangle$ längs $|\phi_{p,i}\rangle$, während die Komponente entlang $|\phi_n\rangle$ fast beliebig ist — Einschränkungen treten auf, wenn der Vektor $|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle$ normiert wird. Der sich daraus ergebende Ausdruck von $|\psi_n^{(2)}\rangle$ oder des Eigenvektors von \hat{H} in Störungstheorie zweiter Ordnung ist in manchen Büchern zu finden, z.B. in Ref. [24] oder Ref. [22].

Bemerkungen:

* Die höheren Ordnungen lassen sich in ähnlicher Weise iterativ berechnen. Dabei erfordert der Beitrag $\epsilon_n^{(k)}$ zur Energieverschiebung die Kenntnis des Vektors $|\psi_n^{(k-1)}\rangle$. Dann wird $\epsilon_n^{(k)}$ für die Bestimmung von $|\psi_n^{(k)}\rangle$ benutzt. Es ist aber zu bemerken, dass die Störungstheorie insbesondere nützlich ist, wenn schon wenige Terme eine gute Näherung des exakten Resultats darstellen.

* Damit die Störungsreihen (VIII.5) als Entwicklungen in immer kleineren Termen Sinn machen, sollten laut Gl. (VIII.18) die Beträge der Nichtdiagonalelemente $|\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|$ viel kleiner als die zugehörigen Energiedifferenzen im Nenner sein.⁽⁴⁴⁾ In diesem Sinn ist \hat{W} „viel kleiner“ als \hat{H}_0 .

* Das Vorzeichen der durch das Niveau $|\phi_{p,a}\rangle$ verursachten Energieverschiebung in 2. Ordnung ist das der Energiedifferenz $E_{0,n} - E_{0,p}$: zu dieser Ordnung gibt es eine „gegenseitige Abstoßung“ der Niveaus. Insbesondere ist der Beitrag der 2. Ordnung zur Energieverschiebung des Grundzustands immer negativ.

* Wenn die Matrixelemente von \hat{W} etwa gleiche Größe haben, so wirken sich die näherliegenden Niveaus stärker auf die Energieverschiebung 2. Ordnung aus. Um $\epsilon_n^{(2)}$ abzuschätzen, kann man zuerst den Beitrag der naheliegenden Niveaus betrachten: sei $\Delta E \equiv \min(|E_{0,n} - E_{0,p}|)$; dann ist eine obere Schranke für $\epsilon_n^{(2)}$ gegeben durch

$$\epsilon_n^{(2)} \leq \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_a |\langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle|^2 = \frac{1}{\Delta E} \sum_{p \neq n} \sum_a \langle \phi_n | \hat{W} | \phi_{p,a} \rangle \langle \phi_{p,a} | \hat{W} | \phi_n \rangle$$

d.h. unter Nutzung der Vollständigkeitsrelation (VIII.2b)

$$\epsilon_n^{(2)} \leq \frac{1}{\Delta E} \langle \phi_n | \hat{W} [\hat{1} - |\phi_n\rangle \langle \phi_n|] \hat{W} | \phi_n \rangle = \frac{1}{\Delta E} \left[\langle \phi_n | \hat{W}^2 | \phi_n \rangle - (\langle \phi_n | \hat{W} | \phi_n \rangle)^2 \right],$$

wobei man die Varianz von \hat{W} im Zustand $|\phi_n\rangle$ erkennt.

VIII.1.2c Beispiel: anharmonischer Oszillator

Als Beispiel für die in den vorigen Paragraphen entwickelten Störungsrechnung kann man den eindimensionalen *anharmonischen Oszillator* mit Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 + \lambda \frac{m^2 \omega^3}{4\hbar} \hat{x}^4 \quad \text{mit } \lambda \in \mathbb{R} \quad (\text{VIII.19})$$

betrachten.

Dieser Hamilton-Operator lässt sich als $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}$ schreiben, wobei einerseits

$$\hat{H}_0 \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2, \quad (\text{VIII.20a})$$

⁽⁴⁴⁾S. aber Diskussion am Ende des § VIII.1.2 c.

einen eindimensionalen harmonischen Oszillator beschreibt, dessen Eigenenergien

$$E_{0,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (\text{VIII.20b})$$

in Abschn. IV.4 bestimmt wurden; andererseits stellt

$$\hat{W} \equiv \frac{m^2\omega^3}{4\hbar} \hat{x}^4 \quad (\text{VIII.20c})$$

eine Störung dieses Oszillators dar.

Man kann schnell prüfen, dass ein Term in \hat{x}^4 die einfachste nicht-triviale Störung darstellt.

In der Tat kann ein linearer Störungsterm $\hat{W} \propto \hat{x}$ als eine Verschiebung des Ortsvektors behandelt werden, so dass das Problem exakt lösbar bleibt und zu einer globalen Verschiebung aller Energieniveaus um einen konstanten Beitrag führt.

Dann ist eine quadratische Störung $\hat{W} \propto \hat{x}^2$ äquivalent zu einer Änderung der Kreisfrequenz ω , und ergibt wieder ein exakt lösbares Problem.

Schließlich ist das Problem mit einer kubischen Störung $\hat{W} \propto \hat{x}^3$ zwar nicht exakt lösbar; man sieht aber schnell, dass die erste Ordnung in Störungsrechnung wegen der Parität der Störung verschwindet.

Lösung mit Auf- und Absteigeoperatoren

Ein erster möglicher Lösungsweg macht die in Abschn. IV.4.2 eingeführten Auf- und Absteigeoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} zu Nutze. Mit deren Hilfe lauten die Eigenzustände des harmonischen Oszillators [Gl. (IV.66)]

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^\dagger |0\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N} \quad (\text{VIII.21})$$

und es gelten die einfachen Beziehungen [Gl. (IV.67)]

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{VIII.22})$$

Schließlich lautet der Ortsoperator

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger),$$

so dass der Störungsterm auch durch \hat{a}^\dagger und \hat{a} ausgedrückt werden kann.

Unter Nutzung der Gl. (VIII.13) lautet die Korrektur zur Energie des n -ten Niveaus zur ersten Ordnung in Störungsrechnung

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle n | \hat{W} | n \rangle = \frac{m^2\omega^3}{4\hbar} \frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2} \langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle = \frac{\hbar\omega}{16} \langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle. \quad (\text{VIII.23})$$

Um die Energiekorrektur zu finden, muss man daher das diagonale Matrixelement $\langle n | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 | n \rangle$ bestimmen. Dafür soll man natürlich die vierte Potenz $(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4$ berechnen, was a priori zu 16 Beiträgen führt, weil \hat{a} und \hat{a}^\dagger nicht vertauschen. Dank den Beziehungen (VIII.22) und der Orthogonalität der Eigenzustände $\{|n\rangle\}$ kann man aber schon merken, dass viele der 16 Terme keinen Beitrag zum gesuchten Matrixelement liefern werden. Um einen nicht-verschwindenden Beitrag zu erhalten, muss man mit der auftretenden Kombination der Auf- und Absteigeoperatoren insgesamt zweimal nach oben und zweimal nach unten wirken. Das heißt, dass \hat{a} und \hat{a}^\dagger genau zweimal auftreten müssen. Beginnend mit

$$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 = (\hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger)^2$$

findet man

$$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4 = \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} + \text{irrelevante Terme}.$$

Unter Nutzung der Beziehungen (VIII.22) und der Normierung $\langle n|n\rangle = 1$ lautet das gesuchte Matrixelement

$$\langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4|n\rangle = (n+2)(n+1) + (n+1)^2 + (n+1)n + n(n+1) + n^2 + n(n-1),$$

d.h. noch

$$\langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4|n\rangle = 6n^2 + 6n + 3.$$

Somit lautet die Korrektur (VIII.23) zur Energie des Zustands $|n\rangle$

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{16}(6n^2 + 6n + 3) = \frac{3\hbar\omega}{8}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{3\hbar\omega}{8}n^2. \quad (\text{VIII.24})$$

Wiederum lautet die Eigenenergie des n -ten Energieniveaus des Hamilton-Operators (VIII.19) zur ersten Ordnung in Störungsrechnung

$$E_n \simeq E_{0,n} + \epsilon_n^{(1)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{3\lambda}{8}\right)\hbar\omega + \frac{3\lambda}{8}\hbar\omega n^2. \quad (\text{VIII.25})$$

Dabei kann der Faktor $1 + 3\lambda/8$ als eine Korrektur der Kreisfrequenz ω des ungestörten Oszillators. Dagegen entspricht der Term in n^2 einer neuen „Struktur“ des Energiespektrums, dessen Niveaus nicht mehr äquidistant sind.

Lösung in Ortsdarstellung

Alternativ kann man die Eigenfunktionen (IV.42b) des harmonischen Oszillators benutzen, die hiernach mit ϕ_n bezeichnet werden:

$$\phi_n(x) = C_n H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad \text{mit} \quad C_n \equiv \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (\text{VIII.26})$$

Mit deren Hilfe lautet die Korrektur erster Ordnung zum Energieeigenwert

$$\epsilon_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x)|^2 V(x) dx = \frac{m^2\omega^3}{4\hbar} C_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \left[H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \right]^2 e^{-m\omega x^2/\hbar} dx.$$

Mit der Substitution $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}x$ wird dieser Ausdruck zu

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{4} \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^4 [H_n(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi. \quad (\text{VIII.27})$$

Die Rekursionsformel (B.9) für die Hermiteschen Polynome gibt $\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2}H_{n+1}(\xi) + nH_{n-1}(\xi)$ und daher

$$\xi^2 H_n(\xi) = \frac{1}{2}\xi H_{n+1}(\xi) + n\xi H_{n-1}(\xi) = \frac{1}{4}H_{n+2}(\xi) + \frac{n+1}{2}H_n(\xi) + \frac{n}{2}H_n(\xi) + n(n-1)H_{n-2}(\xi);$$

dann

$$\begin{aligned} \xi^3 H_n(\xi) &= \frac{1}{4}\xi H_{n+2}(\xi) + \frac{2n+1}{2}\xi H_n(\xi) + n(n-1)\xi H_{n-2}(\xi) \\ &= \frac{1}{8}H_{n+3}(\xi) + \left[\frac{n+2}{4} + \frac{2n+1}{4}\right]H_{n+1}(\xi) + \left[\frac{2n^2+n}{2} + \frac{n(n-1)}{2}\right]H_{n-1}(\xi) + \frac{n!}{(n-3)!}H_{n-3}(\xi); \end{aligned}$$

und schließlich

$$\begin{aligned} \xi^4 H_n(\xi) &= \frac{1}{16}H_{n+4}(\xi) + \left(\frac{n+3}{8} + \frac{3n+3}{8}\right)H_{n+2}(\xi) + \left[\frac{3n+3}{4}(n+1) + \frac{3n^2}{4}\right]H_n(\xi) \\ &\quad + \left[\frac{3n^2(n-1)}{2} + \frac{n(n-1)(n-2)}{2}\right]H_{n-2}(\xi) + \frac{n!}{(n-4)!}H_{n-4}(\xi). \end{aligned}$$

Wenn dieser Ausdruck mit $H_n(\xi) e^{-\xi^2}$ multipliziert und das ganze danach über \mathbb{R} integriert wird, trägt laut der Beziehung (B.10a) nur der Term mit H_n bei:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\xi^4 H_n(\xi)] H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \frac{6n^2 + 6n + 3}{4} \int_{-\infty}^{\infty} [H_n(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi = \frac{6n^2 + 6n + 3}{4} 2^n n! \sqrt{\pi}.$$

Somit wird die Energiekorrektur (VIII.27) zu

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{16} (6n^2 + 6n + 3), \quad (\text{VIII.28})$$

entsprechend dem schon gefundenen Ergebnis (VIII.24).

Zur Konvergenz der Störungsreihe

In Abb. VIII.2 wird der Verlauf des Potentials (VIII.19) für zwei Werte des Parameters λ gezeigt, und zwar links für einen positiven Wert $\lambda > 0$ und rechts für einen negativen Wert $\lambda < 0$. Im

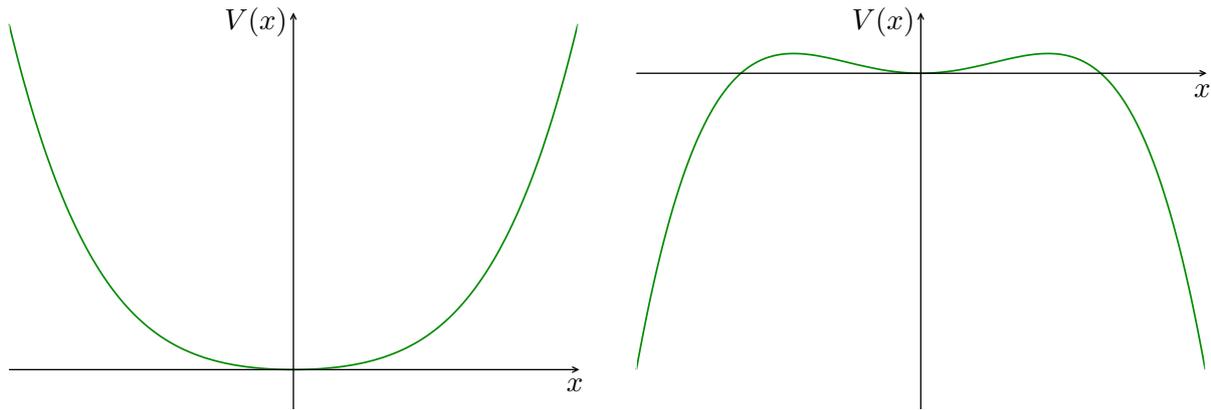


Abbildung VIII.2 – Potential des anharmonischen Oszillators (VIII.19). Links: mit $\lambda > 0$; rechts: mit $\lambda < 0$.

letzteren Fall geht das Potential gegen $-\infty$ als x gegen ∞ geht, so dass es physikalisch keinen gebundenen Zustand geben kann.

Diese Tatsache bedeutet wiederum, dass die für $E_n(\lambda)$ angenommene Potenzreihe (VIII.5b) für jeden beliebigen $\lambda < 0$ nicht konvergieren darf, d.h. dass der Konvergenzradius der Potenzreihe Null ist.

In der Tat wurde das asymptotische Verhalten der Potenzreihe für diese Störung des harmonischen Oszillators untersucht [25]: für große Ordnungen $p \gg n$ der Störungsrechnung gilt

$$\epsilon_n^{(p)} \sim \frac{(-1)^{p+1} \sqrt{6} 12^n}{\pi^{3/2}} \frac{1}{n!} \left(\frac{3}{4}\right)^p \Gamma\left(n + p + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

mit der Gamma-Funktion. Dann gilt für das Verhältnis zweier sukzessiver Terme der Potenzreihe (VIII.5b)

$$\left| \frac{\lambda^{p+1} \epsilon_n^{(p+1)}}{\lambda^p \epsilon_n^{(p)}} \right| = \left| \frac{\lambda \epsilon_n^{(p+1)}}{\epsilon_n^{(p)}} \right| \simeq \frac{3\lambda}{4} \frac{\Gamma\left(n + p + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(n + p + \frac{1}{2}\right)} = \frac{3\lambda}{4} \left(n + p + \frac{1}{2}\right),$$

wobei die charakteristische Eigenschaft (B.57) benutzt wurde. Für $\lambda \neq 0$ und für jede $n \in \mathbb{N}$ geht dieses Verhältnis gegen Unendlich im Limes $p \rightarrow \infty$: nach dem Konvergenzkriterium von d'Alembert^(aj) divergiert die Reihe mit Summanden $\lambda^p \epsilon_n^{(p)}$.

VIII.1.3 Störungstheorie eines entarteten Zustands

Im Fall eines entarteten Eigenwerts $E_{0,n}$ von \hat{H}_0 kann die Energieverschiebung nicht mit dem oben dargestellten Verfahren bestimmt werden, zumindest ab der zweiten Ordnung. Dann können nämlich die Energienenner der Korrekturen $\epsilon_n^{(p)}$ Null werden, z.B. in Gl. (VIII.18).

^(aj)J. LE ROND D'ALEMBERT, 1717–1783

Das Problem ist, dass jede Linearkombination der Eigenvektoren $|\phi_{n,a}\rangle$ mit $a \in \{1, \dots, g_n\}$ auch Eigenvektor von \hat{H}_0 mit demselben Eigenwert $E_{0,n}$ ist. Nun kann offensichtlich nicht jeder solche Eigenzustand von \hat{H}_0 analytisch mit einem Eigenzustand von \hat{H} zusammenhängen, wenn die Entartung des Niveaus durch die Störung (teilweise) aufgehoben wird. Somit steht ein Widerspruch zu einer impliziten Annahme des Ansatzes (VIII.5b). Wir müssen also g_n solche Linearkombinationen der $|\phi_{n,a}\rangle$ finden, aus denen exakte Eigenzustände von \hat{H} beim Einschalten der Störung hervorgehen.

Man findet, dass die Energiekorrekturen erster Ordnung $\{\epsilon_{n,a}^{(1)}\}$ für $a \in \{1, \dots, g_n\}$ genau die Eigenwerte von der Einschränkung von \hat{W} auf Eigenraum von $E_{0,n}$ sind. Somit lohnt es sich, eine (Orthonormal)Basis von Linearkombinationen der Eigenvektoren $|\phi_{n,a}\rangle$ zu bestimmen, in der die Störung \hat{W} *diagonal* ist.

Sei $\{|\phi_{n,b}\rangle\}_{b=1, \dots, g_n}$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen von \hat{H}_0 mit dem Eigenwert $E_{0,n}$.

Sei $a \in \{1, \dots, g_n\}$. Die einzige Einschränkung aus der Gl. (VIII.7) auf den führenden Term $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ in der Potenzreihe (VIII.5b) ist, dass dieser Term Eigenvektor von \hat{H}_0 mit dem Eigenwert $E_{0,n}$ sein muss. Dafür lässt sich $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ als Linearkombination der Basisvektoren $\{|\phi_{n,b}\rangle\}$ schreiben:

$$|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle \equiv \sum_{b=1}^{g_n} \alpha_{n,ab} |\phi_{n,b}\rangle$$

mit g_n komplexen Zahlen $\alpha_{n,ab}$ mit $b \in \{1, \dots, g_n\}$.

Die Gleichung (VIII.8) zur Ordnung λ ,

$$\hat{H}_0 |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + \hat{W} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = E_{0,n} |\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + \epsilon_{n,a}^{(1)} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle,$$

ergibt nach Multiplikation mit $\langle \phi_{n,b'} |$ mit $b' \in \{1, \dots, g_n\}$

$$\langle \phi_{n,b'} | \hat{W} |\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = \epsilon_{n,a}^{(1)} \langle \phi_{n,b'} | \psi_{n,a}^{(0)}\rangle \quad \text{für } b' \in \{1, \dots, g_n\},$$

wobei $\langle \phi_{n,b'} | \hat{H}_0 = E_{0,n} \langle \phi_{n,b'} |$ benutzt wurde. Unter Berücksichtigung von der Zerlegung von $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ auf der Basis $\{|\phi_{n,b}\rangle\}$ lautet dies

$$\sum_{b=1}^{g_n} [\langle \phi_{n,b'} | \hat{W} | \phi_{n,b}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(1)} \langle \phi_{n,b'} | \phi_{n,b}\rangle] \alpha_{n,ab} = 0 \quad \text{für } b' \in \{1, \dots, g_n\},$$

wobei das Skalarprodukt $\langle \phi_{n,b'} | \phi_{n,b}\rangle$ noch durch $\delta_{bb'}$ ersetzt werden kann. Diese Gleichungen mit $b' \in \{1, \dots, g_n\}$ stellen ein System von g_n linearen Gleichungen für die g_n Koeffizienten $\alpha_{n,ab}$. Eine nicht-triviale Lösung existiert nur, wenn die Determinante der $g_n \times g_n$ -Matrix des Systems Null ist:

$$\det [\langle \phi_{n,b'} | \hat{W} | \phi_{n,b}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(1)} \delta_{bb'}]_{bb'} = 0. \quad (\text{VIII.29})$$

Diese Bedingung heißt *Säkulargleichung* und zeigt, dass $\epsilon_{n,a}^{(1)}$ Eigenwert von (der Einschränkung von) \hat{W} sein muss. \square

Beispiel: Stark-Effekt

Die oben dargelegte Idee kann an das Beispiel eines Ein-Elektron-Atoms in einem gleichförmigen äußeren elektrischen Feld \vec{E} , dessen Richtung die z -Achse definiert: $\vec{E} = |\vec{E}| \vec{e}_z$, angewandt werden. Dieses Problem wird durch den Hamilton-Operator (hier in Ortsdarstellung)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} + e|\vec{E}|z \quad (\text{VIII.30})$$

beschrieben werden. Dabei entsprechen die ersten zwei Terme dem Hamilton-Operator des exakt lösbaren Coulomb-Problems, während der letzte Term eine Störung darstellt.

Die Eigenelemente des ungestörten Operators wurden in Abschn. VI.2.2 gefunden, und zwar Eigenwerte $\{E_{0,n}\}$ und Eigenfunktionen $\{\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})\}$ der Form

$$E_{0,n} = -\frac{Ze^2}{2a_z} \frac{1}{n^2}, \quad \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.31})$$

mit $n \in \mathbb{N}^*$, $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ und $m \in \{-\ell, \ell+1, \dots, \ell-1, \ell\}$, wobei a_z den Bohrschen Radius des Problems bezeichnet. Insbesondere hängen die Eigenenergie $E_{0,n}$ nur von der Hauptquantenzahl n ab, unabhängig von ℓ und m , so dass die Niveaus mit $n \geq 2$ mehrfach entartet sind.

Beim Einschalten des Störungsterms $e|\vec{E}|z$, wobei $e|\vec{E}|$ die Rolle des Parameters λ spielt, wird die Entartung dieser Energieniveaus teilweise aufgehoben, entsprechend dem *Stark^(ak)-Effekt*. Im Folgenden werden die Verschiebungen der Energien der zwei tiefsten Niveaus $n = 1$ und $n = 2$ in erster Ordnung Störungsrechnung bestimmt.

Der Grundzustand des ungestörten Hamilton-Operators mit $n = 1$ ist nicht entartet, denn es gelten dann $\ell = 0$ und dementsprechend $m = 0$, d.h. es gibt nur den Zustand mit Wellenfunktion

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r).$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung wird durch Gl. (VIII.13) gegeben. Indem man $z = r \cos \theta$ schreibt, gilt

$$\epsilon_1^{(1)} = \int_{\mathbb{R}^3} e|\vec{E}|z |\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \frac{e|\vec{E}|}{4\pi} \int_0^\infty r [R_{10}(r)]^2 \left[\int_0^{2\pi} \left(\int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \right) d\varphi \right] r^2 dr. \quad (\text{VIII.32})$$

Dabei verschwindet das Integral über θ , d.h. $\epsilon_1^{(1)} = 0$: zur ersten Ordnung in Störungsrechnung bleibt die Energie des Grundzustands unverändert.

Der erste angeregte Zustand des ungestörten Hamilton-Operators, mit $n = 2$, ist viermal entartet, entsprechend den vier Möglichkeiten $(\ell = 0, m = 0)$, $(\ell = 1, m = 0)$, $(\ell = 1, m = 1)$ und $(\ell = 1, m = -1)$, d.h. den vier Zuständen

$$\{|\psi_{2,0,0}\rangle, |\psi_{2,1,0}\rangle, |\psi_{2,1,1}\rangle, |\psi_{2,1,-1}\rangle\} \equiv \{|\phi_{2,a}\rangle\} \quad \text{mit } a = 1, 2, 3, 4. \quad (\text{VIII.33})$$

Dabei fasst der Index a die zwei Quantenzahlen ℓ und m zusammen, um die gleiche Notation wie in der allgemeinen Diskussion zu benutzen.

Um die möglichen Energiekorrekturen erster Ordnung $\epsilon_{2,a}^{(1)}$ zu bestimmen, muss man den Störungsterm $\hat{W} \rightsquigarrow e|\vec{E}|z$ im Unterraum der Zustände $\{|\phi_{2,a}\rangle\}$ diagonalisieren, d.h. erstens die Säkulargleichung (VIII.29) lösen, um die Eigenwerte zu erhalten, und dann die zugehörigen Eigenvektoren finden. Dafür soll man zuerst die Matrixelemente dieses Störungsterms

$$\langle \phi_{2,b'} | \hat{W} | \phi_{2,b} \rangle = e|\vec{E}| \int_{\mathbb{R}^3} z \phi_{2,b'}(\vec{r})^* \phi_{2,b}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

berechnen. Eine nicht-komplizierte Berechnung liefert $\langle \phi_{2,1} | \hat{W} | \phi_{2,2} \rangle = \langle \phi_{2,2} | \hat{W} | \phi_{2,1} \rangle = -3e|\vec{E}|a_z$, d.h. eine Kopplung zwischen den zwei Zuständen mit $\ell = 0$ oder 1 und $m = 0$, während alle anderen Matrixelemente Null sind:

$$[\langle \phi_{2,b'} | \hat{W} | \phi_{2,b} \rangle]_{bb'} = \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a_z & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{VIII.34})$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind die gesuchten Energiekorrekturen erster Ordnung $\epsilon_{2,a}^{(1)}$:

- $\epsilon_{2,a}^{(1)} = 0$ ist zweifach entartet; zwei zugehörige, linear unabhängige Eigenvektoren sind $|\phi_{2,a=3}\rangle$ und $|\phi_{2,a=4}\rangle$, entsprechend in der üblichen (n, ℓ, m) -Notation den Zuständen $|\psi_{2,1,1}\rangle$ und $|\psi_{2,1,-1}\rangle$.

^(ak)J. STARK, 1874–1957

- $\epsilon_{2,a}^{(1)} = 3e|\vec{E}|a_z$ ist einfacher Eigenwert mit dem Eigenvektor $(|\phi_{2,a=1}\rangle - |\phi_{2,a=2}\rangle)/\sqrt{2}$, entsprechend der Linearkombination $(|\psi_{2,0,0}\rangle - |\psi_{2,1,0}\rangle)/\sqrt{2}$ der Eigenzustände von \hat{H}_0 mit $n = 2$ und $m = 0$.
- Schließlich ist $\epsilon_{2,a}^{(1)} = -3e|\vec{E}|a_z$ auch Eigenwert der Matrix (VIII.34). Der zugehörige normierte Eigenvektor ist $(|\phi_{2,a=1}\rangle + |\phi_{2,a=2}\rangle)/\sqrt{2} = (|\psi_{2,0,0}\rangle + |\psi_{2,1,0}\rangle)/\sqrt{2}$.

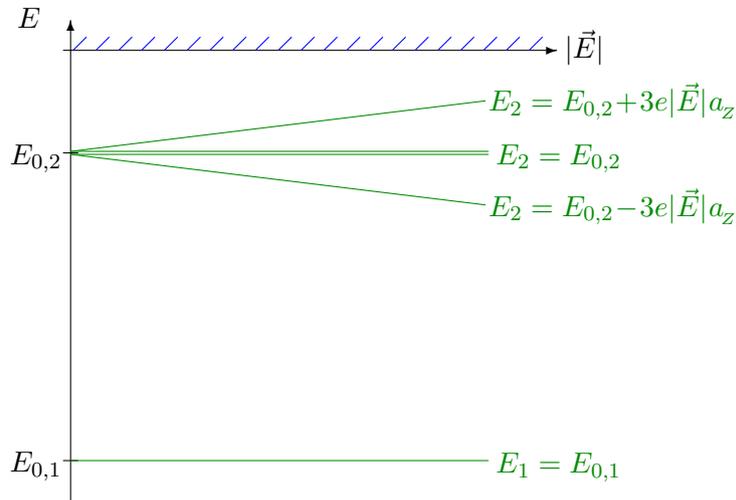


Abbildung VIII.3 – Energieniveaus eines Ein-Teilchen-Atoms in einem elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Feldstärke.

Abbildung (VIII.3) zeigt schematisch⁽⁴⁵⁾ den Verlauf der Energieniveaus mit wachsender Feldstärke $|\vec{E}|$ zu erster Ordnung in Störungsrechnung, d.h. mit $E_{n,a} = E_{0,n} + \epsilon_{n,a}^{(1)}$. Insbesondere wird die teilweise Aufhebung der Entartung des zweiten Energieniveaus durch die Störung, d.h. der Stark-Effekt, dargestellt.

VIII.2 Ritz-Variationsverfahren

Die Störungstheorie kann nur sinnvoll benutzt werden bei Problemen, die „nah“ einem exakt lösbaeren Problem sind, was eher selten der Fall ist. Man benötigt also Näherungsmethoden, die auch bei allgemeineren Problemen helfen können.

Eine solche Methode ist das (Rayleigh-)Ritz^(al)-Variationsverfahren.

VIII.2.1 Grundzustand

In seiner einfachsten Fassung, die aus dem folgenden Theorem resultiert, wird dieses Verfahren angewandt, um die Grundzustandsenergie eines Systems abzuschätzen.

Theorem: Sei $|\psi\rangle$ ein beliebiger, nicht notwendig normierter Zustand eines Systems, das durch einen nach unten beschränkten Hamilton-Operator \hat{H} bestimmt wird. Der Erwartungswert des Hamilton-Operators in diesem Zustand ist größer als die Energie E_0 des Grundzustands:

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (\text{VIII.35})$$

⁽⁴⁵⁾Das Wachstum bzw. die Abnahme mit $|\vec{E}|$ der Niveaus mit $E_2 = E_{0,2} \pm 3e|\vec{E}|a_z$ ist stark übertrieben und sollte nicht mehr linear sein — d.h. man sollte die höheren Ordnungen der Störungsreihe in Betracht ziehen.

^(al)W. RITZ, 1878–1909

und die Gleichheit ist genau dann erfüllt, wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustand ist.

Um dieses Theorem zu beweisen, kann man der Einfachheit halber annehmen, dass \hat{H} ein diskretes Spektrum hat. Sei $\{|\phi_n\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen: $\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$ für $n \in \mathbb{N}$. Die Komponenten des Vektors $|\psi\rangle$ auf dieser Basis seien mit $\{c_n\}$ bezeichnet:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_n |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle.$$

Dann gilt

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle - E_0\langle\psi|\psi\rangle = \sum_n E_n |c_n|^2 - E_0 \sum_n |c_n|^2 = \sum_n (E_n - E_0) |c_n|^2 \geq 0,$$

weil alle Differenzen $E_n - E_0$ nicht-negativ sind, woraus das Theorem folgt. \square

Bemerkung: Gleichung (VIII.35) liefert für jeden Zustand $|\psi\rangle$ eine *obere Schranke* für die Grundzustandsenergie. Außerdem erfordert die Abschätzung keine Kenntnisse der Eigenelemente von \hat{H} .

Das Prinzip des Variationsverfahrens ist dann einfach. Man wählt im Hilbert-Raum des Systems eine Menge von „Testvektoren“ $|\psi_\alpha\rangle$, die von Parametern $(\alpha_1, \dots, \alpha_p) \equiv \alpha$ abhängen. Diese Parameter werden dann variiert, um den Term auf der linken Seite von Gl. (VIII.35) zu minimieren. Das gefundene Minimum stellt eine obere Schranke für E_0 dar. Nach Normierung liefert der zugehörige Testvektor $|\psi_{\alpha_{\min}}\rangle$ eine Näherung des Zustandsvektors des Grundzustands.

Beispiel 1: Zwei-Zustände-System

Das Ritz-Variationsverfahren kann man anwenden, um die Energie des Grundzustands des Zwei-Zustände-Systems mit Hamilton-Operator

$$\hat{H} \cong \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}$$

in der Basis der orthonormierten Zustände $\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$ zu finden.

Betrachte als Testvektoren die Kets $|\psi(\alpha)\rangle = |\psi_1\rangle + \alpha|\psi_2\rangle$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$. Man findet

$$\frac{\langle\psi(\alpha)|\hat{H}|\psi(\alpha)\rangle}{\langle\psi(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle} = A + \frac{2\alpha B}{1 + \alpha^2}.$$

Das Minimum des Terms auf der rechten Seite wird bei $\alpha = \mp 1$ erreicht je nachdem, ob B positiv oder negativ ist, und nimmt dort den Wert $E_{\min} = A \mp B$ an. In diesem besonderen Fall ist dies gerade das exakte Ergebnis $E_{\min} = E_0$.

Beispiel 2: Bewegung in einem Delta-Potential

Als zweite Beispiel wird eine obere Schranke über die Grundzustandsenergie für die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit Masse m im Potential $V(x) = -\Omega\delta(x)$ mit $\Omega > 0$ gesucht. Dafür werden Testfunktionen der Form $\psi_\alpha(x) = e^{-\alpha x^2}$ mit $\alpha \in \mathbb{R}_+$ benutzt.

Für eine solche Testfunktion gilt einerseits

$$\|\psi_\alpha\|_{L^2}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_\alpha(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

für den Nenner des Funktionals $E[\psi_\alpha]$, und andererseits

$$\frac{d^2\psi_\alpha(x)}{dx^2} = (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) e^{-\alpha x^2}.$$

Mit dieser Ableitung kann man das Matrixelement

$$\langle\psi_\alpha|\hat{H}|\psi_\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha(x)^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_\alpha(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (4\alpha^2 x^2 - 2\alpha) - \Omega\delta(x) \right] e^{-2\alpha x^2} dx$$

berechnen. Unter Nutzung des Integrals

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2(2\alpha)^{3/2}} = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}$$

kommt

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \Omega.$$

Somit lautet der Quotient im linken Glied der Gl. (VIII.35)

$$E[\psi_\alpha] \equiv \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle} = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} - \Omega \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

Aus

$$\frac{dE[\psi_\alpha]}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi\alpha}} \quad \text{und} \quad \frac{d^2E[\psi_\alpha]}{d\alpha^2} = \frac{\Omega}{2\sqrt{2\pi\alpha^3}} > 0 \quad \text{für } \alpha > 0,$$

folgt, dass $E[\psi_\alpha]$ ein Minimum in $\alpha_{\min} \equiv \frac{2m^2\Omega^2}{\pi\hbar^4}$ hat. Dort gilt

$$E_{\min} \equiv E[\psi_{\alpha_{\min}}] = -\frac{m\Omega^2}{\pi\hbar^2},$$

was die gesuchte obere Schranke auf die Grundzustandsenergie ist.

In der Tat kann man zeigen, dass die letztere $E_0 = -\frac{m\Omega^2}{2\hbar^2} < E_{\min}$ beträgt.

Bemerkungen:

* In der Regel liefert die Methode eine bessere Näherung an der Grundzustandsenergie, als an der zugehörigen Wellenfunktion. Wenn der Fehler in der Wellenfunktion von Ordnung ϵ ist, d.h. $|\psi(\alpha_{\min})\rangle = |\psi_0\rangle + \epsilon|\phi\rangle$ mit $\langle \psi_0 | \phi \rangle = 0$, dann ist der entsprechende Fehler in der Energie von Ordnung ϵ^2 :

$$\langle \psi(\alpha_{\min}) | \hat{H} | \psi(\alpha_{\min}) \rangle = E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle + \epsilon^2 \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle,$$

wie man sofort prüft.

* Bei der Wahl der Testfunktionen sollte man schon die Symmetrien des Problems berücksichtigen: im Beispiel 2 wurden gerade Testfunktionen ψ_α benutzt, weil das Problem symmetrisch unter dem Austausch $x \rightarrow -x$ ist.

VIII.2.2 Erweiterung

Die angeregten Zustände können auch mithilfe eines ähnlichen Variationsprinzips approximiert werden, und zwar dank dem

Theorem: Sei \hat{H} ein Hamilton-Operator auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H} eines physikalischen Systems. Die Vektoren von \mathcal{H} , die das Funktional

$$E[\psi] \equiv \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{VIII.36}$$

extremal machen, sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators.

Einer Variation $|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$ des Zustandsvektors entspricht eine Variation $\delta E[\psi]$ des Funktionals. Indem man $\langle \psi | \psi \rangle E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ schreibt, gilt zur erster Ordnung in $|\delta\psi\rangle$

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E[\psi] + (\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle) E[\psi] = \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle,$$

d.h. noch

$$\langle \psi | \psi \rangle \delta E[\psi] = \langle \delta\psi | (\hat{H} - E[\psi] \hat{\mathbb{1}}) | \psi \rangle + \langle \psi | (\hat{H} - E[\psi] \hat{\mathbb{1}}) | \delta\psi \rangle. \tag{VIII.37}$$

Sei $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{H} mit dem Eigenwert E . Es gilt offensichtlich $E[\psi] = E$, woraus $(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})|\psi\rangle = |\emptyset\rangle$ folgt. Dann ist $\delta E[\psi] = 0$ für jeden beliebigen (kleinen) $|\delta\psi\rangle \in \mathcal{H}$, d.h. $|\psi\rangle$ extremalisiert das Funktional.

Umgekehrt gilt $\langle\delta\psi|(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})|\psi\rangle + \langle\psi|(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})|\delta\psi\rangle = 0$ in einem Extremum von $E[\psi]$, d.h. wenn $\delta E[\psi] = 0$, $\forall|\delta\psi\rangle$. Mit der Wahl $|\delta\psi\rangle = \epsilon(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})|\psi\rangle$ mit $\epsilon \in \mathbb{R}$ und $|\epsilon| \ll 1$, soll somit

$$\langle\psi|(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})^2|\psi\rangle = 0$$

gelten, was nur mit $(\hat{H} - E[\psi]\hat{1})|\psi\rangle = |\emptyset\rangle$ bzw. $\hat{H}|\psi\rangle = E[\psi]|\psi\rangle$ möglich ist, d.h. wenn $|\psi\rangle$ Eigenzustand von \hat{H} ist. \square

Bemerkung: Der Beweis benutzt nur die Hermitizität des Operators \hat{H} , nicht die Tatsache, dass es sich um den Hamilton-Operator — d.h. um den Generator der Zeitentwicklung — handelt. Somit gilt das Theorem allgemeiner für die Eigenzustände jedes hermiteschen Operators.

Um die Energie E_N des N -ten angeregten Niveaus mithilfe des obigen Theorems zu bestimmen, muss man annehmen, dass die Eigenzustände niedrigerer Energie $\{|\phi_i\rangle\}$ mit $i \in \{0, \dots, N-1\}$ bekannt sind. Sei \mathcal{V} der Unterraum der Vektoren, die orthogonal zu den bekannten Eigenzuständen sind.⁽⁴⁶⁾ Der gesuchte Zustand $|\phi_N\rangle$ ist in \mathcal{V} , und wird dadurch charakterisiert, dass er unten die Vektoren von \mathcal{V} das Funktional (VIII.36) minimiert.

Für einen Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{V}$ lautet die Zerlegung auf der Orthonormalbasis $\{|\phi_n\rangle\}$

$$|\psi\rangle = \sum_{n \geq N} c_n |\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_{n \geq N} |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle.$$

Dann gilt

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_{n \geq N} E_n |c_n|^2 = \langle\psi|\psi\rangle E_N + \sum_{n \geq N} (E_n - E_N) |c_n|^2 \geq \langle\psi|\psi\rangle E_N,$$

entsprechend dem gesuchten Ergebnis. \square

Somit findet man eine obere Schranke auf E_N , indem man das Funktional $E[\psi_\alpha]$ minimiert für Testvektoren, die jetzt orthogonal auf die bekannten Energieeigenzuständen $\{|\phi_0\rangle, \dots, |\phi_{N-1}\rangle\}$ gewählt werden.

Bemerkung: Ein ähnliches Variationsverfahren zur Bestimmung einer approximierten Wellenfunktion eines Mehrteilchensystems wird in der Hartree^(am)–Fock^(an)-Methode implementiert.

Literatur zum Kapitel VIII

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 11.
- Fließbach, *Quantenmechanik* [8], Teil VII Kap. 39–41 & 44.
- Greiner, *Quantenmechanik — Einführung* [9] Kap. XII § 60–62.
- Griffiths, *Quantenmechanik* [10] = *Quantum Mechanics* [11], Kap. 6–7.
- Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* [18] = *Quantum mechanics* [19], Kap. III § 20 & Kap. VI § 38–39.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 16 & 18.1.
- Nolting, *Quantenmechanik — Methoden und Anwendungen* [22], Kap. 7.1–7.2.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 11.1–11.2.

⁽⁴⁶⁾Das heißt, $\mathcal{V} \equiv \text{Span}(\{|\phi_0\rangle, \dots, |\phi_{N-1}\rangle\})^\perp$.

^(am)D. HARTREE, 1897–1958 ^(an)V. A. FOCK, 1898–1974

KAPITEL IX

Statistischer Operator

In Übereinstimmung mit dem Postulat (II.5) wurde in den bisherigen Kapiteln dieses Skripts der Zustand eines gegebenen quantenmechanischen Systems zur Zeit t anhand eines normierten Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle$ eines Hilbert-Raums \mathcal{H} beschrieben. Die Zeitentwicklung von $|\psi(t)\rangle$ wird dann durch die Schrödinger-Gleichung (II.49) bestimmt.

Dabei wird angenommen, dass das System in einem „reinen“ Zustand präpariert wurde, wie z.B. die Spins- $\frac{1}{2}$ am Ausgang eines Stern–Gerlach-Apparats in den Versuchen des Abschn. II.3. Prinzipiell lässt sich ein solcher Zustand durch die Messung der kompatiblen Observablen eines vollständigen Satzes an identischen Kopien des Systems eindeutig feststellen.

In diesem Kapitel wird ein neues mathematisches Objekt, der statistische Operator, eingeführt, mit dessen Hilfe die Quantenmechanik reiner Zustände in total äquivalenter Form beschrieben werden kann (Abschn. IX.1). Dazu erlaubt der statistische Operator auch die einfache Behandlung einer anderen Klasse von Zuständen, und zwar von klassischen Mischungen von reinen quantenmechanischen Zuständen, entsprechend der Anwesenheit eines zweiten Niveaus in der probabilistischen Beschreibung (Abschn. IX.2).

IX.1 Alternative Beschreibung von reinen Zuständen

Sei $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ der Zustandsvektor für ein System in einem reinen Zustand. In diesem Abschnitt wird eine alternative Beschreibung dieses physikalischen Zustands anhand eines Projektors eingeführt, die sich als total äquivalent erweisen wird. Im Folgenden wird immer angenommen, dass $|\psi\rangle$ auf 1 normiert ist:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1. \quad (\text{IX.1})$$

Dazu bezeichnet $\{|n\rangle\}$ eine beliebige Orthonormalbasis von \mathcal{H} .

IX.1.1 Statistischer Operator für reine Zustände

IX.1.1 a Definition

Der Projektor des Hilbert-Raums \mathcal{H} auf den Vektor $|\psi\rangle$

$$\hat{\rho}(\psi) \equiv |\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{IX.2})$$

wird *statistischer Operator* oder auch *Dichteoperator* genannt.⁽⁴⁷⁾

Bemerkung: Sei $\delta \in \mathbb{R}$. Die zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $e^{i\delta}|\psi\rangle$, die sich nur um einen Phasenfaktor unterscheiden und daher denselben physikalischen Zustand beschreiben, führen zum gleichen statistischen Operator $\hat{\rho}(e^{i\delta}\psi) = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}(\psi)$.

⁽⁴⁷⁾Die Bezeichnung *Dichtematrix* wird auch häufig benutzt, gilt aber streng genommen nur für die Matrixdarstellung eines statistischen Operators auf einem endlich-dimensionalen Raum.

IX.1.1b Eigenschaften des statistischen Operators

Ausgehend von der Definition (IX.2) prüft man sofort einige Eigenschaften des statistischen Operators:

- Der statistische Operator ist hermitesch:

$$\hat{\rho}(\psi)^\dagger = \hat{\rho}(\psi). \quad (\text{IX.3})$$

- Die Spur des statistischen Operators ist gleich eins:

$$\text{Tr } \hat{\rho}(\psi) = 1. \quad (\text{IX.4})$$

In der Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ lautet die Spur

$$\text{Tr } \hat{\rho}(\psi) = \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle = \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = 1,$$

wobei die Vollständigkeit der Basis und die Normierung (IX.1) benutzt wurden. \square

- Der statistische Operator (IX.2) für einen reinen Zustand ist ein eindimensionaler Projektor:

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \quad (\text{IX.5})$$

mit $\text{dim } \text{Im}(\hat{\rho}(\psi)) = 1$, wobei Im hier das Bild des Operators bezeichnet.

- Aus der letzten zwei Eigenschaften folgt trivial

$$\text{Tr } [\hat{\rho}(\psi)]^2 = 1 \quad \text{für einen reinen Zustand.} \quad (\text{IX.6})$$

IX.1.2 Neuformulierung der Postulate anhand des statistischen Operators

Wenn man einen reinen Zustand mit dem zugehörigen statistischen Operator (IX.2) anstelle des Zustandsvektors $|\psi\rangle$ beschreiben will, sollte das Postulat (II.5) entsprechend geändert werden:

Postulat I mit dem statistischen Operator:

Die reinen Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch eindimensionale Projektoren eines geeigneten Hilbert-Raums \mathcal{H} dargestellt. (IX.7)

Umgekehrt beschreibt jeder eindimensionale Projektor von \mathcal{H} einen möglichen physikalischen reinen Zustand des Systems.

Das Postulat (II.6) bezüglich der Beschreibung von messbaren physikalischen Größen durch Observablen bleibt unverändert. Dagegen ändert sich das Postulat (II.7):

Postulat III mit dem statistischen Operator:

Der Erwartungswert der Observablen \hat{A} im reinen Zustand mit statistischem Operator $\hat{\rho}$ ist durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (\text{IX.8})$$

gegeben.

Dieses Ergebnis lässt sich unter Nutzung einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ von \mathcal{H} sofort beweisen. Für den Erwartungswert der Observablen \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$ gilt nämlich

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \hat{\mathbb{1}}_{\mathcal{H}} | \psi \rangle.$$

Unter Einführung einer Vollständigkeitsrelation ergibt sich

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \langle \psi | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | n \rangle.$$

Dabei erkennt man $|\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho}(\psi)$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho}(\psi) \hat{A} | n \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}(\psi) \hat{A}],$$

was zu zeigen war. □

Die durch das Postulat (II.9) gegebene Wahrscheinlichkeit — bzw., im Fall einer Observablen mit kontinuierlichem Spektrum, die Wahrscheinlichkeitsdichte — dafür, dass man einen bestimmten Eigenwert in einer Messung einer Observablen findet, lässt sich auch mit dem statistischen Operator ausdrücken.

Postulat IV mit dem statistischen Operator:

Die Wahrscheinlichkeit, in einer Messung der Observablen \hat{A} am Zustand $\hat{\rho}$ eines Systems den Eigenwert a zu messen, ist

$$p(a) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_a), \tag{IX.9}$$

wobei \hat{P}_a den Projektor auf dem Eigenraum des Eigenwerts a bezeichnet.

Dabei kann der Projektionsoperator \hat{P}_a als

$$\hat{P}_a = \sum_{r=1}^{g(a)} |a, r\rangle \langle a, r|$$

geschrieben werden [vgl. Gl. (I.58)], wobei $\{|a, r\rangle\}$ einen vollständigen Satz von orthonormierten Eigenzuständen zu \hat{A} mit dem Eigenwert a bezeichnet, während $g(a)$ der Entartungsgrad von a ist.

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist laut dem Postulat (II.9a)

$$p(a) = \sum_{r=1}^{g(a)} |\langle a, r | \psi \rangle|^2 = \sum_{r=1}^{g(a)} \langle a, r | \psi \rangle \langle \psi | a, r \rangle.$$

Indem man $\langle a, r | \psi \rangle = \langle a, r | \hat{\mathbf{1}}_{\mathcal{H}} | \psi \rangle$ schreibt und die Vollständigkeitsrelation benutzt, kommt

$$p(a) = \sum_{r=1}^{g(a)} \sum_n \langle a, r | n \rangle \langle n | \psi \rangle \langle \psi | a, r \rangle = \sum_n \langle n | \psi \rangle \sum_{r=1}^{g(a)} \langle \psi | a, r \rangle \langle a, r | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{P}_a | n \rangle,$$

woraus das Ergebnis folgt. □

Somit lassen sich alle physikalischen Größen auch mit Hilfe des statistischen Operators ausdrücken, d.h. der letztere liefert eine mögliche äquivalente Beschreibung von reinen Zuständen.

Schließlich kann man die Zustandsreduktion (II.12) auch mit dem statistischen Operator ausdrücken:

Postulat V mit dem statistischen Operator:

Unmittelbar nach einer Messung der Observablen \hat{A} mit Ergebnis a_n ist der Dichtepoperator des Systems $\hat{\rho} = |a_n\rangle\langle a_n|$, wobei $|a_n\rangle$ ein Eigenzustand zu \hat{A} mit Eigenwert a_n ist.

(IX.10)

IX.2 Statistische Mischungen von Zuständen

Das Interesse des statistischen Operators liegt aber daran, dass man mit dessen Hilfe nicht nur Systeme mit einem exakt bestimmten Zustand — wie im vorigen Abschnitt — beschreiben kann, sondern auch Systeme, deren Zustand nur statistisch bekannt wird.

IX.2.1 Definitionen

In vielen physikalischen Situationen kann der genaue Zustand $|\psi\rangle$ eines quantenmechanischen nicht exakt bekannt sein. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn das System noch nicht präpariert wurde, wie beim Spin- $\frac{1}{2}$ -System des Abschn. II.3 am Ausgang des Ofens und vor dem Durchlaufen durch einen Stern–Gerlach-Apparat. Eine andere wichtige Möglichkeit ist die eines Systems aus vielen Teilchen, deren einzelne Zustände in der Praxis nicht genau bestimmbar sind — weil es zu viele davon gibt, oder weil die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu kompliziert sind für eine exakte Beschreibung der Zeitentwicklung des gesamten Systems.

In solchen Fällen soll man eher mehrere normierten (nicht unbedingt orthogonalen) Zustände $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_m\rangle, \dots$ betrachten, die mit jeweiligen Wahrscheinlichkeiten p_1, \dots, p_m, \dots auftreten können, wobei

$$p_m \geq 0 \quad \forall m \quad \text{und} \quad \sum_m p_m = 1. \quad (\text{IX.11a})$$

Dann spricht man von einer *statistischen Mischung* von Zuständen oder *Zustandsgemisch* oder auch von *gemischten Zuständen*.

Man definiert dann den statistischen Operator des Systems durch

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\psi_m\rangle\langle\psi_m|. \quad (\text{IX.11b})$$

Seien $\rho_{mn} = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle$ die Matrixelemente von $\hat{\rho}$ in einer beliebigen Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ des Hilbert-Raums. Jedes Diagonalelement ρ_{nn} heißt *Population* und stellt die Wahrscheinlichkeit dar, das System im entsprechenden Zustand $|n\rangle$ zu finden. Wiederum werden die Nicht-Diagonalelemente ρ_{mn} mit $m \neq n$ *Kohärenzen* genannt.

Bemerkungen:

* Offensichtlich lässt sich der Fall eines reinen Zustands als Spezialfall der Definition (IX.11b) mit nur einem $\{|\psi_m\rangle\}$ mit Wahrscheinlichkeit 1 wiederfinden.

* Eine statistische Mischung von Zuständen unterscheidet sich von einer Linearkombination von Zuständen. Im letzteren Fall befindet sich das System noch in einem reinen Zustand, entsprechend einem einzigen Vektor des Hilbert-Raums. Der Unterschied wird im § IX.2.3 b unten detaillierter diskutiert.

IX.2.2 Erwartungswerte

Wenn das System sich „in einem Zustandsgemisch befindet“, sollte intuitiv der Erwartungswert einer gegebenen Observablen \hat{A} gleich der gewichteten Summe der Erwartungswerte in jedem reinen Zustand der Mischung sein, d.h.

$$\langle A \rangle = \sum_m p_m \langle A \rangle_{\psi_m} = \sum_m p_m \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_m \rangle, \quad (\text{IX.12a})$$

wobei jeder „individuelle“ Erwartungswert $\langle A \rangle_{\psi_m} = \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_m \rangle$ durch die Auftretenswahrscheinlichkeit p_m des Zustands gewichtet wird.

Dieser Erwartungswert lässt sich unter Nutzung des statistischen Operators (IX.11b) günstig ausdrücken:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}), \quad (\text{IX.12b})$$

d.h. wie im Postulat (IX.8) für einen reinen Zustand.

Unter Einführung einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$ gilt nämlich

$$\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_n \sum_m p_m \langle n|\psi_m\rangle \langle \psi_m|\hat{A}|n\rangle = \sum_m p_m \sum_n \langle \psi_m|\hat{A}|n\rangle \langle n|\psi_m\rangle = \sum_m p_m \langle \psi_m|\hat{A}|\psi_m\rangle. \quad \square$$

IX.2.3 Eigenschaften des statistischen Operators

IX.2.3a Erste Eigenschaften

Einige der in § IX.1.1 b aufgelisteten Eigenschaften des statistischen Operators, die im Fall eines reinen Zustands gelten, bleiben im allgemeinen Fall gültig, und zwar

- Hermitizität:

$$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}; \quad (\text{IX.13a})$$

- Normierung:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1. \quad (\text{IX.13b})$$

Dank der Linearität der Spur gilt

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_m p_m \text{Tr}(|\psi_m\rangle\langle\psi_m|) = \sum_m p_m = 1,$$

weil jeder $|\psi_m\rangle\langle\psi_m|$ ein eindimensionaler Projektor ist. \square

Da die Wahrscheinlichkeiten $\{p_m\}$ nicht-negativ sind, ist der statistische Operator $\hat{\rho}$ *positiv*, d.h.

$$\langle \psi|\hat{\rho}|\psi\rangle \geq 0 \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (\text{IX.14})$$

Es gilt nämlich $\langle \psi|\hat{\rho}|\psi\rangle = \sum_m p_m \langle \psi|\psi_m\rangle \langle \psi_m|\psi\rangle = \sum_m p_m |\langle \psi_m|\psi\rangle|^2 \geq 0$. \square

Bemerkung: Ausgehend von der Hermitizität des statistischen Operators kann man wiederfinden, dass der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} reell ist.

Der Beweis benutzt die Hermitizität von \hat{A} und die Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen deren Argumente:

$$\langle \hat{A} \rangle^* = [\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})]^* = \text{Tr}(\hat{A}^\dagger \hat{\rho}^\dagger) = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}) = \langle \hat{A} \rangle. \quad \square$$

Daraus folgt auch, dass der Erwartungswert eines positiven Operators eine positive Zahl ist.

IX.2.3b Unterschied zwischen reinen und gemischten Zuständen

Im Allgemeinen ist $\hat{\rho}$ kein Projektor, $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$. Genauer gilt

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 \leq 1, \quad (\text{IX.15})$$

wobei die Gleichheit genau dann erfüllt wird, wenn $\hat{\rho}$ einen reinen Zustand beschreibt — d.h. für eine statistische Mischung zweier oder mehr Zustände gilt $\text{Tr} \hat{\rho}^2 < 1$.

Offensichtlich sind die Eigenwerte des statistischen Operators $\hat{\rho}$ genau die Wahrscheinlichkeiten $\{p_m\}$ — und dazu 0, falls die Zustandsvektoren $\{|\psi_m\rangle\}$ den ganzen Hilbert-Raum \mathcal{H} nicht aufspannen. Demzufolge sind die Eigenwerte von $\hat{\rho}^2$ die Quadrate $\{p_m^2\}$, wobei jeder Eigenwert p_m^2 von $\hat{\rho}^2$ den gleichen Entartungsgrad wie p_m für $\hat{\rho}$ hat. Wegen $0 \leq p_m^2 \leq p_m \leq 1$ gilt dann

$$\text{Tr} \hat{\rho}^2 = \sum_m p_m^2 \leq \sum_m p_m = 1$$

und die Gleichheit kann nur gelten, wenn alle Wahrscheinlichkeiten p_m bis auf eine, die dann gleich eins ist, Null sind. \square

Sei $|\psi\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle$ mit komplexen Koeffizienten $\{c_m\}$ ein reiner Zustand. Aus der Bra-Konjugation $\langle\psi| = \sum_m c_m^* \langle\psi_m|$ folgt für den zugehörigen statistischen Operator

$$\hat{\rho}(\psi) = \sum_m |c_m|^2 |\psi_m\rangle \langle\psi_m| + \sum_{m,n} c_m^* c_n |\psi_m\rangle \langle\psi_n|. \quad (\text{IX.16})$$

Die erste Summe mit nicht-negativen reellen Koeffizienten $|c_m|^2$ auf der rechten Seite ist ähnlich der Definition (IX.11b) des statistischen Operators für eine „klassische“ statistische Mischung der reinen Zustände $\{|\psi_m\rangle\}$. Dagegen tritt der zweite Summe mit im Allgemeinen komplexen Koeffizienten $c_m^* c_n = |c_m^* c_n| e^{i\varphi_{mn}}$ in einem Zustandsgemisch nicht auf. Wenn man über die Phasenfaktoren $e^{i\varphi_{mn}}$ mittelt — beispielsweise weil die Phasen φ_{mn} zeitabhängig sind, s. Gl. (IX.20b) unten, und das System über lange Zeitskalen betrachtet wird —, werden diese Terme verschwinden:⁽⁴⁸⁾ die darin enthaltene Information geht verloren und die quantenmechanische Superposition wird zu einer „klassischen“ Mischung von Zuständen, die aber noch quantenmechanisch beschrieben wird. Dieses Phänomen wird *Dekohärenz* genannt.

Dekohärenz wird benutzt, um die beobachtete Zustandsreduktion [Postulat (II.12), (IX.10)] zu „erklären“. Genauer soll Dekohärenz das Phänomen sein, das dem Übergang von einem reinen Zustand (IX.16) zu einem Zustandsgemisch (IX.11b) mit $p_m = |c_m|^2$ — wie durch Beobachter wahrgenommen wird — unterliegt. Dabei führen die Wechselwirkungen des gemessenen Systems mit dessen Umgebung zum Verschwinden der Phasenfaktoren $e^{i\varphi_{mn}}$ auf einer sehr kurzen Zeitskala unter gewöhnlichen Bedingungen — d.h. wenn das System nicht in einem Hochvakuum bei sehr tiefer Temperatur liegt.⁽⁴⁹⁾

IX.2.4 Zeitentwicklung

IX.2.4 a Zeitentwicklung des statistischen Operators

Ausgehend aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{IX.17})$$

für die Zustandsvektoren findet man, dass die Zeitentwicklung des statistischen Operators $\hat{\rho}(t)$ eines Systems mit Hamilton-Operator \hat{H} durch die *Liouville^(ao)-von Neumann^(ap)-Gleichung*

$$\frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (\text{IX.18})$$

bestimmt wird.

Um die Liouville–von Neumann-Gleichung aus der Schrödinger-Gleichung abzuleiten, wird der Fall des statistischen Operators $\hat{\rho}(\psi(t))$ für einen reinen Zustand $|\psi(t)\rangle$ betrachtet.

Aus Gl. (IX.17) und der dazu konjugierten Gleichung folgt unter Nutzung der Produktregel

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(\psi(t))}{\partial t} = i\hbar \left[\frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} \langle\psi(t)| + |\psi(t)\rangle \frac{\partial \langle\psi(t)|}{\partial t} \right] = (\hat{H}(t) |\psi(t)\rangle) \langle\psi(t)| - |\psi(t)\rangle (\langle\psi(t)| \hat{H}(t)),$$

$$\text{d.h. } \frac{\partial \hat{\rho}(\psi(t))}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)|], \text{ was zu zeigen war. } \quad \square$$

⁽⁴⁸⁾ $\int_0^{2\pi} e^{i\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} = 0.$

⁽⁴⁹⁾ Einige Übersichtsartikel zum Thema Dekohärenz (Theorie & Anwendungen, experimentelle Versuche, Notwendigkeit einer Unterdrückung der Dekohärenz in Quantencomputern...) sind in den Proceedings des 8. *Séminaire Poincaré* unter <http://www.bourbaphy.fr/novembre2005.html> zu finden.

^(ao) J. LIOUVILLE, 1809–1882 ^(ap) J. VON NEUMANN, 1903–1957

Bemerkungen:

* In der Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) handelt es sich bei $\hat{\rho}(t)$ um den statistischen Operator „im Schrödinger-Bild“ (vgl. § II.4.4 a), wie beim Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ in der Schrödinger-Gleichung (IX.17).

* Die Form der Liouville–von Neumann-Gleichung für $\hat{\rho}(t)$ ist bis auf ein (wichtiges!) Minus-Zeichen ähnlich der Heisenberg-Gleichung (II.64) für einen Heisenberg-Bild-Operator $\hat{A}_H(t)$, der mit einer nicht explizit zeitabhängigen Schrödinger-Bild-Observablen \hat{A} assoziiert ist.

Die Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) ist eine Differentialgleichung erster Ordnung, deren Lösung durch die Angabe einer Anfangsbedingung $\hat{\rho}(t_0)$ zu einem beliebigen Bezugszeitpunkt t_0 völlig bestimmt wird. Unter Nutzung des in Abschn. II.4.1 eingeführten Zeitenwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ kann man die Lösung formal als

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}(t_0, t) \quad (\text{IX.19})$$

schreiben, wobei $\hat{U}(t_0, t) = \hat{U}(t, t_0)^{-1} = \hat{U}(t, t_0)^\dagger$.

Falls der Hamilton-Operator \hat{H} zeitunabhängig ist, so dass der Zeitentwicklungsoperator durch Gl. (II.50) gegeben ist, wird Gl. (IX.19) zu

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i(t-t_0)\hat{H}/\hbar} \hat{\rho}(t_0) e^{i(t-t_0)\hat{H}/\hbar}. \quad (\text{IX.20a})$$

Seien $\{E_n\}$ und $\{|\phi_n\rangle\}$ die Eigenenergie und Eigenzustände von \hat{H} , und $\rho_{mn}(t) \equiv \langle \phi_m | \hat{\rho}(t) | \phi_n \rangle$ die Matrixelemente von $\hat{\rho}(t)$ in der Orthonormalbasis $\{|\phi_n\rangle\}$. Dann ist Gl. (IX.20a) äquivalent zu

$$\rho_{nn}(t) = \rho_{nn}(t_0) \quad , \quad \rho_{mn}(t) = \rho_{mn}(t_0) e^{-i(E_m - E_n)(t-t_0)/\hbar} \quad \text{für } m \neq n. \quad (\text{IX.20b})$$

Das heißt, die Populationen bleiben konstant, während die Kohärenzen mit den Bohr-Frequenzen⁽⁵⁰⁾ $\omega_{mn} \equiv (E_m - E_n)/\hbar$ des Systems oszillieren.

IX.2.4b Zeitentwicklung von Erwartungswerten

Sei \hat{A} eine nicht explizit zeitabhängige Observable (im Schrödinger-Bild). Nach der Gl. (IX.12b) ist deren Erwartungswert zur Zeit t durch

$$\langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Tr}(\hat{\rho}(t) \hat{A}) \quad (\text{IX.21})$$

gegeben. Unter Nutzung der Liouville–von Neumann-Gleichung (IX.18) lautet die Zeitableitung dieses Erwartungswert

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [\text{Tr}(\hat{\rho}(t) \hat{A})] = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}([\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \hat{A}),$$

wobei die Linearität der Spur benutzt wurde, um Spur und Zeitableitung auszutauschen. Dank der Invarianz der Spur unter zyklischen Permutationen der Argumente gilt

$$\text{Tr}([\hat{H}, \hat{\rho}] \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{H} \hat{\rho} \hat{A} - \hat{\rho} \hat{H} \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A} \hat{H} \hat{\rho} - \hat{H} \hat{A} \hat{\rho}) = \text{Tr}([\hat{A}, \hat{H}] \hat{\rho}),$$

woraus

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}([\hat{A}, \hat{H}(t)] \hat{\rho}(t)) = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}(t)] \rangle \quad (\text{IX.22})$$

folgt. Diese Gleichung ist im Fall von reinen Zuständen die gleiche wie die in Abschn. II.4.3 hergeleitete Gl. (II.59), und stellt im Fall von Zustandsgemischen deren Verallgemeinerung dar.

Literatur zum Kapitel IX

- Cohen-Tannoudji, Diu & Laloë, *Quantenmechanik. Band 1* [5], Kap. 3.10 & 4.8.
- Messiah, *Quantenmechanik. Band 1* [12], Kap. 8.4.
- Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)* [15] Kap. 20.2.

⁽⁵⁰⁾Eigentlich Kreisfrequenzen...

ANHANG A

Fourier-Transformation

In diesem Anhang werden einige Definitionen und Ergebnisse über die Fourier-Transformation dargestellt.

A.1 Definition

Theorem & Definition: Sei f eine integrable komplexwertige Funktion auf \mathbb{R} , $f \in L^1(\mathbb{R})$. Das absolut konvergente Integral

$$\tilde{f}(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (\text{A.1})$$

definiert eine stetige komplexwertige Funktion \tilde{f} der Variablen $k \in \mathbb{R}$, die *Fourier-Transformierte* von f genannt wird.

Die Definition kann problemlos auf Funktionen mehrerer Variablen $(x_1, \dots, x_n) \equiv \mathbf{x}$ mit $n \in \mathbb{N}^*$ erweitert werden. Für $f \in L^1(\mathbb{R}^n)$ und $\mathbf{k} \equiv (k_1, \dots, k_n) \in \mathbb{R}^n$ ist die Fourier-Transformierte

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{x} \quad (\text{A.2})$$

mit $d^n \mathbf{x} \equiv dx_1 \cdots dx_n$ eine komplexwertige Funktion der Variablen $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^n$.

Bemerkungen:

* Die Definition (A.2) lässt sich auf weitere Klassen von Funktionen verallgemeinern, insbesondere auf die Räume $L^2(\mathbb{R}^n)$ der quadratintegriblen Funktionen und $\mathcal{S}'(\mathbb{R}^n)$ der temperierten Distributionen.

* Die Definitionen (A.1), (A.2) benutzen die „Physiker-Konvention“. In der Mathematik wird eher

$$(\mathcal{F}f)(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d^n \mathbf{x} \quad (\text{A.3})$$

mit einem zusätzlichen Vorfaktor definiert.

A.2 Inverse Fourier-Transformation

Für die Funktionen, die von Relevanz in der Physik sind, kann die Fourier-Transformation (A.1) von $f(x)$ nach $\tilde{f}(k)$ invertiert werden; es gilt dann

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} \quad (\text{A.4})$$

für $x \in \mathbb{R}$. Diese Gleichung wird oft als *Fourier-Darstellung* von $f(x)$ bezeichnet.

Allgemeiner lautet die Rücktransformationsformel für Funktionen auf \mathbb{R}^n

$$f(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \frac{d^n \mathbf{k}}{(2\pi)^n} \quad (\text{A.5})$$

mit $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ und $d^k \mathbf{k} \equiv dk_1 \cdots dk_n$.

Die Fourier-Transformierte $\tilde{f}(\mathbf{k})$ einer integrierbaren Funktion $f(\mathbf{x})$ ist stetig und sie verschwindet im Unendlichen — $\tilde{f} \in \mathcal{C}_0(\mathbb{R}^n)$ —, entsprechend dem Lemma von Riemann^(aq)–Lebesgue^(ar). Dafür ist \tilde{f} aber nicht unbedingt integrierbar, so dass die Fourier-Transformation möglicherweise nicht invertierbar sein kann.

Sei f eine beliebig oft stetig differenzierbare Funktion auf \mathbb{R}^n derart, dass sowohl f als auch alle deren Ableitungen im Unendlichen „schnell fallen“:⁽⁵¹⁾ f heißt eine Schwartz^(as)-Funktion, $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$. Dann ist f auch integrierbar und deren Fourier-Transformierte \tilde{f} ist ebenfalls eine Schwartz-Funktion, so dass die rechte Seite der Formel (A.4) wohldefiniert ist.

Beweis der Rücktransformationsformel (A.4):⁽⁵²⁾

Die Multiplikation beider Seiten der Gl. (A.1) mit $e^{ikx'}$ ergibt

$$\tilde{f}(k) e^{ikx'} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ik(x-x')} dx.$$

Nach Integration dieser Gleichheit über $k \in \mathbb{R}$ kommt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx'} \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ik(x-x')} dx \right] \frac{dk}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x-x')} dk \right] dx.$$

Dabei ist das Integral in den eckigen Klammern im letzten Term gleich $2\pi\delta(x-x')$, woraus das gesuchte Ergebnis folgt. \square

Bemerkung: In der „Mathematiker-Konvention“ lautet die Rücktransformation

$$\mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}f)(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^n \mathbf{k}, \quad (\text{A.6})$$

mit dem gleichen Vorfaktor $1/(2\pi)^{n/2}$ wie in der direkten Transformationsformel (A.3). Dies ist zwar mehr elegant als die Physiker-Konvention und führt zu einer Vereinfachung beim Satz von Parseval (Abschn. A.3.2), aber auch zu einem komplizierteren Faltungstheorem (§ A.3.1 c).

A.3 Eigenschaften der Fourier-Transformation

Jetzt werden einige in der Physik oft benutzten Eigenschaften der Fourier-Transformation dargelegt, in den meisten Fällen ohne Beweis.

A.3.1 Erste Eigenschaften

A.3.1 a Linearität

Seien f_1, f_2 zwei Funktionen auf \mathbb{R}^n , deren Fourier-Transformierten definiert sind, und $\lambda \in \mathbb{C}$; dann gilt

$$\widetilde{\lambda f_1 + f_2}(\mathbf{k}) = \lambda \tilde{f}_1(\mathbf{k}) + \tilde{f}_2(\mathbf{k}) \quad \forall \mathbf{k} \in \mathbb{R}^n. \quad (\text{A.7})$$

Somit ist die Fourier-Transformation eine lineare Abbildung (zwischen Funktionenräumen).

⁽⁵¹⁾ Technisch soll das Produkt von f , oder irgendeiner deren Ableitung, mit jedem Polynom in n Variablen immer beschränkt auf \mathbb{R}^n bleiben.

⁽⁵²⁾ Wer die Nutzung der δ -Distribution vermeiden möchte, kann die Gl. (A.1) mit $e^{ikx'} e^{-\epsilon k^2/2}$ mit $\epsilon \in \mathbb{R}_+$ multiplizieren, die Transformationsformel für Gaußsche Funktionen (A.26) benutzen, und den Limes $\epsilon \rightarrow 0$ betrachten.

^(aq)B. RIEMANN, 1826–1866 ^(ar)H. LEBESGUE, 1875–1941 ^(as)L. SCHWARTZ, 1915–2002

A.3.1 b Differentiation

Sei $\boldsymbol{\alpha} \equiv (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ ein n -Tupel natürlicher Zahlen $\alpha_i \in \mathbb{N}$; als $|\boldsymbol{\alpha}|$ wird die Summe $\alpha_1 + \dots + \alpha_n$ bezeichnet. Wiederum gilt für $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^n$

$$\mathbf{k}^\alpha \equiv (k_1)^{\alpha_1} \dots (k_n)^{\alpha_n}.$$

Sei noch f eine (genug differenzierbare) Funktion der Variablen $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$. Der Differentialoperator $\partial_{\mathbf{x}}^\alpha$ sei durch

$$\partial_{\mathbf{x}}^\alpha f(\mathbf{x}) \equiv \frac{\partial^{\alpha_1}}{\partial x^{\alpha_1}} \dots \frac{\partial^{\alpha_n}}{\partial x^{\alpha_n}} f(\mathbf{x}) = \frac{\partial^{|\alpha|} f(\mathbf{x})}{\partial x^{\alpha_1} \dots \partial x^{\alpha_n}}$$

definiert.

Dann gelten

$$\widetilde{\partial_{\mathbf{x}}^\alpha f(\mathbf{k})} = i^{|\alpha|} \mathbf{k}^\alpha \tilde{f}(\mathbf{k}) \quad (\text{A.8a})$$

und

$$\widetilde{\mathbf{x}^\alpha f(\mathbf{k})} = i^{|\alpha|} \partial_{\mathbf{k}}^\alpha \tilde{f}(\mathbf{k}), \quad (\text{A.8b})$$

wenn alle in diesen Ausdrücken auftretenden Funktionen definiert sind — was z.B. bei Schwartz-Funktionen immer der Fall ist. Laut diesen Gleichungen wird eine Ableitung im Ortsraum zu einer Multiplikation mit der Variablen im Fourier-Raum und umgekehrt.

Insbesondere gelten im Fall $n = 1$ und für $\alpha_1 = 1$

$$ik \tilde{f}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f'(x) e^{-ikx} dx \quad \text{d.h.} \quad f'(x) = \int_{-\infty}^{\infty} ik \tilde{f}(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} \quad (\text{A.9a})$$

und

$$i \tilde{f}'(k) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) e^{-ikx} dx \quad \text{d.h.} \quad x f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} i \tilde{f}'(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi}. \quad (\text{A.9b})$$

Bemerkung: Diese Eigenschaft wird zu Nutze gemacht, um Differentialgleichung im Ortsraum in algebraische Gleichungen im Fourier-Raum zu transformieren.

A.3.1 c Faltungstheorem

Seien f_1 und f_2 zwei Funktionen auf \mathbb{R}^n . Ihre *Faltung* $f_1 * f_2$ wird als

$$(f_1 * f_2)(\mathbf{x}) \equiv \int_{\mathbb{R}^n} f_1(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}) f_2(\boldsymbol{\xi}) d^n \boldsymbol{\xi} \quad (\text{A.10})$$

definiert — unter der Voraussetzung, dass das Integral auf der rechten Seite definiert ist.

Das Faltungstheorem besagt, dass die Faltung unter Fourier-Transformation in eine Multiplikation überführt wird, und umgekehrt. Somit ist die Fourier-Transformierte der Faltung $f_1 * f_2$ gleich dem Produkt von den jeweiligen Fourier-Transformierten:

$$\widetilde{f_1 * f_2}(\mathbf{k}) = \tilde{f}_1(\mathbf{k}) \tilde{f}_2(\mathbf{k}) \quad \forall \mathbf{k} \in \mathbb{R}^n. \quad (\text{A.11a})$$

Umgekehrt ist die Fourier-Transformierte des Produkts $f_1 f_2$ gleich der Faltung $\tilde{f}_1 * \tilde{f}_2$ der Fourier-Transformierten:

$$\tilde{f}_1 * \tilde{f}_2(\mathbf{k}) = \widetilde{f_1 f_2}(\mathbf{k}) \quad \forall \mathbf{k} \in \mathbb{R}^n. \quad (\text{A.11b})$$

Wenn f_1 und f_2 integrierbar sind, ist deren Faltung $f_1 * f_2$ definiert und ebenfalls integrierbar, so dass alle in Gl. (A.11a) implizit auftretenden Integrale definiert sind.

Bemerkung: In der Mathematiker-Konvention (A.3), (A.6) sollen die rechten Seiten der beiden Gl. (A.11) mit dem zusätzlichen Faktor $(2\pi)^{n/2}$ multipliziert werden.

A.3.2 Satz von Parseval

Seien f_1 und f_2 zwei quadratintegrale Funktionen auf \mathbb{R}^n und \tilde{f}_1, \tilde{f}_2 ihre jeweiligen Fourier-Transformierten. Dann gilt der *Satz von Parseval* (oder *Parseval–Plancherel*^(at))

$$\int_{\mathbb{R}^n} f_1(\mathbf{x})^* f_2(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}_1(\mathbf{k})^* \tilde{f}_2(\mathbf{k}) \frac{d^n \mathbf{k}}{(2\pi)^n}. \quad (\text{A.12})$$

Daraus folgt insbesondere im Fall $f_2 = f_1 \equiv f$

$$\int_{\mathbb{R}^n} |f(\mathbf{x})|^2 d^n \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^n} |\tilde{f}(\mathbf{k})|^2 \frac{d^n \mathbf{k}}{(2\pi)^n}. \quad (\text{A.13})$$

Dies besagt, dass die Fourier-Transformation eine Isometrie — bis auf den Faktor $1/(2\pi)^n$ — zwischen Funktionenräumen ist.

Bemerkung: In der Mathematiker-Konvention fällt der Faktor $1/(2\pi)^n$ weg von diesen Gleichungen.

Beweis der Gleichung (A.12):

Unter Einführung der Fourier-Darstellungen (A.5) von $f_1(\mathbf{x})$ und $f_2(\mathbf{x})$ gilt

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^n} f_1(\mathbf{x})^* f_2(\mathbf{x}) d^n \mathbf{x} &= \int_{\mathbb{R}^n} \left[\int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}_1(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \frac{d^n \mathbf{k}}{(2\pi)^n} \right]^* \left[\int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}_2(\mathbf{k}') e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}} \frac{d^n \mathbf{k}'}{(2\pi)^n} \right] d^n \mathbf{x} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}_1(\mathbf{k})^* \left(\int_{\mathbb{R}^n} \tilde{f}_2(\mathbf{k}') \left[\int_{\mathbb{R}^n} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} d^n \mathbf{x} \right] \frac{d^n \mathbf{k}'}{(2\pi)^n} \right) \frac{d^n \mathbf{k}}{(2\pi)^n}. \end{aligned}$$

Das Integral über \mathbf{x} ergibt $(2\pi)^n \delta^{(n)}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, so dass das Integral über \mathbf{k}' trivial wird: am Ende bleibt genau Gl. (A.12) übrig. \square

A.3.3 Unschärferelation

Seien f und \tilde{f} ein Paar von Fourier-transformierten Funktionen, der Einfachheit halber auf \mathbb{R} . Je breiter der Bereich ist, wo $f(x)$ signifikante Werte annimmt, desto schmaler ist das Gebiet, wo $\tilde{f}(k)$ „lokalisiert“ ist, und umgekehrt. Diese Reziprozität der Breiten der Funktionen im Orts- und im Fourier-Raum kann anhand einer Ungleichung genauer ausgedrückt werden.

Sei f eine quadratintegrale komplexwertige Funktion auf \mathbb{R} . Auf Kosten einer Reskalierung kann man

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = 1 \quad (\text{A.14})$$

wählen. Dann lässt sich $|f(x)|^2$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte einer kontinuierlichen Zufallsvariablen auf \mathbb{R} interpretieren.

Anhand dieser Wahrscheinlichkeitsdichte definiert man die Erwartungswerte von x

$$\langle x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x |f(x)|^2 dx \quad (\text{A.15a})$$

und von x^2

$$\langle x^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |f(x)|^2 dx, \quad (\text{A.15b})$$

sowie die Varianz von x

$$(\Delta x)^2 \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (\text{A.15c})$$

wobei angenommen wird, dass die Integrale konvergieren.

^(at)M. PLANCHEREL, 1885–1967

Dank dem Satz von Parseval führt die Normierungsbedingung (A.14) zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = 1 \quad (\text{A.16})$$

für die Fourier-Transformierte \tilde{f} : wiederum kann $|\tilde{f}(k)|^2/2\pi$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte einer kontinuierlichen Zufallsvariablen auf \mathbb{R} interpretiert werden, womit man

$$\langle k \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} k |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi}, \quad \langle k^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} k^2 |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi}, \quad (\text{A.17a})$$

und noch

$$(\Delta k)^2 \equiv \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 \quad (\text{A.17b})$$

definieren kann.

Mit den Definition (A.15), (A.17) der Varianzen $(\Delta x)^2$, $(\Delta k)^2$ gilt für die positiven Standardabweichungen Δx und Δk die Ungleichung („Unschärferelation“)

$$(\Delta x)(\Delta k) \geq \frac{1}{2}. \quad (\text{A.18})$$

Beweis: Auf Kosten von Variablenänderungen $x \rightarrow x - \langle x \rangle$, $k \rightarrow k - \langle k \rangle$ kann man annehmen, dass $f(x)$ und $\tilde{f}(k)$ zentriert sind, d.h. $\langle x \rangle = 0$, $\langle k \rangle = 0$ und daher $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle$, $(\Delta k)^2 = \langle k^2 \rangle$.

Man prüft einfach nach, dass solche Substitutionen die Betragsquadrate $|f(x)|^2$ und $|\tilde{f}(k)|^2$ unverändert lassen.

Betrachte man dann das Integral

$$\mathcal{I}(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |k\tilde{f}(k) + \xi\tilde{f}'(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} \quad \text{mit } \xi \in \mathbb{R}. \quad (\text{A.19})$$

Das Ausmultiplizieren des Betragsquadrats ergibt

$$\mathcal{I}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} k^2 |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} + \xi \int_{-\infty}^{\infty} k [\tilde{f}(k)^* \tilde{f}'(k) + \tilde{f}'(k)^* \tilde{f}(k)] \frac{dk}{2\pi} + \xi^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}'(k)|^2 \frac{dk}{2\pi}. \quad (\text{A.20})$$

Dabei ist der erste Term auf der rechten Seite genau $(\Delta k)^2$. Mithilfe einer partielle Integration lautet das Integral des zweiten Terms

$$\int_{-\infty}^{\infty} k [\tilde{f}(k)^* \tilde{f}'(k) + \tilde{f}'(k)^* \tilde{f}(k)] \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} k \frac{d|\tilde{f}(k)|^2}{dk} \frac{dk}{2\pi} = - \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = -1,$$

wobei der hier nicht-geschriebene integrierte Term $[k\tilde{f}(k)]_{-\infty}^{\infty}$ Null sein muss, damit $\langle k \rangle$ definiert ist. Schließlich ist $\tilde{f}'(k)$ im Integranden des dritten Terms die Fourier-Transformierte von $-ixf(x)$, vgl. Gl. (A.9b). Unter Nutzung des Satzes von Parseval (A.12) gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}'(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} |-ixf(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |f(x)|^2 dx = (\Delta x)^2.$$

Insgesamt wird Gl. (A.20) zu

$$\mathcal{I}(\xi) = (\Delta k)^2 - \xi + \xi^2 (\Delta x)^2. \quad (\text{A.21})$$

Da $\mathcal{I}(\xi)$ aus der Definition (A.19) offensichtlich positiv für alle ξ ist, soll die Diskriminante dieses quadratischen Polynoms in ξ negativ sein, d.h.

$$1 - 4(\Delta k)^2 (\Delta x)^2 \leq 0,$$

entsprechend der Ungleichung (A.18). □

Bemerkung: Man kann noch zeigen, dass die Gleichheit nur im Fall von Gaußschen Funktionen gilt.

A.4 Einige oft auftretende Fourier-Transformations-Paare auf \mathbb{R}

Hiernach bezeichnen f , g und \tilde{f} , \tilde{g} Funktionen und deren jeweiligen Fourier-Transformierten.

- Ortsverschiebung ($x_0 \in \mathbb{R}$):
$$f(x) = g(x + x_0) \iff \tilde{f}(k) = e^{ikx_0} \tilde{g}(k) \quad (\text{A.22})$$

- Ortsskalierung ($a \in \mathbb{R}^*$):
$$f(x) = g(ax) \iff \tilde{f}(k) = \frac{1}{a} \tilde{g}\left(\frac{k}{a}\right) \quad (\text{A.23})$$

- Konstante Funktion ($a \in \mathbb{R}$):
$$f(x) = a \iff \tilde{f}(k) = 2\pi a \delta(k) \quad (\text{A.24})$$

- Dirac-Distribution:
$$f(x) = \delta(x) \iff \tilde{f}(k) = 1 \quad (\text{A.25})$$

- Gaußsche Funktion ($\sigma \in \mathbb{R}^*$):
$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2} \iff \tilde{f}(k) = e^{-\sigma^2 k^2/2} \quad (\text{A.26})$$

- Lorentz-Verteilung ($a \in \mathbb{R}_+^*$):
$$f(x) = \frac{a}{\pi x^2 + a^2} \iff \tilde{f}(k) = e^{-a|k|}. \quad (\text{A.27})$$

Bemerkungen:

* Mit den hier angegebenen Vorfaktoren sind die Gaußsche Funktion $f(x)$ der Gl. (A.26) und die Lorentz-Verteilung der Gl. (A.27) auf 1 normiert.

* Für die Gaußsche Funktion $f(x)$ der Gl (A.26) gelten

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \frac{\sigma^2}{2},$$

woraus $\Delta x = \sigma/\sqrt{2}$ folgt.⁽⁵³⁾ Wiederum führen

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} k^2 |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sigma^2},$$

wobei die erste Gleichung den Satz von Parseval (A.13) ausdrückt, zu $\Delta k = 1/\sigma\sqrt{2}$.⁽⁵³⁾ Insgesamt gilt somit $(\Delta x)(\Delta k) = \frac{1}{2}$, unabhängig vom Wert von σ , entsprechend dem Gleichheitsfall der Unschärferelation (A.18)

* Für die Lorentz-Verteilung $f(x)$ der Gl (A.27) gelten

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi a} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 |f(x)|^2 dx = \frac{a}{2\pi},$$

was $\Delta x = a$ ergibt.⁽⁵³⁾ Wiederum findet man

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = \frac{1}{2\pi a} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} k^2 |\tilde{f}(k)|^2 \frac{dk}{2\pi} = \frac{1}{8\pi a^3},$$

d.h.⁽⁵³⁾ $\Delta k = 1/a$ und daher $(\Delta x)(\Delta k) = 1$, unabhängig von a und in Übereinstimmung mit der Unschärferelation (A.18)

* Weitere Fourier-Transformations-Paare können z.B. in Ref. [26] gefunden werden.

⁽⁵³⁾ Da die Funktionen $f(x)$ und $\tilde{f}(k)$ gerade sind, gilt das auch für deren jeweiligen Betragsquadrate, woraus $\langle x \rangle = 0$ und $\langle k \rangle = 0$ folgen.

ANHANG B

Einige spezielle Funktionen und orthogonale Polynome

B.1 Orthogonale Polynome

In diesem Anhang werden einige allgemeine Ergebnisse über sogenannte orthogonale Polynome dargelegt.

B.1.1 Definition

Seien $a < b \in \mathbb{R} \cup \{-\infty, \infty\}$ und w eine stetige reelle Funktion auf dem Intervall $]a, b[$ mit $w(x) > 0$ für alle $x \in]a, b[$. Sei dazu angenommen, dass das Integral

$$\int_a^b x^n w(x) dx$$

für alle natürliche Zahlen $n \in \mathbb{N}$ definiert ist. Sei schließlich \mathcal{V}_w die Menge — die offensichtlich ein komplexer Vektorraum ist — der stetigen komplexwertigen Funktionen f auf $]a, b[$, für die das Integral

$$\int_a^b |f(x)|^2 w(x) dx \tag{B.1}$$

definiert ist.

Dann ist die durch

$$\Phi_w(f, g) \equiv \int_a^b f(x)^* g(x) w(x) dx \equiv \langle f, g \rangle_w \tag{B.2}$$

definierte Funktion von $\mathcal{V}_w \times \mathcal{V}_w$ nach \mathbb{C} ein hermitesches Skalarprodukt auf \mathcal{V}_w .

Die Anwendung des Gram–Schmidt-Orthogonalisierungsverfahrens auf die sukzessiven Monomen $\{1, x, x^2, \dots, x^n\}$ liefert eine Reihenfolge von Polynomen $\{Q_n(x)\}$, die konstruktionsgemäß paarweise orthogonal für das Skalarprodukt $\langle \cdot, \cdot \rangle_w$ sind:

$$\langle Q_n, Q_m \rangle_w = \int_a^b Q_n(x)^* Q_m(x) w(x) dx \propto \delta_{mn}. \tag{B.3}$$

Dabei ist Q_n vom Grad n und der Koeffizient des Terms in x^n in $Q_n(x)$ ist positiv.

Beispiele: klassische orthogonale Polynome

Je nach den Grenzen des Intervalls $]a, b[$ und der Gewichtsfunktion w ergeben sich unterschiedliche Familien von orthogonalen Polynomen:

- für $a = -1, b = 1$ und $w(x) = 1$: Legendre-Polynome P_n (Abschn. B.3.2);
- für $a = -\infty, b = \infty$ und $w(x) = e^{-x^2}$: Hermite'schen Polynome H_n (Abschn. B.2);
- für $a = 0, b = \infty$ und $w(x) = e^{-x}$: Laguerre Polynome L_n (Abschn. B.4.1);
- für $a = 0, b = \infty$ und $w(x) = x^k e^{-x}$: zugeordnete Laguerre Polynome L_n^k (Abschn. B.4.2);

B.1.2 Eigenschaften

Unabhängig von der Gewichtsfunktion w , die das Skalarprodukt definiert, besitzen die orthogonalen Polynome gewisse Eigenschaften.

B.1.2a Rekursionsformel

Für jede Familie $\{Q_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ von orthogonalen Polynomen gilt eine Rekursionsformel der Form

$$xQ_n(x) = \alpha_n Q_{n+1}(x) + \beta_n Q_n(x) + \gamma_n Q_{n-1}(x) \quad \forall n \in \mathbb{N}, \forall x, \quad (\text{B.4a})$$

wobei die Folgen (α_n) , (β_n) , (γ_n) von der Gewichtsfunktion abhängen. Dabei ist $\alpha_n > 0$ für alle $n \in \mathbb{N}$. Dazu gilt

$$\gamma_n = \alpha_{n-1} \frac{\langle Q_n, Q_n \rangle_w}{\langle Q_{n-1}, Q_{n-1} \rangle_w} \quad \text{für } n \in \mathbb{N} \quad (\text{B.4b})$$

mit der Konvention $\alpha_{-1} = 0$.

Diese Rekursionsformel ist eigentlich die Zerlegung der Polynomfunktion $x \mapsto xQ_n(x)$ auf der Orthogonalbasis der $\{Q_n\}$.

B.1.2b Rodrigues-Formel

Die orthogonalen Polynome bezüglich eines bestimmten Skalarprodukts lassen sich oft in kompakter Form mithilfe der Ableitungen einer Funktion ausdrücken.

Genauer zeigt man, dass wenn die logarithmische Ableitung w'/w der Gewichtsfunktion der Form

$$\frac{w'(x)}{w(x)} = \frac{\alpha x + \beta}{(x-a)(x-b)} \quad \forall x \in]a, b[$$

ist, dann sind die durch

$$\tilde{Q}_n(x) \equiv \frac{1}{w(x)} \frac{d^n}{dx^n} [(x-a)^n (x-b)^n w(x)]$$

definierten Polynome \tilde{Q}_n orthogonal bezüglich $\langle \cdot, \cdot \rangle_w$.

Bemerkung: Falls $a = -\infty$ oder $b = +\infty$ sind die zwei obigen Formeln sinnlos! Wie wir unten sehen werden, fällt dann der Term $(x-a)^n$ bzw. $(x-b)^n$ weg von der entsprechenden Formel.

B.1.2c Differentialgleichung

Das n -te Polynom Q_n ist Lösung einer homogenen linearen gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Form die gleiche für alle Polynome einer Familie sind.

Genauer existieren ein (maximal⁽⁵⁴⁾) quadratisches Polynom \mathcal{Q} , ein lineares Polynom \mathcal{L} und ein Parameter λ_n derart, dass Q_n Lösung der Differentialgleichung

$$\mathcal{Q}(x)y''(x) + \mathcal{L}(x)y'(x) + \lambda_n y(x) = 0 \quad \forall x \in]a, b[\quad (\text{B.5})$$

ist, wobei \mathcal{Q} , \mathcal{L} und die „gültigen“ λ_n — d.h. die Werte, die zu einer polynomialen Lösung der Differentialgleichung führen — von der Gewichtsfunktion w abhängen.

B.1.2d Nullstellen

Das Polynom Q_n hat genau n Nullstellen, die alle einfach sind und im Intervall $]a, b[$ liegen. Die Nullstellen von Q_n liegen strikt zwischen den Nullstellen von Q_{n+1} .

⁽⁵⁴⁾Bei (zugeordneten) Laguerre-Polynomen ist \mathcal{Q} nur linear, vgl. Gl. (B.42) und (B.48), bei Hermiteischen Polynomen sogar nur konstant, vgl. Gl. (B.6).

B.2 Hermitesche Polynome

B.2.1 Definition

Die *Hermiteschen Polynome* $H_n(x)$ mit $n \in \mathbb{N}$ sind Lösungen für $x \in \mathbb{R}$ der gewöhnlichen Differentialgleichung (*Hermite-Differentialgleichung*)

$$y''(x) - 2xy'(x) + 2ny(x) = 0 \quad (\text{B.6})$$

mit der zusätzlichen Bedingung, dass das Produkt $y(x)e^{-x^2/2}$ quadratintegabel sein muss.

Für diese Lösungen gilt die Rodrigues^(au)-Formel

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x^2}) \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.7})$$

Mithilfe dieser Formel kann man die ersten Hermiteschen Polynome berechnen:

$$H_0(x) = 1 \quad , \quad H_1(x) = 2x \quad , \quad H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad , \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x \quad , \quad \dots \quad (\text{B.8})$$

Allgemeiner findet man rekursiv, dass H_n ein Polynom vom Grad n ist, wobei der Koeffizient von x^n („Leitkoeffizient“) 2^n beträgt.

B.2.2 Einige Eigenschaften der Hermiteschen Polynome

Ausgehend von H_0 und H_1 kann man anhand der Rekursionsformel⁽⁵⁵⁾

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \quad \text{für } n \geq 1 \quad (\text{B.9})$$

die sukzessiven Hermiteschen Polynome zu berechnen.

Diese Polynome genügen der *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(x)H_n(x)e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn} \quad \forall m, n \in \mathbb{N}, \quad (\text{B.10a})$$

wobei sich die Orthogonalität auf das hermitesche(!) Skalarprodukt

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)^* f(x) e^{-x^2} dx \quad (\text{B.10b})$$

bezieht. Deshalb bilden die Familie von orthogonalen Polynomen.

Genauer bilden die Hermiteschen Polynome eine Orthogonalbasis der Funktionen f auf \mathbb{R} , deren Produkt mit $e^{-x^2/2}$ quadratintegabel ist, d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 e^{-x^2} dx < \infty.$$

Insbesondere ist die Familie $\{H_n(x)\}$ vollständig.

Aus der Rodrigues-Formel (B.7) folgen sofort die Parität der Hermiteschen Polynome:

$$H_n(-x) = (-1)^n H_n(x), \quad (\text{B.11})$$

und die Beziehung⁽⁵⁶⁾

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x). \quad (\text{B.12})$$

⁽⁵⁵⁾Diese Formel lautet äquivalent $xH_n(x) = \frac{1}{2}H_{n+1}(x) + nH_{n-1}(x)$, d.h. ist der Form (B.4a) mit $\alpha_n = \frac{1}{2}$, $\beta_n = 0$ und $\gamma_n = n = \frac{1}{2}(2n)$, wobei $2n$ laut Gl. (B.10a) das Verhältnis der quadrierten Norme von H_n und H_{n-1} ist.

⁽⁵⁶⁾Dies entspricht bis auf einen Faktor 2, der sich in der Normierung der Polynome absorbieren lässt, der Definition einer Appell^(av)Folge von Polynomen.

^(au)O. RODRIGUES, 1795–1851 ^(av)P. APPELL, 1855–1930

B.3 Kugelflächenfunktionen und Legendre-Polynome

B.3.1 Kugelflächenfunktionen

B.3.1 a Definition

Sei \mathbb{S}^2 die Einheitskugelfläche von \mathbb{R}^3 , deren Punkte sich durch den Polarwinkel $\theta \in [0, \pi]$ und den Azimutwinkel $\varphi \in [0, 2\pi]$ kennzeichnen lassen.

Die (skalaren) *Kugelflächenfunktionen* $Y_{\ell,m}$, wobei $\ell \in \mathbb{N}$ eine beliebige natürliche Zahl ist und $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell\}$ ganzzahlig ist, sind komplexwertige Funktionen auf \mathbb{S}^2 , die gleichzeitig Eigenfunktionen zu den Differentialoperatoren

$$\frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad \text{und} \quad -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{B.13})$$

mit den jeweiligen Eigenwerten $\ell(\ell+1)$ und m sind:

$$\frac{-1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.14a})$$

und

$$-i \frac{\partial Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi} = m Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (\text{B.14b})$$

Solche Eigenfunktionen sind nur bis auf eine multiplikative komplexe Konstante definiert. Um die letztere festzulegen, werden zusätzliche Anforderungen an $Y_{\ell,m}$ gestellt:

- Die Kugelflächenfunktionen sind auf 1 normiert:

$$\int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)^* Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) d\varphi \right] \sin \theta d\theta = \int_{\mathbb{S}^2} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)^* Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) d^2\Omega = 1 \quad (\text{B.15})$$

wobei $d^2\Omega$ das Raumwinkelelement bezeichnet.⁽⁵⁷⁾

- Die relativen Phasen von Kugelflächenfunktionen mit dem gleichen Wert von ℓ sind so, dass die Beziehung

$$e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} Y_{\ell,m-1}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.16})$$

gilt.

- $Y_{\ell,0}(0,0)$ ist reell und positiv.

Die beiden letzten Anforderung entsprechen der Condon–Shortley-Phasenkonvention.

Diese Eigenschaften werden durch die folgenden Funktionen erfüllt: für $\ell = 0$

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; \quad (\text{B.17a})$$

für $\ell = 1$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\text{B.17b})$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}; \quad (\text{B.17c})$$

⁽⁵⁷⁾Anstatt $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ findet man auch die Schreibweise $Y_{\ell,m}(\Omega)$.

für $\ell = 2$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{B.17d})$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{B.17e})$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}; \quad (\text{B.17f})$$

usw. Allgemeiner gilt

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_{\ell,m}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{B.18})$$

wobei die Funktionen $P_{\ell,m}$ im Abschn. B.3.2 unten definiert und weiter diskutiert werden.

B.3.1 b Einige Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen

Jetzt werden ein paar wichtige Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen $\{Y_{\ell,m}\}$ ohne Beweis aufgelistet.

Kugelflächenfunktionen als orthonormierte Hilbert-Basis von $L^2(\mathbb{S}^2)$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}$ sind nicht nur auf 1 normiert, sie sind auch orthogonal zu einander:

$$\int_{\mathbb{S}^2} Y_{\ell',m'}(\theta, \varphi)^* Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) d^2\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (\text{B.19})$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden einen vollständigen Satz von quadratintegrablen Funktionen auf \mathbb{S}^2 :

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta', \varphi')^* Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \frac{\delta(\theta' - \theta) \delta(\varphi' - \varphi)}{\sin \theta} = \delta^{(2)}(\Omega' - \Omega). \quad (\text{B.20})$$

Aus den beiden letzteren Eigenschaften folgt, dass sich jede quadratintegrablen Funktion f auf \mathbb{S}^2 als Summe

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell,m} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.21a})$$

von Kugelflächenfunktionen schreiben lässt, wobei die Koeffizienten $a_{\ell,m}$ eindeutig durch

$$a_{\ell,m} = \int_{\mathbb{S}^2} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)^* f(\theta, \varphi) d^2\Omega \quad (\text{B.21b})$$

gegeben sind.

Parität

Unter der gleichzeitigen Transformation $(\theta, \varphi) \rightarrow (\pi - \theta, \varphi + \pi)$, entsprechend dem Winkelanteil der Raumspiegelung $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$, hat die Kugelflächenfunktion $Y_{\ell,m}$ die Parität $(-1)^\ell$:

$$Y_{\ell,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (\text{B.22})$$

Rekursionsrelation

Kugelflächenfunktion mit unterschiedlichen Werten von ℓ genügen der Beziehung

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \cos \theta = \sqrt{\frac{(\ell+1+m)(\ell+1-m)}{(2\ell+3)(2\ell+1)}} Y_{\ell+1,m}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}} Y_{\ell-1,m}(\theta, \varphi). \quad (\text{B.23})$$

Die Gleichung gilt auch im Fall $m = \pm\ell$: dann ist der Term unter der Wurzel im zweiten Summanden automatisch Null, so dass die Frage der Bedeutung von $Y_{\ell-1,\pm\ell}$ keine Rolle spielt.

B.3.2 Legendre-Polynome

B.3.2a Legendre-Polynome

Die Legendre^(aw)-Polynome $P_n(x)$ mit $n \in \mathbb{N}$ sind Lösungen für $x \in [-1, 1]$ der gewöhnlichen Differentialgleichung (Legendre-Differentialgleichung)

$$(1 - x^2)y''(x) - 2xy'(x) + n(n + 1)y(x) = 0 \quad (\text{B.24})$$

mit der zusätzlichen (Normierungs-)Bedingung $y(1) = 1$.

Bei gegebener $n \in \mathbb{R}$ hat diese Differentialgleichung zwei linear unabhängige Lösungen, die im Allgemeinen singular in $x = -1$ oder $x = 1$ sind. Nur im Fall $n \in \mathbb{N}$ gibt es eine einzige Lösung P_n mit $P_n(1) = 1$, die auch in $x = -1$ regulär ist.

Für diese Lösungen gilt die Rodrigues-Formel

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(1 - x^2)^n] \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.25})$$

Mithilfe dieser Formel kann man die ersten Legendre-Polynome berechnen:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{3x^2 - 1}{2} \\ P_3(x) &= \frac{5x^3 - 3x}{2} \\ P_4(x) &= \frac{35x^4 - 30x^2 + 3}{8} \dots \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Allgemeiner findet man rekursiv, dass P_n ein Polynom vom Grad n ist, das im Intervall $] - 1, 1[$ genau n Nullstellen hat.

Weitere nützliche Eigenschaften der Legendre-Polynome sind die Rekursionsformel⁽⁵⁸⁾

$$(n + 1)P_{n+1}(x) = (2n + 1)xP_n(x) - nP_{n-1}(x) \quad \text{für } n \in \mathbb{N} \quad (\text{B.27})$$

und die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-1}^1 P_m(x)P_n(x) dx = \frac{2\delta_{mn}}{2n + 1}. \quad (\text{B.28})$$

Hier bezieht sich die Orthogonalität auf das herkömmliche Skalarprodukt von (reellen) quadratintegrablen Funktionen auf dem Intervall $[-1, 1]$.

Aus der Rodrigues-Formel (B.25) folgt sofort die Parität der Legendre-Polynome:

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x). \quad (\text{B.29})$$

⁽⁵⁸⁾Diese Formel lässt sich auch in der Form

$$xP_n(x) = \frac{n + 1}{2n + 1} P_{n+1}(x) + \frac{n}{2n + 1} P_{n-1}(x),$$

ähnlich der Gl. (B.4a) mit $\alpha_n = (n + 1)/(2n + 1)$, $\beta_n = 0$ und $\gamma_n = n/(2n + 1) = \alpha_{n-1} \|P_n\|_{L^2}^2 / \|P_{n-1}\|_{L^2}^2$ schreiben, wobei in der letzteren Gleichung die aus Gl. (B.28) folgenden quadrierten $L^2([-1, 1])$ -Normen der Legendre-Polynome benutzt wurden.

^(aw)A.-M. LEGENDRE, 1752–1833

In den physikalischen Anwendungen werden die Legendre-Polynome meistens mit dem Argument $x = \cos \theta$ benutzt, wobei $\theta \in [0, \pi]$ einen Winkel — meistens den Polarwinkel des Kugelkoordinatensystems — bezeichnet. Ausgedrückt durch θ wird die Legendre-Differentialgleichung (B.24) zu

$$y''(\theta) + \cot \theta y'(\theta) + n(n+1)y(\theta) = 0. \quad (\text{B.30})$$

Dann lautet die Rodrigues-Formel

$$P_n(\cos \theta) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{d(\cos \theta)^n} [(\sin \theta)^{2n}] \quad (\text{B.31})$$

Schließlich wird die Orthogonalitätsrelation (B.28) zu

$$\int_0^\pi P_m(\cos \theta) P_n(\cos \theta) \sin \theta \, d\theta = \frac{2\delta_{mn}}{2n+1}. \quad (\text{B.32})$$

B.3.2 b Zugeordnete Legendre-Polynome

Die sogenannten *zugeordneten Legendre-Polynome* $P_{\ell,m}(x)$, die eigentlich nicht immer Polynome sind, sind Lösungen für $x \in [-1, 1]$ der *verallgemeinerten Legendre-Differentialgleichung*

$$(1-x^2)y''(x) - 2xy'(x) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] y(x) = 0. \quad (\text{B.33})$$

Genauer ist $P_{\ell,m}$ eine nicht-singuläre Lösung dieser Differentialgleichung, die nur für $\ell \in \mathbb{N}$ und $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, 0, 1, \dots, \ell\}$ existiert.

Offensichtlich ergibt sich für $m = 0$ und beliebige $\ell \in \mathbb{N}$ das Legendre-Polynom P_ℓ :

$$P_{\ell,0}(x) = P_\ell(x) \quad \forall \ell \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.34})$$

Für $m \geq 0$ kann $P_{\ell,m}$ durch sukzessive Ableitungen von P_ℓ abgeleitet werden:⁽⁵⁹⁾

$$P_{\ell,m}(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x) \quad \text{für } \ell \in \mathbb{N}, m \in \{0, 1, \dots, \ell\}. \quad (\text{B.35a})$$

Unter Nutzung der Rodrigues-Formel (B.25) für das Legendre-Polynom P_ℓ ergibt sich

$$P_{\ell,m}(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} [(1-x^2)^\ell] \quad \text{für } \ell \in \mathbb{N}, m \in \{0, 1, \dots, \ell\}. \quad (\text{B.35b})$$

Für $m < 0$ wird $P_{\ell,m}$ durch die Beziehung

$$P_{\ell,m}(x) = (-1)^m \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} P_{\ell,-m}(x) \quad (\text{B.36})$$

definiert.

Die ersten zugeordneten mit $\ell \leq 2$ und $m \neq 0$ lauten

$$P_{1,1}(x) = \sqrt{1-x^2} = -2P_{1,-1}(x) \quad (\text{B.37a})$$

$$P_{2,1}(x) = 3x\sqrt{1-x^2} = -6P_{2,-1}(x), \quad P_{2,2}(x) = 3(1-x^2) = 24P_{2,-2}(x). \quad (\text{B.37b})$$

Dazu findet man noch

$$P_{\ell,\ell}(x) = (2\ell-1)!!(1-x^2)^{\ell/2}, \quad (\text{B.37c})$$

wobei die Doppelfakultät $(2\ell-1)!!$ das Produkt aller ungeraden Zahlen kleiner gleich $2\ell-1$ ist:

$$(2\ell-1)!! = (2\ell-1)(2\ell-3)\cdots 3 \cdot 1 = \frac{(2\ell)!}{2^\ell \ell!}.$$

⁽⁵⁹⁾Genauer definieren diese Formeln $P_{\ell,m}$, weil die Differentialgleichung invariant unter der Substitution $m \rightarrow -m$ ist, und somit den Unterschied zwischen positiven und negativen Werten von m nicht erlaubt.

Allgemeiner wird $P_{\ell,m}$ mit gerader m ein Polynom vom Grad ℓ sein, während $P_{\ell,m}(x)$ im Fall einer ungeraden m das Produkt aus $\sqrt{1-x^2}$ mit einer Polynomfunktion vom Grad $\ell-1$ ist.

Die zugeordneten Legendre-Polynome erfüllen verschiedene Orthogonalitätsrelationen, für Funktionen mit gleicher ℓ oder mit gleicher m . Die letztere lautet

$$\int_{-1}^1 P_{\ell,m}(x) P_{\ell',m}(x) dx = \frac{2\delta_{\ell\ell'}}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}, \quad (\text{B.38})$$

entsprechend einer Verallgemeinerung der Beziehung (B.28) für Legendre-Polynome.

Wenn man die Substitution $x = \cos \theta$ macht, wird die verallgemeinerte Legendre-Differentialgleichung zu

$$y''(\theta) + \cot \theta y'(\theta) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] y(\theta) = 0. \quad (\text{B.39})$$

Dann lauten die zugeordneten Legendre-Polynome mit nicht-negativer m

$$P_{\ell,m}(\cos \theta) = (\sin \theta)^m \frac{d^m}{d(\cos \theta)^m} P_{\ell}(\cos \theta) \quad \text{für } \ell \in \mathbb{N}, m \in \{0, 1, \dots, \ell\}, \quad (\text{B.40})$$

woraus sich die Funktion mit negativer m mithilfe der Beziehung (B.36) ableiten lassen.

Schließlich lautet die Orthogonalitätsrelation bei fester m

$$\int_0^\pi P_{\ell,m}(\cos \theta) P_{\ell',m}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\delta_{\ell\ell'}}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!}. \quad (\text{B.41})$$

B.4 Laguerre-Polynome

B.4.1 Laguerre-Polynome

Die *Laguerre-Polynome* $L_n(x)$ mit $n \in \mathbb{N}$ sind die regulären Lösungen für $x \in \mathbb{R}^+$ der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$xy''(x) + (1-x)y'(x) + ny(x) = 0 \quad (\text{B.42})$$

mit der zusätzlichen Bedingung, dass das Integral von $e^{-x} [L_n(x)]^2$ über \mathbb{R}^+ gleich 1 ist.

Für diese Lösungen gilt die Rodrigues-Formel

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.43})$$

Anhand dieser Formel kann man die ersten Laguerre-Polynome berechnen:

$$L_0(x) = 1, \quad L_1(x) = -x + 1, \quad L_2(x) = \frac{x^2}{2} - 2x + 1, \quad L_3(x) = -\frac{x^3}{6} + \frac{3x^2}{2} - 3x + 1. \quad (\text{B.44})$$

Allgemeiner ist L_n ein Polynom vom Grad n ist, dessen Leitkoeffizient $(-1)^n/n!$ beträgt.

Die Laguerre-Polynome können auch ausgehend von L_0 mit Hilfe der Rekursionsformel⁽⁶⁰⁾

$$(n+1)L_{n+1}(x) = (2n+1-x)L_n(x) - nL_{n-1}(x) \quad \text{für } n \geq 1 \quad (\text{B.45})$$

berechnet werden.

Diese Polynome genügen der *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_0^\infty L_m(x) L_n(x) e^{-x} dx = \delta_{mn} \quad \forall m, n \in \mathbb{N}, \quad (\text{B.46a})$$

⁽⁶⁰⁾Diese Formel lautet äquivalent $xL_n(x) = -(n+1)L_{n+1}(x) + (2n+1)L_n(x) - nL_{n-1}(x)$, d.h. ist der Form (B.4a) mit $\alpha_n = -(n+1)$, $\beta_n = 2n+1$ und $\gamma_n = -n = \alpha_{n-1}$.

wobei sich die Orthogonalität auf das hermitesche Skalarprodukt

$$\int_0^{\infty} g(x)^* f(x) e^{-x} dx \quad (\text{B.46b})$$

bezieht.

Schließlich folgert man aus der Rodrigues-Formel (B.7) die Beziehung

$$xL'_n(x) = nL_n(x) - nL_{n-1}(x). \quad (\text{B.47})$$

B.4.2 Zugeordnete Laguerre-Polynome

Die *zugeordneten* oder *verallgemeinerten Laguerre-Polynome* $L_n^\alpha(x)$ mit $n \in \mathbb{N}$ und $\alpha > -1$ sind die regulären Lösungen für $x \in \mathbb{R}^+$ der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$xy''(x) + (\alpha + 1 - x)y'(x) + ny(x) = 0 \quad (\text{B.48})$$

mit der zusätzlichen Bedingung, dass der Leitkoeffizient von L_n^α immer $(-1)^n/n!$ ist. Offensichtlich ist L_n^α im Fall α gleich dem Laguerre-Polynome L_n .

Für diese Lösungen gilt die Rodrigues-Formel

$$L_n(x) = \frac{x^{-\alpha} e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^{\alpha+n} e^{-x}) \quad \forall n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.49})$$

Anhand dieser Formel kann man die ersten verallgemeinerten Laguerre-Polynome berechnen:

$$L_0^\alpha(x) = 1, \quad L_1^\alpha(x) = -x + \alpha + 1, \quad L_2^\alpha(x) = \frac{x^2}{2} - (\alpha + 2)x + \frac{(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{2} \quad (\text{B.50a})$$

$$L_3^\alpha(x) = -\frac{x^3}{6} + \frac{(\alpha + 3)x^2}{2} - \frac{(\alpha + 2)(\alpha + 3)x}{2} + \frac{(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)}{6}, \dots \quad (\text{B.50b})$$

Allgemeiner ist L_n^α ein Polynom vom Grad n ist.

Die zugeordneten Laguerre-Polynome genügen der Rekursionsformel

$$(n + 1)L_{n+1}^\alpha(x) = (2n + 1 + \alpha - x)L_n^\alpha(x) - (n + \alpha)L_{n-1}^\alpha(x) \quad \text{für } n \geq 1 \quad (\text{B.51})$$

und der *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_0^{\infty} L_m^\alpha(x) L_n^\alpha(x) e^{-x} x^\alpha dx = \frac{\Gamma(\alpha + n + 1)}{n!} \delta_{mn} \quad \forall m, n \in \mathbb{N}, \quad (\text{B.52a})$$

für das hermitesche Skalarprodukt

$$\int_0^{\infty} g(x)^* f(x) e^{-x} x^\alpha dx. \quad (\text{B.52b})$$

Die Ableitung eines verallgemeinerten Laguerre-Polynoms ergibt bis auf einen trivialen Vorfaktor ein anderes verallgemeinertes Laguerre-Polynom:

$$\frac{d^k L_n^\alpha(x)}{dx^k} = (-1)^k L_{n-k}^{\alpha+k}(x). \quad (\text{B.53})$$

Schließlich können die Hermiteschen Polynome durch verallgemeinerte Laguerre-Polynome mit $\alpha = \pm \frac{1}{2}$ ausgedrückt werden:

$$H_{2n}(x) = (-1)^n 2^{2n} n! L_n^{-1/2}(x^2) \quad \text{für } x \in \mathbb{R}^+, \quad (\text{B.54a})$$

$$H_{2n+1}(x) = (-1)^n 2^{2n+1} n! x L_n^{1/2}(x^2) \quad \text{für } x \in \mathbb{R}^+. \quad (\text{B.54b})$$

B.5 Gamma-Funktion

Eine oft auftretende spezielle Funktion ist die Γ -Funktion, die man durch

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^* \quad (\text{B.55})$$

definieren kann.⁽⁶¹⁾ Diese Funktion ist unendlich oft differenzierbar mit

$$\Gamma^{(s)}(x) = \int_0^{\infty} (\ln t)^s t^{x-1} e^{-t} dt \quad \forall s \in \mathbb{N}, \forall x \in \mathbb{R}_+^*. \quad (\text{B.56})$$

Eine partielle Integration des Integrals auf der rechten Seite der Definition (B.55) liefert die charakteristische Eigenschaft

$$x\Gamma(x) = \Gamma(x+1) \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^*. \quad (\text{B.57})$$

Eigentlich kann man die Γ -Funktion anhand der Funktionalgleichung (B.57) definieren: Γ ist die einzige stetige Funktion $f: \mathbb{R}_+^* \rightarrow \mathbb{R}_+^*$ mit $f(1) = 1$, die diese Gleichung erfüllt, und deren Logarithmus konvex auf \mathbb{R}_+^* ist, d.h. $\ln f(\lambda x + (1-\lambda)y) \leq \lambda \ln f(x) + (1-\lambda) \ln f(y)$ für alle $x, y \in \mathbb{R}_+^*$ und $\lambda \in [0, 1]$.

Ausgehend von $\Gamma(1) = 1$ findet man rekursiv

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad \forall n \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{B.58})$$

Somit stellt die Γ -Funktion eine Fortsetzung der Fakultät dar.

Die Werte der Γ -Funktion für reelle Zahlen der Form $x = n + \frac{1}{2}$ mit $n \in \mathbb{Z}$ lassen sich auch beginnend mit⁽⁶²⁾

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (\text{B.59})$$

mit der Eigenschaft (B.57) ebenfalls rekursiv berechnen; man findet

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad \text{für } n \in \mathbb{N}. \quad (\text{B.60})$$

Schließlich genügt die Γ -Funktion noch dem Ergänzungssatz

$$\Gamma(x) \Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin(\pi x)} \quad \forall x \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{Z}. \quad (\text{B.61})$$

Insbesondere zeigt diese Beziehung, dass die Polen an den Stellen $x = -n$ mit $n \in \mathbb{N}$ erster Ordnung sind, mit dem Residuum $(-1)^n/n!$

Bemerkungen:

* Basierend auf der Funktionalgleichung (B.57) wird noch das *Pochhammer*^(ax)-Symbol als

$$(a)_n \equiv a(a+1)(a+2) \cdots (a+n-1) = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \quad (\text{B.62})$$

für $a \in \mathbb{C} \setminus \{0, -1, -2, -3, \dots\}$ und $n \in \mathbb{N}$ definiert.

⁽⁶¹⁾Durch analytische Fortsetzung definiert man Γ auf $\mathbb{C} \setminus \{0, -1, -2, -3, \dots\}$.

⁽⁶²⁾Die Substitution $t \rightarrow u^2$ gibt

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \equiv \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{\sqrt{t}} dt = \sqrt{2} \int_0^{\infty} e^{-u^2/2} du = \sqrt{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

d.h. macht den Zusammenhang zwischen $\Gamma(\frac{1}{2})$ und dem Gaußschen Integral klar.

^(ax)L. A. POCHHAMMER, 1841–1920

* Die logarithmische Ableitung der Γ -Funktion,

$$\psi(x) \equiv \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}, \quad (\text{B.63})$$

wird auch *Digamma-Funktion* oder *Psi-Funktion* genannt. Für $n \in \mathbb{N}^*$ gilt

$$\psi(n) = -\gamma + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{k} \quad (\text{B.64})$$

mit der Euler^(ay)-Mascheroni^(az)-Konstante $\gamma \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right] \simeq 0,5772156649\dots$

^(ay)L. EULER, 1707–1783 ^(az)L. MASCHERONI, 1750–1800

Literaturverzeichnis

- [1] P. A. M. Dirac, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **35** (1939) 416–418.
- [2] W. Gerlach, *O. Stern, Z. Phys.* **8** (1922) 110–111.
- [3] W. Gerlach, *O. Stern, Z. Phys.* **9** (1922) 349–352.
- [4] W. Gerlach, *O. Stern, Z. Phys.* **9** (1922) 353–355.
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantenmechanik, Band 1*, 3. Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2007).
- [6] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Feynman-Vorlesungen über Physik. Band 3: Quantenmechanik*, 5. Aufl. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007).
- [7] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics. Volume III: Quantum Mechanics*, definitive Aufl. (Addison-Wesley, Reading, MA, 2005).
- [8] T. Fließbach, *Lehrbuch zur theoretischen Physik III. Quantenmechanik*, 5. Aufl. (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2008).
- [9] W. Greiner, *Quantenmechanik — Einführung*, 6. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2005).
- [10] D. J. Griffiths, *Quantenmechanik*, 2. Aufl. (Pearson, München, 2012).
- [11] D. J. Griffiths, *Quantum Mechanics*, 2nd Aufl. (University Press, Cambridge, 2017).
- [12] A. Messiah, *Quantenmechanik, Band 1*, 2. Aufl. (De Gruyter, Berlin, 1991).
- [13] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5/1: Quantenmechanik — Grundlagen*, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2009).
- [14] J. Sakurai, *Modern quantum mechanics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [15] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)*, 7. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2007).
- [16] J. Pade, *Quantenmechanik zu Fuß, Band 1: Grundlagen*, 1. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2012).
- [17] A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)* **17** (1905) 132–148.
- [18] L. Landau, E. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik. Band III: Quantenmechanik*, 9. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1986).
- [19] L. Landau, E. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics. Vol. 3: Quantum mechanics*, 3rd Aufl. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1981).
- [20] M. Born, *Z. Phys.* **37** (1926) 863–867.
- [21] W. Greiner, B. Müller, *Quantenmechanik — Symmetrien*, 5. Aufl. (Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2014).

- [22] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5/2: Quantenmechanik — Methoden und Anwendungen*, 6. Aufl. (Springer, Berlin & Heidelberg, 2006).
- [23] F. W. J. Olver *et al.*, *NIST Handbook of mathematical functions* (University Press, Cambridge, 2010), [available online at <http://dlmf.nist.gov/>].
- [24] A. Messiah, *Quantenmechanik, Band 2*, 2. Aufl. (De Gruyter, Berlin, 1991).
- [25] C. M. Bender, T. T. Wu, *Phys. Rev. D* **7** (1973) 1620–1636.
- [26] A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, F. G. Tricomi, *Tables of Integral Transforms. Vol. I* (McGraw-Hill, New York, 1954), [available online at <http://authors.library.caltech.edu/43489/>].