

Theor. Physik III (Quantenmechanik) für LA⁽⁺⁾

U. Krey

Institut für Physik II, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
D-93040 Regensburg

Sommersemester 1999, mit Zusätzen im Wintersemester 2003. Verbesserungsvorschläge und Fragen jederzeit willkommen. ⁽⁺⁾ Auch für Diplom geeignet.)

Inhaltsverzeichnis

1	Zur Entstehungsgeschichte der Quantenmechanik	3
2	Quantenmechanik: Grundlagen	5
2.1	Zustände	5
2.1.1	Komplexer Hilbertraum	6
2.2	Messgrößen ('Observable')	6
2.3	Vertauschungsrelationen	8
2.4	Die Schrödingergleichung	8
2.5	Messprozess	9
2.6	Der Welle-Teilchen-Dualismus	10
2.7	Schrödingers Katze, „tot und lebendig“ ?	10
3	Eindimensionale Probleme	11
3.1	Gebundene Zustände im Kastenpotential ('Quantum Well'); Parität	11
3.2	Reflektivität und Transmission an Potentialstufen; Unitarität	13
3.3	Tunneleffekt	14
4	Der harmonische Oszillator in der Ortsdarstellung	15
5	Das Wasserstoffatom in der Ortsdarstellung	16
5.1	Separationsansatz; Radialfunktionen	16
5.1.1	Gebundene Zustände	18
5.1.2	Das H-Atom bei positiven Energien	18
5.2	Kugelfunktionen ('Kugelflächenfunktionen', <i>spherical harmonics</i>)	18
6	Abstrakte Quantenmechanik (algebraische Methoden)	19
6.1	Der harmonische Oszillator: Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	19
6.2	Drehimpulsquantisierung; Leiteroperatoren	20
6.3	Unitäre Äquivalenz; Darstellungs- und Bildwechsel; Ehrenfest-Theorem	21
7	Spindrehimpuls und Pauli-Prinzip (Spin-Statistik-Theorem)	23
7.1	Spindrehimpuls; Hamiltonoperator mit Spin	23
7.2	Drehverhalten der Spinoren; Pauli-Prinzip (Vertauschungsverhalten)	24

8 Spin-Bahn-Wechselwirkung, Addition von Drehimpulsen	26
8.1 Zusammensetzungsregeln; Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten	26
8.2 Feinstruktur der p-Niveaus; Hyperfeinstruktur	26
8.3 Vektormodell der Drehimpulsquantisierung	27
9 Das Ritzsche Minimalverfahren	27
10 Störungsrechnung	27
10.1 Formalismus; Ergebnisse	27
10.2 Atome im elektrischen Feld: Der lineare Stark-Effekt beim H-Atom	29
10.3 Atome im Magnetfeld: Der Zeeman-Effekt	29
11 Zeitabhängige Störungsrechnung; Fermis 'Goldene Regeln'	29
11.1 Formalismus und Resultate; die 'Goldenen Regeln'	29
11.2 Die sog. Auswahlregeln	31
12 Magnetismus: ein Phänomen mit entscheidendem Einfluss der Quantenmechanik	32
12.1 Das H ₂ -Molek. nach Heitler und London; Singulett- und Triplettzustände; Heisenbergmodell des Magnetismus	32
12.2 Die Hundsche Regel. Warum ist Sauerstoff paramagnetisch ?	34
13 Cooper-Paare; Supraleitung und Supraflüssigkeit	34
14 Zur Interpretation der Quantenmechanik	36
14.1 Einstein-Podolski-Rosen-Experimente	36
14.2 Der Aharonov-Bohm-Effekt; Berry-Phase	37
14.3 Quantum Computing	37
14.4 '2d-Quantum Dots'	39
14.5 Wechselwirkungsfreie Quantenmessung; 'Welcher-Weg?'-Experimente	40
14.6 Quantenkryptographie	41
15 Zum Abschluss: Wiederholung und Zusammenfassung zur Geschichte der Quantenmechanik	42
16 Rückblick und Ausblick	43
17 Anhang: Zur Kryptographie und Quantenkryptographie	45

Vorbemerkung: Dieses Skriptum ist in der neuen Rechtschreibung verfasst. Dabei wurden allerdings bewusst einige unlogische und überflüssige Neuregelungen, hauptsächlich die Getrenntschreibung nach Aussprache und Betonung eindeutig zusammengehöriger Wortkonstruktionen betreffend, nicht mitgemacht bzw. schöngeredet. Für die Physik ist die Rechtschreibfrage ohnehin nicht wichtig. Logik und Ästhetik der Sprache sollten allerdings beachtet werden. Im Hinblick auf die Schule ist es u.a. nützlich zu wissen, dass eingebürgerte Fachbegriffe wie z.B. die 'Potentielle Energie' nach Auskunft der Duden-Redaktion ohnehin nicht umgewandelt werden sollten.

Die häufige Verwendung der Abkürzungen 'i.A.' (= 'im Allgemeinen'), 'i.W.' (= 'im Wesentlichen') und 'sog.' (= 'so genannt' oder besser 'sogenannt') ergibt sich aus dem angesprochenen Adressatenkreis: Viele Gleichungsnamen, mit denen Diplomphysiker konkrete Inhalte verbinden, sind ja für Lehramtler unbekannt.

Literatur

Alle Lehrbücher der Quantenmechanik; besonders empfohlen: G. Röpke, 'Quantenphysik', vergriffen; Bibliothek 84/UK1000 R...

Im Folgenden ist $\hbar = h/(2\pi)$, mit der Planck'schen Konstanten ('Wirkungsquantum') $h := 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2$.

1 Zur Entstehungsgeschichte der Quantenmechanik

Die Quantenmechanik ergab sich zunächst durch jahrzehntelange experimentelle und theoretische Beschäftigung (ca. 1880 bis 1900) mit den physikalischen Gesetzen der sog. *Hohlraumstrahlung*. Mit Hilfe von sog. Bolometern (Temperaturmessgeräten), mit denen der Energieausfluss der Strahlungsenergie aus einem Loch in einem Hohlraum (z.B. Hochofen) vom Volumen V gemessen wurde, gewann man zunächst die Erkenntnis, dass die spektrale Energiedichte $dU(\nu, T)$ der Hohlraumstrahlung der erwarteten Gesetzmäßigkeit genügte (Gesetz von Rayleigh-Jeans), nämlich

$$dU(\nu, T) = V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \cdot k_B T. \quad (1)$$

Aber entgegen allen theoretischen Annahmen, nach denen die Energie eines einzelnen harmonischen Oszillators (und die Eigenmoden des Wellenfeldes der Hohlraumstrahlung, d.h. die einzelnen stehenden Wellen, aus denen dieses Wellenfeld aufgebaut ist, genügen ja den Gesetzen des harmonischen Oszillators) gleich $k_B T$ ist, und zwar unabhängig von der Frequenz ν , fand man bei hinreichend hohen Frequenzen bzw. bei hinreichend tiefen Temperaturen, nämlich für $h\nu \gg k_B T$ (wobei k_B die sog. Boltzmann'sche Konstante und T die sog. Kelvin-Temperatur ist), dass

$$dU(\nu, T) = V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \cdot h\nu \cdot \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right), \quad (2)$$

(Wien'sches Gesetz). Dabei wurde bereits die von *Planck* um 1900 in seiner berühmten grundlegenden Arbeit eingeführte Terminologie benutzt, d.h. h ($= 6.25 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2$) ist das sog. *Planck'sche Wirkungsquantum*.

Max Planck interpolierte in seiner berühmten *Planck'schen Strahlungsformel* gewissermaßen zwischen (1) und (2), und zwar vom heutigen Standpunkt aus gesehen bzw. nach den damals schon vorliegenden Erkenntnissen von Boltzmann (Schlagwort: *Boltzmann-Statistik*) in naheliegender Weise:

$$dU(\nu, T) = V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \cdot \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1}, \quad (3)$$

so dass sich in den Grenzfällen $h\nu \ll k_B T$ bzw. $\gg k_B T$ das richtige Verhalten, Gleichung (1) bzw. (2), ergab. Zur Herleitung von (3) postulierte er, und das war damals sehr aufregend,

dass die Energiewerte eines harmonischen Oszillators der Frequenz ν nicht den Gesetzen der klassischen Mechanik genügen, sondern gequantelt seien, nämlich

$$E_n = n \cdot h\nu, \quad (4)$$

mit¹ $n = 0, 1, 2, \dots$. Die Jahreszahl dieser epochalen Planck'schen Quantenhypothese ist leicht zu merken: 1900. Nur fünf Jahre später postulierte dann Albert Einstein im 'Einstein-Jahr'² seine Lichtquantenhypothese:

- (*Lichtquantenhypothese*): Licht besitzt nicht nur Welleneigenschaften (z.B. Interferenzfähigkeit), sondern auch Teilcheneigenschaften: Es tritt in der Form einzelner *Lichtquanten* (sog. 'Photonen') auf, welche die Energie $E = h\nu$ und den Impuls $|\vec{p}| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{\lambda} = \hbar|\vec{k}|$ besitzen (mit $\nu \cdot \lambda = c$ und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ sowie $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; λ ist die Wellenlänge einer Vakuum-Lichtwelle der Frequenz ν ; c ist ihre Geschwindigkeit.)

Das gleichzeitige Auftreten von Wellen- und Teilcheneigenschaften ergibt, wie wir später sehen werden, nach der Quantenmechanik keinen Widerspruch ('Welle-Teilchen-Dualismus', s.u.).

Durch seine Lichtquantenhypothese konnte Einstein u.a. die Experimente von Philipp Lenard zum Photoeffekt bequem erklären (worauf ich aber nicht eingehe): Fatalerweise war aber dadurch zugleich der Teilchenaspekt der Quantenmechanik in das Zentrum des Interesses gerückt, während der Wellenaspekt zurücktrat. Jedenfalls formulierte Niels Bohr in Kopenhagen (nach Vorbereitungen des Experimentalphysikers Ernest Rutherford) im Jahre 1913 sein berühmtes Atom-Modell, nach welchem beim Wasserstoffatom das Elektron den Atomkern auf einer diskreten Kreisbahn³ umrundet, für deren Bahndrehimpuls analog zum Planck'schen Gesetz die Formel

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{q} = \int_0^{2\pi} p_\varphi \cdot r d\varphi = n \cdot h \quad (5)$$

gelten sollte, aber jetzt mit $n = 1, 2, 3, \dots$, und nicht mit $n = 0, 1, 2, \dots$; d.h. im Grundzustand des H-Atoms besitzt das Elektron nach dem Bohr'schen Atommodell den endlichen Bahndrehimpuls \hbar . Dies stellte sich später als einer der grundlegenden Fehler des Modells heraus, denn nach der Quantenmechanik besitzt das Elektron beim Wasserstoffatom im Grundzustand verschwindenden Bahndrehimpuls (Konkrete Prüfungsfrage: Welches sind die sonstigen grundlegenden Fehler des Bohr'schen Atommodells im Vergleich zur Schrödinger'schen Wellenmechanik?). Zunächst jedenfalls war das Bohr'sche Atommodell schon allein deshalb überzeugend, weil es anscheinend alle Experimente (z.B. die sog. Rydberg-Formel und die daraus abgeleiteten Spektralserien) beim Wasserstoffatom nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ völlig zutreffend wiedergab. Man versuchte daher, die Spektraleigenschaften anderer Atome und Moleküle, z.B. das Spektrum des He-Atoms, analog zum Bohr'schen

¹Die korrekte Formel, $E_n = (n + \frac{1}{2}) \cdot h\nu$, führt ebenfalls auf Gleichung (3). Sie wurde erst später gefunden (Heisenberg).

²In diesem einen Jahr, 1905, seinem „annus mirabilis“, veröffentlichte Einstein fünf Arbeiten zu drei Themen, alle in derselben Zeitschrift: Auf jedem dieser drei Gebiete war seine Leistung (Nobél-)preisträchtig, nämlich er führte erstens die 'Spezielle Relativitätstheorie' ein, zweitens stellte er die 'Lichtquantenhypothese' auf (A. Einstein, Ann. Phys. (4) **17** (1905) 32) die ihm in der Tat 1921 den Nobelpreis einbrachte, und drittens behandelte er die 'Brown'sche Molekularbewegung', genauer erklärte er u.a. den quantitativen Zusammenhang zwischen der *Beweglichkeit* bei der Brown'schen Molekularbewegung und der *Diffusionskonstante* im thermischen Gleichgewicht.

³Später berücksichtigte Arnold Sommerfeld auch Ellipsenbahnen.

Atommodell zu erklären: immer vergeblich ! Erst 1925 kam endlich der Durchbruch durch die berühmte, auf der Insel Helgoland entstandene Arbeit des jungen Werner Heisenberg, der mit seiner 'Matrizenmechanik'⁴ die Quantenmechanik erstmalig richtig formulierte.

Gleichzeitig – und unabhängig – hatte 1924 der Franzose Louis de Broglie⁵ in seiner Dissertation die Lichtquantenhypothese A. Einsteins 'vom Kopf auf die Füße gestellt' (→ Welle-Teilchen-Dualismus, s.u.):

- (de Broglie'sche Materiewellen-Hypothese): Es besitzen nicht nur Lichtwellen auch Partikeleigenschaften, sondern umgekehrt besitzen auch Materieteilchen Welleneigenschaften; und zwar werden Teilchen mit Impuls \vec{p} und Energie E durch eine komplexe Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$ beschrieben, wobei $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} + \text{grad}f(\vec{r}, t)$ und $\omega = \frac{E}{\hbar} - \frac{\partial f}{\partial t}$. Dabei ist $f(\vec{r}, t)$ eine beliebige sog. Eichfunktion, die meist $\equiv 0$ gesetzt wird, wenn kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist, obwohl für das Nullsetzen von f bei elektrisch geladenen Teilchen eigentlich keine Notwendigkeit besteht.
- Von der de Broglie'schen Materiewellenhypothese, die übrigens 1927 durch Beugungsexperimente von Davisson und Germer⁶ glänzend bestätigt wurde, war es jedenfalls nicht mehr weit (→ 1926) bis zur Aufstellung der Wellenmechanik durch den Wiener Theoretischen Physiker Ernst Schrödinger⁷, s.u.; E. Schrödinger gelang es auch, die Äquivalenz seiner Wellenmechanik mit der Heisenberg'schen Matrizenmechanik zu beweisen.
- Wiederum gleichzeitig und unabhängig hatte in England Paul M. Dirac die Quantenmechanik abstrakt formuliert⁸: Alle diese Formulierungen sind, wie sich herausstellte, äquivalent.

Heutzutage geht man von der Schrödinger'schen Wellenmechanik aus und kommt dann zu der abstrakteren Formulierung und, quasi nebenbei, zur Heisenberg'schen Matrizenmechanik (→ 'Heisenbergbild'). Analog wollen wir im Folgenden verfahren :

2 Quantenmechanik: Grundlagen

2.1 Zustände

sind 'Strahlen' in einem komplexen Hilbertraum (s.u.), d.h. eine Äquivalenzklasse von Vektoren im Hilbertraum, die sich um einen komplexen Faktor unterscheiden⁹. Wenn nichts Anderes gesagt ist, wählt man als Repräsentanten Einheitsvektoren, $\langle \psi, \psi \rangle = 1$; diese sind aber dann immer noch nicht vollständig festgelegt; denn zwei Einheitsvektoren, die sich um einen komplexen Faktor vom Betrag 1 unterscheiden ($\psi \rightarrow e^{i\alpha}\psi$, mit reellem α), repräsentieren denselben Zustand. Die Zustände können zeitabhängig sein.

In der Ortsdarstellung (s.u.) ist $\psi = \psi(\vec{r}, t)$ eine komplexe Ortsfunktion mit $\int d^3x |\psi(\vec{r}, t)|^2 \stackrel{!}{=} 1$, und das Produkt $|\psi(\vec{r}, t)|^2 \cdot dV$ repräsentiert die momentane Aufenthaltswahrscheinlichkeit im (hinreichend kleinen) Volumenelement dV :

⁴W. Heisenberg, Z. Physik **33** (1925) 879; M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Z. Physik **35** (1926) 557

⁶C.I. Davisson, L.H. Germer, Nature **119** (1927) 890; Phys. Rev. **30** (1927) 705

⁸Das wurde später die Basis für ein berühmtes Buch von J. von Neumann, geb. 28.12.1903 in Budapest, gest. 8.2.1957 in Washington, eines der wenigen großen Universalgenies des 20. Jahrhunderts.

⁹Es sollen also zwei Hilbert-Vektoren, die sich um einen konstanten komplexen Faktor unterscheiden, denselben Zustand repräsentieren.

2.1.1 Komplexer Hilbertraum

In der Ortsdarstellung, d.h. im Hilbertraum $\mathcal{L}^2(V)$, sind also, wie gesagt, die Hilbert-Vektoren der Quantenmechanik quadratintegrale komplexe Ortsfunktionen $\psi(\vec{r})$, definiert für $\vec{r} \in V$. Sie dürfen auch von einem Zeit-Parameter t abhängen. Für das Skalarprodukt zweier Vektoren in diesem Hilbertraum gilt *per definitionem* die Formel $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r \psi_1(\vec{r}, t)^* \psi_2(\vec{r}, t)$, wobei ψ_1^* die zu ψ_1 konjugiert-komplexe Zahl bedeuten soll. (Die Mathematiker haben oft abweichende Konventionen: Sie würden z.B. lieber schreiben $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r \psi_1(\vec{r}, t) \overline{\psi_2(\vec{r}, t)}$, also a) beim Skalarprodukt nicht den ersten, sondern den zweiten Faktor ins Konjugiert-komplexe erheben und b) statt des ...*-Symbols lieber den Querstrich verwenden, der in der Physik für die Mittelwertbildung vorbehalten ist. In der Quantenmechanik hat sich aber die Konvention der Physiker, und nicht die der Mathematiker, durchgesetzt.)

Das Skalarprodukt ist wie in der linearen Algebra basisunabhängig definiert, d.h. bei Basiswechsel ist es wie in der linearen Algebra kovariant zu transformieren. Es hat die üblichen bilinearen Eigenschaften bei der Addition endlich vieler Vektoren und bei Multiplikation der Vektoren mit komplexen Zahlen. Durch den mit dem Skalarprodukt definierten Abstandsbegriff entsteht so wie in der linearen Algebra ein sog. unitärer Vektorraum, der bei Vollständigkeit und Existenz mindestens einer abzählbar-unendlichen Basis ('Separabilität') zu einem Hilbertraum wird (\mathcal{HR}). Wenn es sich o.B.d.A. um eine abzählbare *orthonormierte* Basis handelt, kann jedes Element $|\psi\rangle$ des Hilbertraums in der Form $|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$ mit $c_i = \langle u_i | \psi \rangle$ dargestellt werden, und es gilt

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3r \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t) = \sum_i (c_i^{(1)})^* \cdot c_i^{(2)}. \quad (6)$$

Im Unterschied zur linearen Algebra hat man hier abzählbar-unendliche Summen. Für die Elemente des Hilbertraums ist die Konvergenz der Summen bzw. (Lebesgue'schen) Integrale in Gleichung (6) aber gesichert¹⁰.

2.2 Messgrößen ('Observable')

werden durch hermitesche lineare Operatoren im Hilbertraum repräsentiert, z.B. in der Ortsdarstellung die Ortskoordinaten durch Multiplikationsoperatoren, $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \psi'(\vec{r}, t) := (\hat{x}\psi)(\vec{r}, t) = x \cdot \psi(\vec{r}, t)$, und Impulsvariable durch Differentiationsoperatoren wie $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \psi'(\vec{r}, t) := (\hat{p}_x \psi)(\vec{r}, t) := (\hbar/i)(\partial\psi(\vec{r}, t)/\partial x)$. Man schreibt also in Kurzform z.B. $\hat{p}_x = (\hbar/i)(\partial/\partial x)$. Um präzise zu sein: Man setzt voraus, dass die einer Observablen zugeordneten Operatoren \hat{A} nicht nur hermitisch sind, d.h. $\langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle = \langle \hat{A} \psi_1 | \psi_2 \rangle$ für alle ψ_1 und ψ_2 aus dem Definitionsbereich des Operators \hat{A} , sondern dass dieser Operator, gegebenenfalls nach einer Erweiterung des Definitionsbereiches, zu einem selbstadjungierten Operator erweitert wurde: Selbstadjungierte Operatoren sind hermitisch und besitzen zusätzlich ein vollständiges System von eigentlichen und uneigentlichen Eigenvektoren $|\psi_j\rangle$ bzw. $|\psi_\lambda\rangle$, für welche mit den reellen Eigenwerten a_j bzw. $a(\lambda)$ gilt:

$$\hat{A}|\psi_j\rangle = a_j|\psi_j\rangle \quad , \quad \hat{A}|\psi_\lambda\rangle = a(\lambda)|\psi_\lambda\rangle. \quad (7)$$

Die Ortsabhängigkeit der Zustände (z.B. $|\psi_\lambda\rangle \hat{=} \psi_\lambda(\vec{r}, t)$) wurde dabei zugunsten einer abstrakteren Schreibweise unterdrückt. Mit den eigentlichen und uneigentlichen Eigenvektoren soll dabei der Entwicklungssatz gelten, d.h. für jeden Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{HR}$ soll gelten, dass er

¹⁰und zwar *per definitionem* bzw. durch Verwendung des Lebesgue'schen Integrals

mit komplexen Entwicklungskoeffizienten c_i bzw. mit einer quadratintegrierbaren komplexen Funktion $c(\lambda)$ in folgender Weise entwickelt werden kann

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle + \int d\lambda c(\lambda) |\psi_\lambda\rangle. \quad (8)$$

Rechte und linke Seite sind dabei nicht punktweise für jedes \vec{r} identisch, sondern nur im Sinne der Hilbertraum-Konvergenz ($|\psi_n\rangle \rightarrow |\psi\rangle \iff \int d^3r |\psi_n(\vec{r}) - \psi(\vec{r})|^2 \rightarrow 0$).

Die c_i bzw. $c(\lambda)$ erhält man durch 'skalare Multiplikation'¹¹ von links mit $\langle\psi_i|$ bzw. $\langle\psi_\lambda|$, nämlich

$$c_i = \langle\psi_i|\psi\rangle \quad , \quad c(\lambda) = \langle\psi_\lambda|\psi\rangle. \quad (9)$$

Man hat hierbei folgende Orthonormierung vorausgesetzt:

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{i,j} \quad , \quad \langle\psi_{\lambda'}|\psi_\lambda\rangle = \delta(\lambda' - \lambda) \quad , \quad \langle\psi_i|\psi_\lambda\rangle = 0 \quad (10)$$

mit dem Kroneckersymbol $\delta_{i,j} = 1$ für $i = j$; $\delta_{i,j} = 0$ sonst (also $\sum_j \delta_{i,j} f_j = f_i$ für alle komplexen Vektoren f_i), und der sog. Dirac'schen δ -Funktion $\delta(x)$, einer 'verallgemeinerten Funktion' ("Distribution"), die (als Limes¹² $\epsilon \rightarrow 0$ einer Schar von immer schmaler und höher werdenden Glockenkurven $\delta_\epsilon(x)$, mit $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_\epsilon(x) \equiv 1$) so definiert ist, dass für alle 'Testfunktionen' $f(\lambda) \in \mathcal{T}$, d.h. für alle beliebig oft differenzierbaren komplexen Funktionen $f(\lambda)$, die für $|\lambda| \rightarrow \infty$ schneller abfallen als jede Potenz von $1/|\lambda|$, gilt :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \delta(\lambda' - \lambda) \cdot f(\lambda) \equiv f(\lambda'), \quad \forall f(\lambda) \in \mathcal{T}. \quad (11)$$

Dies impliziert folgende Formel für das Skalarprodukt zweier Hilbertraumvektoren nach Entwicklung in der zu \hat{A} gehörigen Basis aus den orthonormierten eigentlichen und uneigentlichen Eigenvektoren :

$$\langle\psi^{(1)}|\psi^{(2)}\rangle = \sum_i (c_i^{(1)})^* \cdot c_i^{(2)} + \int d\lambda (c^{(1)}(\lambda))^* \cdot c^{(2)}(\lambda). \quad (12)$$

Der Einfachheit halber wird im Folgenden meist vorausgesetzt, dass man es mit einem reinen Punktspektrum zu tun hat, d.h. dass in obiger Entwicklung nur der Summenterm auftritt, obwohl es (a) wichtige Operatoren mit reinem kontinuierlichen Spektrum gibt (zu diesen gehören der Ortsoperator \hat{x} mit den uneigentlichen Eigenfunktionen $\psi_\lambda(x) := \delta(x - \lambda)$ und der Impulsoperator \hat{p}_x mit den uneigentlichen Eigenfunktionen $\psi_\lambda(x) := (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp(i\lambda \cdot x/\hbar)$; die in Gl. (2) auftretenden Eigenwerte sind dann $a(\lambda) = x(\lambda) = p(\lambda) = \lambda$), und obwohl (b) in seltenen Fällen zusätzlich noch ein dritter Spektralanteil, der 'singulär-kontinuierliche Anteil', hinzukommt, bei welchem das Integral $\int d\lambda...$ durch ein Stieltjes-Integral $\int dg(\lambda)...$ ersetzt wird, mit einer stetigen und monoton nicht-fallenden, aber nirgends differenzierbaren Funktion $g(\lambda)$ (den oben erwähnten absolut-kontinuierlichen Anteil erhält man im differenzierbaren Spezialfall $g(\lambda) \equiv \lambda$).

Wir können also bei reinem Punktspektrum wie folgt formal zusammenfassen (Abstrakter Bra-Ket-Formalismus von Dirac):

¹¹Das Skalarprodukt $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$ existiert, im Gegensatz zu $\|\psi_2\|^2$, auch dann, wenn nur $\psi_1 \in \mathcal{HR}$ liegt, während ψ_2 ein 'uneigentliches Element' ist (sog. *schwache Konvergenz*).

¹²Man muss den Limes *vor* dem Integral bilden.

Die Observablen werden durch selbstadjungierte Operatoren repräsentiert; diese sind in der Diagonaldarstellung von der Form

$$\hat{A} = \sum_i a_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (13)$$

mit reellen Eigenwerten a_i und orthonormierten Eigenzuständen $|\psi_i\rangle$, $\langle \psi_i | \psi_k \rangle = \delta_{ik}$, wobei die zum Entwicklungssatz (10) äquivalente Aussage gilt:

$$\hat{1} = \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (14)$$

Gl. (14) ist eine 'Zerlegung des Einheitsoperators $\hat{1}$ in eine Summe von Projektionsoperatoren' $\hat{P}_i := |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$. Die Wirkung dieser Operatoren ist klar: $\hat{P}_i |\psi\rangle = |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi \rangle = c_i |\psi_i\rangle$. Gl. (2) ist mit der 'Zerlegung der 1' also einfach identisch mit $|\psi\rangle \equiv \hat{1} |\psi\rangle$.

2.3 Vertauschungsrelationen

Im Unterschied zur klassischen Mechanik, in der Messgrößen beliebige reelle Funktionen $f(\vec{r}, \vec{p})$ von Ort und Impuls sind, wobei es bei Produkten von x_i und p_j nicht auf die Reihenfolge ankommt, sind die in der Quantenmechanik als Repräsentanden für die Observablen auftretenden selbstadjungierten Operatoren i.a. nicht vertauschbar. So gilt u.a. die für die Quantenmechanik grundlegende 'kanonische Vertauschungsrelation'

$$[\hat{p}_j, \hat{x}_k] := \hat{p}_j \hat{x}_k - \hat{x}_k \hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk}. \quad (15)$$

Man beweist diese Beziehung, die unabhängig von der gewählten Darstellung ist (s.u.), in der Ortsdarstellung, indem man sie explizit auf einen zum Definitionsbereich \mathcal{D} der angegebenen Operatorprodukte gehörigen, aber sonst ganz beliebigen Zustand $\psi(\vec{r})$ anwendet und die Produktregel der Differentiation heranzieht:

$$\frac{\hbar}{i} \{ \partial(x_k \psi(\vec{r})) / \partial x_j - x_k \partial \psi(\vec{r}) / \partial x_j \} = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi(\vec{r}), \quad \forall \psi(\vec{r}) \in \mathcal{D}. \quad (16)$$

2.4 Die Schrödingergleichung

beschreibt im Schrödingerbild (s.u!) die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude $\psi(\vec{r}, t)$ zwischen zwei Messungen (s.u!). Sie lautet abstrakt

$$\underline{-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi\rangle}. \quad (17)$$

Dabei ist \hat{H} der sog. Hamilton-Operator des Systems. Er ist für die Dynamik des Systems entscheidend; man erhält ihn bei Vernachlässigung des Spins (s.u!) aus der klassischen Hamiltonfunktion, indem man dort die Größen \vec{r} und \vec{p} durch die entsprechenden Operatoren ersetzt, also z.B. in der Ortsdarstellung $\hat{x} |\psi\rangle \rightarrow x \cdot \psi(\vec{r})$; $p_x |\psi\rangle \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r})$. Aus der klassischen Hamiltonfunktion $H(\vec{r}, \vec{p})$ für die Bewegung eines Teilchens der Masse m mit der elektrischen Ladung e in einem konservativen Kraftfeld mit der potentiellen Energie $V(\vec{r})$

und einem elektromagnetischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und $\vec{B}(\vec{r}, t)$ mit dem elektromagnetischen Potential $\Phi(\vec{r}, t)$ und dem Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$, d.h. mit $\vec{B} = \text{rot}\vec{A}$ und $\vec{E} = -\text{grad}\Phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$, nämlich

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{r}, t), \quad (18)$$

entsteht so in der Ortsdarstellung bei Vernachlässigung des Spins (s.u.) die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e\vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 \psi(\vec{r}, t) + \{V(\vec{r}) + e\Phi(\vec{r}, t)\} \psi(\vec{r}, t). \quad (19)$$

Die zugehörige klassische Bewegungsgleichung ist (wie man nicht ganz leicht¹³ zeigt):

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla V(\vec{r}) + e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}). \quad (20)$$

Umeichung: Meistens setzt man $\vec{A} \equiv 0$ in Gl. (18) und (19), sofern $\vec{B} \equiv 0$ ist. Man kann aber eine Umeichung definieren, ohne dass sich die Physik ändert; dazu muss man nur gleichzeitig \vec{A} , Φ und ψ wie folgt in die analogen gestrichenen Größen transformieren:

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + e \cdot \nabla f(\vec{r}, t) \quad (21)$$

$$\Phi'(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}, t) - e \frac{\partial f(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (22)$$

$$\psi'(\vec{r}, t) = \exp \left[+ie \cdot \frac{f(\vec{r}, t)}{\hbar} \right] \cdot \psi(\vec{r}, t) \quad (23)$$

mit einer beliebigen differenzierbaren reellen Funktion $f(\vec{r}, t)$. Durch die Eichtransformation ändern sich zwar der Hamiltonoperator \hat{H} und ψ , aber die physikalisch messbaren Größen wie \vec{E} , \vec{B} , die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ und die Wahrscheinlichkeitsstromdichte (s.u!, Gleichung (38)) ändern sich nicht.

2.5 Messprozess

Wenn in einem Zustand $|\psi\rangle$, der mit den orthonormierten Eigenzuständen $|\psi_i\rangle$ bzw. $|\psi_\lambda\rangle$ der Messgröße \hat{A} die im 'Entwicklungssatz' (10) gegebenen komplexen Entwicklungskoeffizienten $c_i = \langle\psi_i|\psi\rangle$ und $c(\lambda) = \langle\psi_\lambda|\psi\rangle$ besitzt, eine Messung der Größe \hat{A} vorgenommen wird, ist die Wahrscheinlichkeit $W(\hat{A}, \psi, \Delta a)$, einen Messwert im Intervall $\Delta a := [a_{min}, a_{max})$ zu finden, gleich

$$W(\hat{A}, \psi, \Delta a) = \sum_{a_i \in \Delta a} |c_i|^2 + \int_{a(\lambda) \in \Delta a} d\lambda |c(\lambda)|^2. \quad (24)$$

Daraus folgen u.a. die Formel für den 'quantenmechanischen Erwartungswert' (=Mittelwert einer sehr langen Messreihe) der Größe \hat{A} im Zustand ψ :

$$(\overline{A})_\psi \equiv \sum_i a_i |c_i|^2 + \int d\lambda a(\lambda) |c(\lambda)|^2 = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle. \quad (25)$$

¹³Auf die Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m}$ wendet man die sog. kanonischen Gleichungen $\dot{x} = \partial\mathcal{H}/\partial p_x$, $\dot{p}_x = -\partial\mathcal{H}/\partial x$ an, wobei man zweckmäßigerweise zwischen *kanonischem Impuls* \vec{p} und *kinetischem Impuls* $m\vec{v} := \vec{p} - e\vec{A}$ unterscheidet.

Entsprechend zeigt man, dass der Operator $(\delta\hat{A})^2 := (\hat{A} - (\overline{A})_\psi)^2$ die 'Streuung' der Messwerte der Messreihe um ihren Mittelwert beschreibt. Für das Produkt der Streuungen zweier Messreihen der Messgrößen \hat{A} und \hat{B} gilt mit dem Kommutator $[\hat{a}, \hat{b}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ die allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation¹⁴

$$\langle\psi|(\delta\hat{A})^2|\psi\rangle \cdot \langle\psi|(\delta\hat{B})^2|\psi\rangle \geq \frac{1}{4}|\langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle|^2. \quad (26)$$

Wichtige Spezialfälle ergeben sich für $\hat{A} = \hat{p}_x$, $\hat{B} = \hat{x}$ mit $[\hat{A}, \hat{B}] = \frac{\hbar}{i}$, oder für die Bahndrehimpulsoperatoren $\hat{A} = \hat{L}_x$, $\hat{B} = \hat{L}_y$ mit $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hbar\hat{L}_z$. Andererseits haben vertauschbare Operatoren gleiche Eigenvektoren; nur ihre Eigenwerte sind i.a. verschieden.

In der Quantenmechanik beeinflusst also eine Messung i.a. den Zustand unstetig (z.B. $|\psi\rangle \rightarrow |\psi_1\rangle$), und zwei Messreihen für den gleichen Zustand $|\psi\rangle$, aber nichtvertauschbare Observable \hat{A} und \hat{B} , können i.a. nicht gleichzeitig verschwindende Streuung haben¹⁵.

2.6 Der Welle-Teilchen-Dualismus

in der Quantenmechanik besteht also darin, dass zwar einerseits die komplexen Wahrscheinlichkeitsamplituden, so wie in der Wellenoptik die Feldamplituden, kohärent überlagert werden und somit interferieren können (also $|\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2\text{Re}(\psi_1^* \cdot \psi_2)$), während andererseits bei den Mess- und Wechselwirkungsprozessen dieser Theorie einzelne Teilchen auftreten und die üblichen Erhaltungssätze (Energiesatz, Impuls- und Drehimpulserhaltung) nachgewiesenermaßen bei jedem einzelnen Wechselwirkungsprozess gelten. Die von A. Einstein 1905 eingeführten Lichtquanten ('Photonen') sind die 'Teilchen' des elektromagnetischen Wellenfeldes, das durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben wird. Die Lichtquanten sind masselose relativistische Teilchen mit der Energie $E = \hbar\omega$ und dem Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$; analog sind die mit Masse behafteten Elektronen als Quanten eines Materiefeldes zu beschreiben, wobei die Schrödingergleichung *cum grano salis* die Rolle der Maxwellgleichungen übernimmt. *Der Welle-Teilchen-Dualismus findet also in der wahrscheinlichkeitstheoretischen Interpretation der ψ -Funktion seine Auflösung.*

Das ist die sogenannte 'Kopenhagener Deutung' der Quantenmechanik, die auf Niels Bohr und Max Born zurückgeht und sich bis heute uneingeschränkt bewährt hat, obwohl sie anfangs nicht ganz unbestritten war :

2.7 Schrödingers Katze, „tot und lebendig“ ?

So hat sich erstaunlicherweise E. Schrödinger selbst vergeblich gegen die oben gegebene wahrscheinlichkeitstheoretische Deutung der Quantenmechanik gewehrt, ebenso wie übrigens A. Einstein, s.u., und in diesem Zusammenhang folgende provozierende Frage gestellt: Wie ist der Zustand einer unbeobachteten Katze, die lebendig ($|\psi\rangle = |\psi_1\rangle$) oder tot ($|\psi\rangle = |\psi_2\rangle$) oder 'sowohl als auch'¹⁶ ($|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle$) in einen Kasten eingesperrt ist, der einen Mechanismus enthält, der mit gewisser Wahrscheinlichkeit ein Giftgas freisetzt ? Oder (heutzutage)

¹⁴Man beachte u.a. die ψ -Abhängigkeit von (26).

¹⁵Die Experimentalphysiker sagen meist verkürzt '... können nicht gleichzeitig *scharf gemessen* werden' – eine unglückliche Formulierung, die zu Missverständnissen Anlass gibt. Man studiere in diesem Zusammenhang das entsprechende Kapitel in den "Feynman lectures".

¹⁶Schrödinger wollte hiermit u.a. den Umstand infragestellen, dass ein System sich in einer kohärent überlagerten quantenmechanischen Zustandssuperposition mit endlicher Wahrscheinlichkeit *gleichzeitig* in zwei verschiedenen, sich klassisch explizit ausschließenden Zuständen (sog. *Schrödinger's cat states*) befinden kann. In der Praxis ist die Kohärenz bei makroskopischen Objekten in unkontrollierbarer Weise gestört (Kohärenzlänge bzw. Kohärenzzeit). Es

noch etwas brisanter: Schrödingers eingesperrte Katze soll an ihrem Halsband eine Bombe herumtragen, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit 'spontan explodiert' und insbesondere durch Wechselwirkungsprozesse leicht zur Explosion gebracht werden kann. Es stellt sich dann die dringliche Frage, ob es eine Möglichkeit gibt, durch eine 'wechselwirkungsfreie Quantenmessung' – also ohne die Bombe zur Explosion zu bringen – festzustellen, dass ein verdächtiger Kasten nicht leer – und somit potentiell gefährlich – ist? (Die Antwort auf die zuletzt genannte 'brisante Frage' ist positiv, es gibt also die Möglichkeit einer wechselwirkungsfreien Quantenmessung; allerdings sind wahrscheinlichkeitstheoretische Unsicherheiten nur *vermindert*, aber nicht vollständig vermeidbar; d.h. wenn man versucht, die Existenz der Gefahr durch einen wechselwirkungsfreien Messprozess festzustellen, muss man in Kauf nehmen, dass dieser Versuch mit gewisser Wahrscheinlichkeit misslingt, d.h. dass die Bombe doch von einem Wechselwirkungsquant getroffen wird und somit explodiert. Man vergleiche dazu Kapitel 14.5 am Ende dieses Skriptums sowie den Artikel von P. Kwiat, H. Weinfurter und A. Zeilinger in der Zeitschrift 'Spektrum der Wissenschaften', Januar 1997.)

3 Eindimensionale Probleme

Wir untersuchen im Folgenden stationäre Zustände. Für diese gilt der Ansatz $\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \cdot e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$. Dies hat als Konsequenz, dass bei stationären Zuständen für alle zeitlich konstanten Messgrößen \hat{A} die Erwartungswerte $\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$ konstant sind. Für $u(\vec{r})$ gilt dann die zeitunabhängige Schrödingergleichung, die sich für $\vec{A} = \Phi \equiv 0$ in einer Dimension wie folgt vereinfacht:

$$u'' = -k^2(x)u(x) \quad , \quad \text{mit} \quad k^2(x) := \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)). \quad (27)$$

Diese Schreibweise ist für solche x sinnvoll, für die $E > V(x)$ gilt, also $k^2(x) > 0$. Ist das nicht der Fall, so ist es besser, Gl. (27) wie folgt umzuschreiben

$$u'' = +\kappa^2(x)u(x) \quad , \quad \text{mit} \quad \kappa^2(x) := \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E). \quad (28)$$

Bei konstantem Potential ist dann für die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung einzusetzen: $u(x) = A_+ \exp(ik \cdot x) + A_- \cdot \exp(-ik \cdot x)$ bzw. $u(x) = B_+ \exp(+\kappa \cdot x) + B_- \cdot \exp(-\kappa \cdot x)$; mit $\cos(x) := (\exp(ix) + \exp(-ix))/2$ sowie $\sin(x) := (\exp(ix) - \exp(-ix))/(2i)$ gilt im ersten Fall auch $u(x) = C_+ \cdot \cos(\kappa \cdot x) + C_- \cdot \sin(x)$, mit $B_+ = C_+ + C_-$ und $B_- = (C_+ - C_-)/i$. Die Koeffizienten A_+ , A_- u.s.w. sind dabei zunächst noch offene reelle oder komplexe Zahlen, die aus den Randbedingungen (bzw. bei stückweise konstantem Potential) aus den 'Anschlussbedingungen' an den Grenzflächen zu bestimmen sind, und zwar bis auf einen gemeinsamen Faktor (s.u.).

3.1 Gebundene Zustände im Kastenpotential ('Quantum Well'); Parität

Wir setzen voraus, dass $V(x) = 0$ ist für $|x| \geq a$, aber $V(x) = -V_0 (< 0)$ für $|x| < a$. Das Potential ist somit eine 'gerade Funktion', $V(x) = V(-x)$, d.h. die zugehörige 'Parität' ist

gibt in der Tat noch andere, weniger spektakuläre "Katzenzustände": z.B. den Zustand, der ein Objekt beschreibt, das sich gleichzeitig in der Nähe zweier Orte aufhält, $\psi = c_1\psi_{x \approx x_1} + c_2\psi_{x \approx x_2}$.

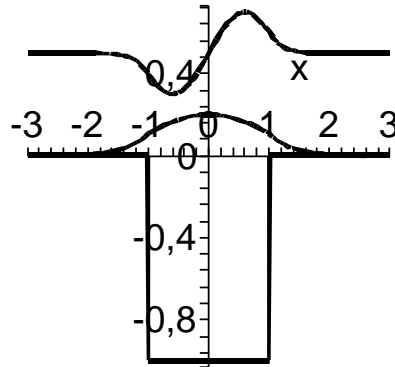


Abbildung 1: *Ein symmetrisches 'quantum well'-Potential und die zwei niedrigsten Eigenfunktionen:*

Ein symmetrisches 'quantum-well'-Potential ('Potentialtopf') der Breite $\Delta x = 2$ und Tiefe $V_0 = 1$ ist über x aufgetragen (unterste Kurve). In den zwei obersten Kurven ist der qualitative Verlauf der Eigenfunktionen für den Grundzustand ($u_0(x)$; gerade, d.h. positive Parität) bzw. für den niedrigsten angeregten Zustand ($u_1(x)$; ungerade, d.h. negative Parität) skizziert (bei der obersten Kurve mit einem globalen Zusatz von 0.5 Einheiten). Man beachte dass die quantenmechanische Wellenfunktion im Außengebiet einen exponentiell abfallenden „Ausläuferbereich“ hat, also dort wo ein klassisches gebundenes Teilchen gar nicht hingelangen kann. – In der Tat, wo ein klassisches gebundenes Teilchen *umkehren* muss, besitzt die quantenmechanische Wellenfunktion nur einen *Wendepunkt*.

eine 'gute Quantenzahl' (s.u. und Abbildung 1!). Ferner setzen wir voraus, dass $E < 0$ ist (gebundene Zustände). Damit ergibt sich für die Lösungen der Schrödingergleichung

$$u(x) = B_-^{(1)} \exp(-\kappa|x|) + B_+^{(1)} \exp(+\kappa|x|), \quad \text{für } x \leq (-a) \quad (29)$$

$$u(x) = C_1 \cos(k \cdot x) + C_2 \sin(k \cdot x), \quad \text{für } |x| < a \quad (30)$$

$$u(x) = B_-^{(2)} \exp(-\kappa x) + B_+^{(2)} \exp(+\kappa x), \quad \text{für } x \geq a. \quad (31)$$

Zunächst müssen die Koeffizienten $B_+^{(1)}$ und $B_+^{(2)}$ beide =0 sein, weil andernfalls die Normierungsbedingung $\int_{-\infty}^{\infty} dx |u(x)|^2 = 1$ nicht erfüllbar ist. Die restlichen Koeffizienten ergeben sich - bis auf einen gemeinsamen Faktor, dessen Betrag durch die Normierungsbedingung festgelegt ist - aus den Stetigkeitsbedingungen für u und u' bei $x = \pm a$. Die Rechnung wird dadurch erleichtert, dass aus Symmetriegründen, nämlich wegen $V(x) = V(-x)$, die Lösungen in zwei Klassen zerfallen: Solche mit 'gerader Parität', also $u(-x) = u(x)$, ($\Rightarrow B_-^{(1)} = B_-^{(2)}$, $C_2 = 0$) und solche mit 'ungerader Parität', also $u(-x) = -u(x)$ ($\Rightarrow B_-^{(1)} = -B_-^{(2)}$, $C_1 = 0$). Man braucht dann nur noch die Stetigkeit von u'/u bei $x = +a$ zu erfüllen und erhält die diskreten Energiewerte $E = E_n$, bei denen dies nichttrivial möglich ist, aus den Gleichungen

$$\frac{\kappa(E)}{k(E)} = \tan(k(E) \cdot a), \quad \text{bei positiver Parität,} \quad (32)$$

$$-\frac{k(E)}{\kappa(E)} = \tan(k(E) \cdot a), \quad \text{bei negativer Parität.} \quad (33)$$

Diese Gleichungen kann man graphisch lösen, indem man einerseits die Kurvenschar $\tan(k \cdot a)$ über $k \cdot a$ aufträgt – diese Kurvenschar schneidet die x-Achse an den Stellen $k \cdot a = n \cdot \pi$, mit

ganzzahligem n , und divergiert gegen $\pm\infty$ für $k \cdot a \rightarrow (2n+1)\pi/2 \pm 0^+$; man bestimmt dann die Schnittstellen dieser Kurvenschar mit der Linie, die man erhält, wenn man die linke Seite der Gleichung (32) bzw. (33) als Funktion von $k(E) \cdot a$ aufträgt.

So erhält man u.a. folgende allgemeingültige Aussagen:

Existenz:

Es existiert immer mindestens ein gebundener Zustand. Diese Aussage gilt in einer Dimension und in zwei Dimensionen, aber nicht in drei Dimensionen¹⁷

Knotensatz: Der Grundzustand hat zwischen den Intervallgrenzen, d.h. hier für $-\infty < x < \infty$, keine 'Knotenstelle' (Nullstelle). Der n -te angeregte gebundene Zustand hat dagegen, falls er existiert, genau n solche Knotenstellen.

Falls die 'Parität eine gute Quantenzahl ist' (d.h. für symmetrisches Potential $V(-x) = V(x)$), gilt außerdem folgendes Paritätsprinzip:

'Paritätswechsel': Der Grundzustand hat positive Parität, der erste angeregte Zustand negative Parität, der 2. angeregte Zustand wieder positive Parität, u.s.w..

Ferner findet man, dass der n -te angeregte gebundene Zustand ($n = 1, 2, \dots$) nur dann existiert, wenn der Potentialtopf hinreichend tief ist. Und zwar muss $\sqrt{\frac{2m|V_0|a^2}{\hbar^2}} > n \cdot \frac{\pi}{2}$ sein.

3.2 Reflektivität und Transmission an Potentialstufen; Unitarität

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass $V(x) = 0$ ist für $x < 0$ und gleich ΔV für $x \geq 0$. ΔV kann dabei positiv oder negativ sein. Es soll dann die Reflexion bzw. Transmission einer von links, d.h. von $x < 0$, einlaufenden ebenen Welle an einer solchen Potentialstufe behandelt werden, wobei wir $E > \text{Max}(V(x))$, $\forall x$, voraussetzen (Falls $\Delta V > 0$ ist und zwar $E > 0$, aber $E < \Delta V$ gilt, tritt Totalreflexion auf; dieser Fall kann gesondert behandelt werden.)

Man hat also mit $\omega := E/\hbar$:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= A \cdot (e^{i(kx - \omega t)} + r \cdot e^{i(-kx - \omega t)}) \quad \text{für } x < 0 \quad , \quad \text{bzw.} \\ &= A \cdot t \cdot e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{für } x > 0. \end{aligned} \quad (34)$$

A kann o.B.d.A.=1 gesetzt werden, r und t sind die komplexen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten. Sie sind zu berechnen aus den zwei Stetigkeitsforderungen für $\psi(x)$ und $\frac{d\psi(x)}{dx}$ bei $x = 0$. Die Reflektivität $R(E)$ und Transmittivität $T(E)$ selbst sind aus $r(E)$ und $t(E)$ wie folgt zu berechnen:

$$R = |r|^2, \quad T = \frac{k_+}{k_-} |t|^2. \quad (35)$$

Das Verhältnis $\frac{k_+}{k_-}$ in der Formel für T ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten rechts und links von der Potentialstufe; es gilt

$$E = \frac{\hbar^2 k_-^2}{2m} \equiv \frac{\hbar^2 k_+^2}{2m} + \Delta V. \quad (36)$$

¹⁷In $d=3$ Dimensionen (s.u!) gilt bei s -Zuständen für das Produkt $w(r) := r \cdot R(r)$ aus Radialfunktion $R(r)$ und r dieselbe quasi-eindimensionale Differentialgleichung wie oben, d.h. man braucht nur die beiden Ersetzungen $x \rightarrow r$, $u(x) \rightarrow w(r)$ vorzunehmen und kann dann die Ergebnisse von einer Dimension auf s -Zustände in drei Dimensionen übertragen: Dabei ist nur zu beachten, dass negative r -Werte nicht vorkommen und $w(0) = 0$ sein muss. Die eindimensionalen Lösungen positiver Parität fallen also samt und sonders weg, die Lösungen negativer Parität dagegen bleiben ungeändert gültig, abgesehen von der unwesentlich geänderten Normierung. Dies ist ein nützlicher Hinweis für mögliche Klausuraufgaben. Beim dreidimensionalen Potentialtopfmodell für die Bindung des Neutrons und des Protons im Deuterium reicht die Potentialtopftiefe gerade aus, um einen einzigen gebundenen s -Zustand zu erzeugen; beim Di-Neutron reicht sie gerade nicht aus.

T kann allein aus der Kenntnis von R berechnet werden, u.z. mit der "Unitaritätsbeziehung"

$$R + T \equiv 1. \quad (37)$$

Alle diese Beziehungen folgen explizit mit $\hat{v} = m^{-1}(\hat{p} - e\vec{A})$ aus der eichinvarianten Relation für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j}_w(\vec{r}, t) = \mathcal{R}e \left\{ \psi^*(\vec{r}, t) \hat{v} \psi(\vec{r}, t) \right\} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e}{m} \vec{A} |\psi|^2. \quad (38)$$

Zusammen mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_w(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$ erfüllt \hat{j}_w die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho_w(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_w(\vec{r}, t) \equiv 0. \quad (39)$$

Die Kontinuitätsgleichung ist äquivalent zum Erhaltungssatz der Gesamtwahrscheinlichkeit: $\int_{\infty} d^3r \rho_w(\vec{r}, t) \equiv 1, \forall t$. Hinter der Unitaritätsbeziehung steht also letztlich dieser fundamentale Erhaltungssatz.

Bei einer Abfolge verschiedener Potentialstufen können die komplexen Koeffizienten r_n und t_n 'durch Hintereinanderausführung' berechnet werden ('Transfermatrix-Methode').

3.3 Tunneleffekt

Wir wollen zunächst die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine symmetrische Rechteckbarriere der Breite a und der positiven Höhe V_0 berechnen. Es sei also $V(x) = 0$ für $x < 0$ und $x > a$, und $V(x) = V_0 > 0$ für $0 \leq x \leq a$; ferner sei zunächst $0 < E < V_0$. Klassisch wird dann das Teilchen an der Barriere elastisch totalreflektiert. Quantenmechanisch ergibt sich dagegen mit den eben angedeuteten Methoden (also i.W. mit der Forderung der Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung) eine endliche Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right)^2 \sinh^2(\kappa a)}. \quad (40)$$

Dabei ist wie üblich $k(E) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2}$ und $\kappa(E) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \right)^{1/2}$. Für Barrieren mit $\kappa a \gg 1$ ist also $T \ll 1$, nämlich mit $\sinh x = (1/2)(e^x + e^{-x}) \cong e^x/2$ für $x \gg 1$:

$$T(E) \cong 16 \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right)^{-2} e^{-2\kappa a}. \quad (41)$$

Der Vorfaktor vor dem Exponentialausdruck ist von der Größenordnung 4, wenn k und κ vergleichbar sind. Deshalb ist das folgende Ergebnis sehr plausibel, welches die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine nicht-kastenförmige Barriere angibt: Es sei $V(x) > E$ nur im Intervall $a < x < b$; dann gilt bis auf einen Vorfaktor der Größenordnung 4, falls das Ergebnis $\ll 1$ ausfällt:

$$T(E) \cong \mathcal{O}(4) \cdot \exp \left\{ -2 \int_a^b dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)} \right\}. \quad (42)$$

(Der Exponent in dieser Formel ist im wesentlichen proportional zum Produkt aus der Breite und der Wurzel aus der Höhe der Barriere: Das ergibt eine sehr grobe, aber systematische Näherung für den Tunneleffekt durch eine Barriere.)

Der Faktor 2 im Exponenten und der Vorfaktor $\mathcal{O}(4)$ in Gleichung (42) haben übrigens beide sehr anschauliche Bedeutung: Sie ergeben sich aus dem Zusammenhang $T \propto |\psi|^2$;

der Faktor 2 im Exponenten hängt unmittelbar mit der Zwei in $|\psi|^2$ zusammen, und der Vorfaktor $\mathcal{O}(4)$ ergibt sich im Zusammenhang mit der Beziehung $4 = 2^2$ aus der Tatsache, dass die Wellenfunktion einerseits auf der Vorderseite der Barriere exponentiell abfallen muss und andererseits in gleicher Weise an der Rückseite wieder exponentiell ansteigt. Im übrigen ist die im Exponenten von Gleichung (42) auftretende reziproke Länge wie erwartet proportional zu \hbar , verschwindet also im klassischen Limes, d.h. für $\hbar \rightarrow 0$.

Interessant ist auch noch der 'quantenmechanische Reflexionseffekt an einer Potentialmulde': Es sei jetzt $E > 0$, aber $V(x) \leq 0$, nämlich $= 0$ für $x < 0$ und $x > a$, aber $V(x) = -|V_0|$ für $0 \leq x \leq a$; in dieser Potentialmulde ($E < 0$) gibt es also mindestens einen gebundenen Zustand, wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde. Andererseits nimmt klassisch ein Elektron mit $E > 0$ von der Potentialmulde keinerlei Notiz. Quantenmechanisch tritt dagegen i.a. mit endlicher Wahrscheinlichkeit Reflexion an den Potentialsprüngen auf; die Transmissionswahrscheinlichkeit ist hier in der Tat

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0}\right)^2 \sin^2(k_0 \cdot a)}. \quad (43)$$

Dabei ist $k_0(E) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E + |V_0|)}$. Vollständige Transmission ($T = 1$) ergibt sich also nur für spezielle Energiewerte ("Resonanzen"), für die $k_0 \cdot a = n\pi$ ist, mit ganzzahligem n ; ansonsten ist $T < 1$.

4 Der harmonische Oszillator in der Ortsdarstellung

ist das vielleicht wichtigste Modell der Quantenmechanik. Der Hamiltonoperator ist

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2 \hat{x}^2}{2}, \quad (44)$$

und ist u.a. deshalb so wichtig, weil ein Potential $V(x)$ in der Nähe eines Minimums fast immer durch ein Parabelpotential approximiert werden kann,

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

(Es gilt also $m\omega_0^2 \equiv V''(x_0)$, und es wird angenommen, dass Anharmonizitäten, also die durch ... angedeuteten Korrekturterme höherer Ordnung, vernachlässigt werden können; die Annahme $x_0 = 0$ und $V_0 = 0$ ist dagegen keine Einschränkung der Allgemeinheit.)

Zu lösen ist in der Ortsdarstellung wie üblich die Schrödingergleichung $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\psi(x,t)$. Dies führt mit dem Ansatz für stationäre Zustände, $\psi(x,t) = u(x) \cdot e^{-iEt/\hbar}$, wobei $E > 0$ angenommen werden kann, auf folgende Differentialgleichung (zeitunabhängige Schrödingergleichung):

$$u''(x) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{m\omega_0^2 x^2}{2} - \frac{2m}{\hbar^2} E\right) \cdot u(x) = \left[\left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} E\right] \cdot u(x) \quad (45)$$

Es ist – wie immer – zweckmäßig, dimensionslose Größen einzuführen, z.B. $\epsilon := E/(\hbar\omega_0/2)$, $\xi := x/\sqrt{\hbar/(m\omega_0)}$ und $\tilde{u}(\xi) := u(x)\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$; die zuletzt angegebene Differentialgleichung vereinfacht sich dadurch zu

$$\frac{d^2\tilde{u}(\xi)}{d\xi^2} = (\xi^2 - \epsilon) \cdot \tilde{u}(\xi), \quad (46)$$

und die Normierungsbedingung $\int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1$ zu $\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{u}(\xi)|^2 d\xi = 1$. Man spaltet dann mit dem Ansatz $\tilde{u}(\xi) =: v(\xi) \cdot e^{-\xi^2/2}$ das asymptotisch dominierende Exponentialverhalten $\sim e^{-\xi^2/2}$ ab, löst die entstehende Differentialgleichung für $v(\xi)$ – die Hermitesche Differentialgleichung – mit dem Potenzreihenansatz $v(\xi) = \sum_{\nu=0,1,\dots}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu}$ und findet bei expliziter Durchführung des Ganzen für die a_{ν} die folgende Rekursionsformel:

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_{\nu}} = \frac{2\nu + 1 - \epsilon}{(\nu + 1)(\nu + 2)}. \quad (47)$$

Die Schrödingersche Differentialgleichung (46) ist damit zwar erfüllt, aber wenn die Rekursion nicht abbricht, d.h. wenn für alle nicht-negativen ganzzahligen n die Gleichung $\epsilon = 2n + 1$ verletzt ist, divergiert $v(\xi)$ für $|\xi| \gg 1$ bei positiver Parität, d.h. für $(a_0 \neq 0, a_1 = 0)$, asymptotisch wie $\sim e^{+\xi^2}$, und bei negativer Parität (d.h. für $(a_1 \neq 0, a_0 = 0)$) gilt $v(\xi) \sim \xi \cdot e^{+\xi^2}$, wie man leicht zeigen kann, da für $\nu \rightarrow \infty$ nach (47) das Verhältnis $a_{\nu+2}/a_{\nu} \rightarrow 2/\nu$ konvergiert, wodurch die angegebene exponentielle Divergenz festgelegt ist.

Nur wenn die Potenzreihe für $v(\xi)$ abbricht, wenn also $\epsilon = E/(\hbar\omega_0/2)$ einen der Eigenwerte $2n + 1$, mit $n = 0, 1, 2, \dots$ annimmt, ist $\tilde{u}(\xi) = v(\xi) \cdot e^{-\xi^2/2}$ auch quadratintegrierbar. Man erhält so für den harmonischen Oszillator die folgenden Ergebnisse:

$E_n = \hbar\omega_0 \cdot (n + 1/2)$, mit $n = 0, 1, 2, \dots$ und den zugehörigen Eigenfunktionen

$$\tilde{u}_n(\xi) \sim H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}. \quad (48)$$

Die $H_n(\xi)$ sind die Hermite-Polynome; es gilt z.B. $H_0(\xi) = 1$, $H_1(\xi) = \xi$, $H_2(\xi) = 1 - 2\xi^2$ und $H_3(\xi) = \xi \cdot (1 - \frac{2}{3}\xi^2)$ (nur die ersten beiden sollte man sich merken). Die noch fehlenden Normierungsfaktoren sind ebenfalls unwichtig. Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten eines hermiteschen Operators sind, wie man leicht beweisen kann, immer orthogonal. Es gilt also $\langle \tilde{u}_i | \tilde{u}_j \rangle = \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{i,j}$, wie es sein muss. Die Vollständigkeit des Funktionensystems ist ebenfalls gegeben, wenn man alle Polynomgrade n berücksichtigt¹⁸. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des klassisch erlaubten Bereiches ist zwar sehr klein, $\propto e^{-x^2/x_0^2}$, aber endlich.

Man kann den harmonischen Oszillator auch rein abstrakt behandeln (s.u!).

5 Das Wasserstoffatom in der Ortsdarstellung

5.1 Separationsansatz; Radialfunktionen

Beim Wasserstoffatom geht man ähnlich vor: Der Hamiltonoperator ist

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(r), \quad (49)$$

wobei es zunächst auf die spezielle Form des Potentials, $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, nicht ankommt, sondern nur auf die Rotationssymmetrie von $V(r)$. Man macht dann zunächst den Ansatz $\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \cdot e^{-iEt/\hbar}$ für stationäre Zustände und für $u(\vec{r})$ in Kugelkoordinaten den Produktansatz $u(\vec{r}) = R(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$, mit den Kugelfunktionen $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$, die im folgenden

¹⁸An dieser Stelle noch eine naheliegende Prüfungsfrage: Wie sehen die Eigenfunktionen $u_n(x)$ des harmonischen Oszillators für $n = 0$, $n = 1$ und $n = 256$ aus? Man diskutiere in diesem Zusammenhang Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik im Hinblick auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Intervall Δx .

Abschnitt behandelt werden. Diesen Produktansatz kann man letzten Endes deshalb machen, weil die Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z paarweise miteinander und (als Erhaltungsgrößen) mit $\hat{\mathcal{H}}$ kommutieren und somit (untereinander und mit $\hat{\mathcal{H}}$) gleichzeitig diagonalisiert werden können. Hier benötigen wir in der Tat nur, dass die $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ Eigenfunktionen der Bahndrehimpulsoperatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind, und zwar gilt

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l \cdot (l + 1) Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (50)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \hbar m_l Y_{lm_l}(\theta, \varphi). \quad (51)$$

Dabei ist $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ zulässig (s-, p-, d-, f-Funktionen), und $m_l = -l, -l + 1, \dots, +l$ (Bahndrehimpulsquantisierung). Ferner benötigen wir die Darstellung des Laplaceoperators in Kugelkoordinaten, nämlich

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} f, \quad (52)$$

wobei¹⁹ für das Quadrat des Bahndrehimpulsoperators gilt:

$$-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} f(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}. \quad (53)$$

Für die Radialfunktion $R(r)$ erhält man dann mit der Abkürzung $w(r) := r \cdot R(r)$ folgende Differentialgleichung, die man sich merken sollte :

$$\underline{-\frac{\hbar^2}{2m} w(r)'' + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] \cdot w(r) = E \cdot w(r)}. \quad (54)$$

Dabei müssen als Randbedingungen $w(0) = 0$ und $\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = \int_0^\infty dr |w(r)|^2 = 1$ gefordert werden, weil $d^3r = r^2 dr d\Omega$ und $\oint d\Omega |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 := \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = 1$ gilt.

Von jetzt ab wird $V(r) = -|e|^2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ gesetzt. Wie beim Harmonischen Oszillator führt man auch hier reduzierte Längen und reduzierte Energien ein, und zwar die Größen $\rho := r/a_0$ und $\epsilon := -E/E_R$, wobei $a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi\epsilon_0 e^2}$ ($= 0,529 \text{ \AA}$) der sog. Bohr'sche Radius und $E_R := \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2}$ ($= 13,59 \text{ eV}$) die sog. Rydberg-Energie ist.

Die so entstehende Differentialgleichung für $w(\rho)$ vereinfacht man wiederum mit einem Produktansatz, der das asymptotische Verhalten für $\rho \ll 1$ und $\gg 1$ berücksichtigt, und zwar $w(\rho) = \rho^{l+1} \cdot F(\rho) \cdot e^{-\sqrt{\epsilon}\rho}$. Die mit diesem Ansatz entstehende Laguerresche Differentialgleichung für $F(\rho)$ versucht man erneut mit einem Potenzreihenansatz $F(\rho) = \sum_{\nu=0,1,2,\dots}^\infty b_\nu \rho^\nu$ zu erfüllen. Das führt auf die Rekursion

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_\nu} = 2 \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot (l + 1 + \nu) - 1}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)}. \quad (55)$$

¹⁹Die Gleichung (52) hat wegen $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ ihr klassisches Pendant in der Beziehung $\vec{p}^2 = p_r^2 + r^{-2} [\vec{r} \times \vec{p}]^2 = p_r^2 + \vec{L}^2 / r^2$; hier ist $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ der Bahndrehimpuls.

5.1.1 Gebundene Zustände

haben $E < 0$, also positives ϵ . Die Bedingung der Quadratintegrierbarkeit von $w(\rho)$ ist dann erneut nur erfüllt, wenn die Rekursion (55) abbricht: Es muss also eine positive ganze Zahl n geben, die sog. Hauptquantenzahl, so dass die Rekursion (55) $b_{\nu+1} = 0$ ergibt, sobald ν den Wert $n - l - 1$ erreicht hat. Die Energie E ist dann also $= -\frac{E_B}{n^2}$. Die Tatsache, dass die Bindungsenergien beim H-Atom nur von der Hauptquantenzahl n , aber nicht von der Drehimpulsquantenzahl l abhängen, ist eine Besonderheit des Coulombpotentials²⁰, gilt also nicht bei allgemeinem $V(r)$. *Der Separationsansatz $u(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$ gilt dagegen allgemein bei kugelsymmetrischem Potential*, aber die Energie der gebundenen Zustände hängt im allgemeinen Fall sowohl von der Hauptquantenzahl n als auch von der Drehimpulsquantenzahl l ab. Diese kann bei gegebenem $n = 1, 2, 3, \dots$ die Werte $l = 0, 1, \dots, n - 1$ annehmen. (Das Ergebnis des Bohr'schen Atommodells, dass im Grundzustand des Wasserstoffatoms nicht nur $n = 1$, sondern auch $l = 1$ gilt (Kreisbahn !), ist also falsch, obwohl das Bohrsche Modell genau die richtigen Energiewerte für die gebundenen Zustände liefert.)

5.1.2 Das H-Atom bei positiven Energien

ist u.a. in der Sonnenatmosphäre und -Korona wichtig. Es entspricht den Hyperbelbahnen beim Keplerproblem. Jetzt bricht die Rekursion (55) *nicht* ab ($\sqrt{\epsilon} = i\sqrt{|\epsilon|}$), und man erhält Radialfunktionen $R_{E,l}(r)$, die wie monochromatische ebene Wellen nur 'beinahe quadratintegrierbar' sind, aber wie diese durch Superposition zu quadratintegrierbaren Wellenpaketen zusammengesetzt werden können. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind $u_{E;l,m}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \cdot R_{E;l}(r)$, wobei die Radialfunktionen wie

$$\langle R_{E,l} | R_{E',l'} \rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{E,l}(r)^* R_{E',l'}(r) = \delta_{ll'} \delta(E - E') \quad (56)$$

'orthonormiert' werden können. Das asymptotische Verhalten der $R_{E,l}(r)$ für $r \rightarrow \infty$ ist

$$R_{E,l}(r) \propto \frac{\sin(k_E \cdot r + \kappa_E \ln(2k_E r) + \eta_{l,E} - \frac{l\pi}{2})}{r} \quad (57)$$

mit $k_E := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$, $\kappa_E := \frac{1}{\sqrt{|\epsilon|}}$ und mit einer reellen sog. 'Coulomb-Phase' $\eta_{l,E}$.

5.2 Kugelfunktionen ('Kugelflächenfunktionen', *spherical harmonics*)

Die in der obigen Formel auftretenden Kugelfunktionen – besser: 'Kugelflächenfunktionen'²¹ – sind, wie in Gl. (50) und (51) bereits angegeben – Eigenfunktionen der Bahndrehimpulsoperatoren \hat{L}^2 bzw. \hat{L}_z mit den Eigenwerten $\hbar^2 l \cdot (l + 1)$ bzw. $m \hbar$. Sie sind definiert als

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = c_{l,|m|} \cdot P_{l,|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi}, \quad (58)$$

wobei die Normierungsfaktoren $c_{l,|m|}$ hier nicht weiter interessieren (Es gibt unterschiedliche Konventionen, die sich um einen komplexen Faktor vom Betrag 1 unterscheiden. Die $P_{l,|m|}$

²⁰In der klassischen Physik entspricht dieser Besonderheit die Erhaltung des sog. Lenz'schen Vektors beim Keplerproblem, was bekanntlich mit der Nichtexistenz der Periheldrehung im Idealfall, d.h. bei perfektem A/r -Potential, zusammenhängt.

²¹Im Englischen: *Spherical Harmonics*

sind die sog. 'assozierten Legendrepolynome', für $m = 0$ hat man es mit den eigentlichen Legendrepolyomen zu tun).

Dass die $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ Eigenfunktionen von \hat{L}_z mit Eigenwert $\hbar m$ sind, folgt aus diesen Angaben sofort, weil für $\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$ in Kugelkoordinaten die Identität $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ gilt (Übungsaufgabe). Die Beziehung $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ ist äquivalent zu $\nabla^2(r^l Y_{lm}) = 0$ und folgt ebenso leicht mit Gleichung (52) für ∇^2 in Kugelkoordinaten.

Die Normierungsfaktoren sind so gewählt, dass man auf der Kugeloberfläche ein vollständiges orthonormiertes System von Winkelfunktionen erhält:

$$\langle Y_{lm} | Y_{l'm'} \rangle := \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}(\theta, \varphi)^* Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (59)$$

so dass ein entsprechender Entwicklungssatz gilt.

Die einfachsten Kugelfunktionen kann man sich leicht merken, abgesehen von den Normierungsfaktoren:

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad (60)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (\propto \frac{z}{r}) \quad (61)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\varphi} \quad (\propto \frac{x \pm iy}{r}) \quad (62)$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\propto \frac{3z^2 - r^2}{r^2}) \quad (63)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\propto \frac{z \cdot (x \pm iy)}{r^2}) \quad (64)$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (\propto \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}). \quad (65)$$

Das Bildungsgesetz der höheren Kugelfunktionen wird hieraus erkennbar. Auch ein 'Knotensatz' gilt für die Kugelfunktionen: Die Realteile oder Imaginärteile der Kugelfunktion Y_{lm} haben $l - |m|$ polare Null-Linien ('Knoten-Breitenkreise', θ konstant) und zusätzlich $|m|$ azimutale Null-Linien (Längenkreise). Die Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ hat insgesamt $n - l - 1$ radiale Knotenflächen. Die Summe der radialen, polaren und azimutalen Knotenflächen der Produktfunktion $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ist also $n - 1$, wie erwartet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb eines Radius $R \gg n \cdot a_0$ ist jedenfalls klein, $\propto e^{-2R/(n \cdot a_0)}$.

6 Abstrakte Quantenmechanik (algebraische Methoden)

6.1 Der harmonische Oszillator: Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Wie zuerst Heisenberg mit seiner Matrizenmechanik und einer darauf aufbauenden grundlegenden Arbeit mit Max Born und Pascual Jordan erkannt hat, kommt es bei gegebenem Hamiltonoperator nur darauf an, die Messgrößen durch selbstadjungierte Operatoren mit den kanonischen Vertauschungsrelationen (15) zu repräsentieren. Dann folgt alles andere rein algebraisch, ohne Rückgriff auf Differentialoperationen.

Dies soll zunächst am Beispiel des Harmonischen Oszillators ausgeführt werden. Der Hamiltonoperator hat mit der im Kapitel 4 eingeführten reduzierte Länge $\xi := x/\sqrt{\hbar/(m\omega_0)}$ und dem reduzierten Impuls $\hat{p}_\xi := \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\xi}$ die Form $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hbar\omega_0}{2}(\hat{p}_\xi^2 + \hat{\xi}^2)$. Die kanonischen Vertauschungsrelationen sind äquivalent zu $[\hat{p}_\xi, \hat{\xi}] = \frac{1}{i}$. Man führt nun durch eine 'komplexe Drehung' die folgenden Operatoren ein, die als 'Vernichtungsoperator' bzw. 'Erzeugungsoperator' bezeichnet werden:

$$\hat{b} := \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} + i\hat{p}_\xi) \quad \text{und} \quad \hat{b}^+ := \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\xi} - i\hat{p}_\xi). \quad (66)$$

Sie sind zueinander adjungiert, $\langle\psi_1|\hat{b}\psi_2\rangle = \langle\hat{b}^+\psi_1|\psi_2\rangle$, also nicht hermitisch, haben aber eine Reihe sehr bemerkenswerter Eigenschaften, u.a. die folgenden:

Wenn $|\psi_n\rangle$ der n -te normierte Eigenzustand von $\hat{\mathcal{H}}$ ist, dann gilt für $n = 0, 1, 2, \dots$ bzw. für $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$\hat{b}^+|\psi_n\rangle = \sqrt{n+1}|\psi_{n+1}\rangle \quad \text{bzw.} \quad \hat{b}|\psi_n\rangle = \sqrt{n}|\psi_{n-1}\rangle, \quad \text{sowie} \quad \hat{b}|\psi_0\rangle = 0. \quad (67)$$

\hat{b}^+ erhöht also die Zahl der angeregten Quanten um 1, \hat{b} vermindert sie um 1 – das erklärt ihre Namen. Der Hamiltonoperator selbst lässt sich mit den beiden Operatoren schreiben als

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar\omega_0}{2}(\hat{b}^+\hat{b} + \hat{b}\hat{b}^+) = \hbar\omega_0(\hat{b}^+\hat{b} + \frac{1}{2}). \quad (68)$$

beim Übergang vom zweiten zum dritten Ausdruck wurde bereits die Vertauschungsrelation benutzt, die sich für \hat{b} und \hat{b}^+ aus der kanonischen Vertauschungsrelation für \hat{p}_ξ und $\hat{\xi}$ ergibt, nämlich $[\hat{b}, \hat{b}^+] = 1$ ²². Der Operator $\hat{n} := \hat{b}^+\hat{b}$ wird als Anzahloperator bezeichnet. Er ist hermitisch und hat die Eigenwerte $n = 0, 1, 2, \dots$

Zum Beweis der obigen Aussagen berechnen wir u.a. $\hat{b}^+\hat{b}(\hat{b}^+|\psi_n\rangle)$ und finden unter Ausnutzung der Vertauschungsrelation $\hat{b}\hat{b}^+ = 1 + \hat{b}^+\hat{b}$ das Ergebnis $\hat{b}^+(1 + \hat{b}^+\hat{b})|\psi_n\rangle$. Da $|\psi_n\rangle$ bereits (normierter) Eigenzustand des Anzahloperators $\hat{n} = \hat{b}^+\hat{b}$ zum Eigenwert n ist, finden wir, dass der Zustand $|\psi'\rangle := \hat{b}^+|\psi\rangle$ ebenfalls Eigenzustand von \hat{n} ist, und zwar zum Eigenwert $n + 1$; seine Länge berechnen wir mit $\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\hat{b}^+\psi_n|\hat{b}^+\psi_n\rangle = \langle\psi_n|\hat{b}\hat{b}^+\psi_n\rangle$ und finden mit den Vertauschungsrelationen erneut $(1 + n)\langle\psi_n|\psi_n\rangle = (1 + n)$. Dadurch ist die Norm des Vektors ψ' zu $\sqrt{n+1}$ festgelegt. Wenn man dagegen annehmen würde, \hat{n} hätte noch andere Eigenwerte als die nicht-negativen ganzen Zahlen, würde man auf Widersprüche geführt.

6.2 Drehimpulsquantisierung; Leiteroperatoren

Ähnlich kann man im Falle der Drehimpulsalgebra verfahren. Hier folgt aus den 'kanonischen Drehimpulsvertauschungsrelationen' $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$ (u.s.w.)²³ dreier hermitischer Operatoren \hat{J}_k mit $k = x, y, z$, dass die sog. 'Leiter-Operatoren' $\hat{J}^+ := \hat{J}_x + i\hat{J}_y$ bzw. $\hat{J}^- := \hat{J}_x - i\hat{J}_y$ den Eigenwert von \hat{J}_z um \hbar erhöhen bzw. erniedrigen, soweit möglich. Und zwar gelten folgende Aussagen, die man auf rein algebraischem Wege beweisen kann :

²²Der Operator \hat{b} ist also auch nicht unitär, denn für unitäre Operatoren \hat{U} würde $\hat{U}\hat{U}^+ = 1$ gelten, ohne die Kommutatorklammer.

²³Für Bahndrehimpulse sind diese Vertauschungsrelationen eine Folge der 'kanonischen Vertauschungsrelationen' für die Komponenten der Vektoren $\hat{\vec{p}}$ und $\hat{\vec{r}}$.

- Die Operatoren $\hat{\vec{J}}^2$ und \hat{J}_z sind vertauschbar und somit gleichzeitig diagonalisierbar.
- Für die orthonormierten abstrakten Eigenvektoren $|\psi_{J,M_J}\rangle$ gilt

$$\hat{\vec{J}}^2 |\psi_{J,M_J}\rangle = \hbar^2 J(J+1) |\psi_{J,M_J}\rangle, \quad (69)$$

mit ganzzahligem oder halbzahligem Wert von J ($= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$), wobei

$$\hat{J}_z |\psi_{J,M_J}\rangle = \hbar M_J |\psi_{J,M_J}\rangle, \quad (70)$$

mit $M_J = -J, -J+1, \dots, J$.

- Unter diesen Einschränkungen gilt

$$\hat{J}^\pm |\psi_{J,M_J}\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} |\psi_{J,M_J \pm 1}\rangle, \text{ sowie } \hat{J}^\pm |\psi_{J,\pm J}\rangle = 0. \quad (71)$$

Algebraisch sollte es also neben dem Bahndrehimpuls ($J = 0, 1, 2, \dots$) noch eine Art von Drehimpulsen geben, die kein klassisches Pendant haben ($J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$). Für $J = \frac{1}{2}$ ergibt sich der sog. Spin.

In der Tat können die oben angegebenen kanonischen Drehimpulsvertauschungsrelationen für $J = 1/2$ wie folgt realisiert werden: $\hat{\vec{J}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$, mit den Paulimatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (72)$$

Die Zustände ('Zweier-Spinoren') können dann wie folgt realisiert werden

$$\downarrow := |\psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \uparrow := |\psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (73)$$

6.3 Unitäre Äquivalenz; Darstellungs- und Bildwechsel; Ehrenfest-Theorem

Alle diese Aussagen sind nicht nur unabhängig von der benutzten Darstellung (z.B. Ortsdarstellung, Impulsdarstellung, eine der vielen Matrixdarstellungen), sondern auch von dem benutzten quantenmechanischen 'Bild' (Schrödingerbild, Heisenbergbild und Wechselwirkungsbild s.u.)²⁴; solche Darstellungs- und Bildwechsel werden durch unitäre Operatoren \hat{U} vermittelt, das sind auf dem ganzen Hilbertraum definierte lineare Operatoren, die als 'Drehung im Hilbertraum' interpretiert werden können, da sie die Skalarprodukte invariant lassen. Es soll also für alle $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ im Hilbertraum gelten:

$$|\psi'\rangle := \hat{U}|\psi\rangle, \quad \text{und} \quad \langle\psi'_1|\psi'_2\rangle = \langle\hat{U}\psi_1|\hat{U}\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\hat{U}^\dagger\hat{U}\psi_2\rangle = \langle\psi_1|\psi_2\rangle. \quad (74)$$

Man muss also für unitäre Transformationen fordern, dass $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{1}$ ist, oder $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$. Solche Operatoren können also, wenn sie nicht von der Zeit abhängen, in der Form $\hat{U} = e^{i\hat{A}}$ mit selbstadjungiertem \hat{A} realisiert werden. Den Übergang von der Orts- zur Impulsdarstellung, oder den Übergang zu verschiedenen Matrixtransformationen, kann man

²⁴W. Pauli hat z.B. noch vor Aufstellung der Schrödingergleichung in einem Handbuchartikel das Wasserstoffatom in der Heisenberg'schen Matrizenmechanik durchrechnen können. Eine abstrakte Behandlung ist u.a. in dem Buch von W. Döring durchgeführt.

so schreiben. Aber auch die in einem früheren Kapitel behandelte Eichtransformation (21), die i.a. explizit zeitabhängig ist, entspricht einer unitären Transformation.

Neben der Invarianz der Skalarprodukte gilt bei unitären Transformation auch eine Invarianz der Erwartungswerte, Vertauschungsrelationen u.s.w., wenn man die darin auftretenden Operatoren \hat{A} kovariant transformiert, nämlich

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle := \hat{U}^+|\psi\rangle \quad , \quad \hat{A} \rightarrow \hat{A}' := \hat{U}^+ \hat{A} \hat{U}. \quad (75)$$

Man kann leicht zeigen, dass solche Transformationen u.a. alle Erwartungswerte invariant lassen: $\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \equiv \langle \psi' | \hat{A}' \psi' \rangle$.

Den Übergang vom bisher ausschließlich benutzten Schrödingerbild zum Heisenbergbild und zum Wechselwirkungsbild, das auch als Diracbild bezeichnet wird, erhält man mit den im Folgenden beschriebenen speziellen Definitionen, indem man als unitäre Operatoren die Zeitentwicklungsoperatoren benutzt. Wir verwenden ferner die naheliegenden unteren Indizes S , H and W , die für die Namen 'Schrödinger', 'Heisenberg' und 'Wechselwirkung' stehen sollen. Es gilt also :

- Im Schrödingerbild sind die Zustände zeitabhängig, aber i.a. nicht die Operatoren (z.B. Ortsoperator, Impulsoperator,...). Es gilt also $|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle$. Dabei ist $\hat{U}(t, t_0)$ der eindeutig definierte unitäre Zeitentwicklungsoperator; er erfüllt die Schrödingergleichung $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_S \hat{U}(t, t_0)$ und geht $\rightarrow \hat{1}$ für $t \rightarrow t_0$. Dabei ist t_0 fest, aber beliebig.

- Im Heisenbergbild sind die Zustände zeitlich konstant, $|\psi'\rangle \equiv |\psi_H\rangle := |\psi_S(t_0)\rangle$. Für die Operatoren gilt also

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0). \quad (76)$$

Wendet man diesen Formalismus auf eine Matrixdarstellung an,

$(A_H)_{i,k}(t) := \langle (\psi_H)_i | \hat{A}_H(t) | (\psi_H)_k \rangle$, so erhält man quasi 'nebenbei' die Heisenbergsche Matrizenmechanik.

- Im Wechselwirkungsbild ('Diracbild') schließlich zerlegt man den Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ ($= \hat{\mathcal{H}}_S$) in einen 'ungestörten Anteil' und eine Störung: $\hat{\mathcal{H}}_S = \hat{H}_0 + \hat{V}_S$, wobei \hat{H}_0 nicht explizit von der Zeit abhängt, während V_S von der Zeit abhängen kann, aber nicht muss. Man führt dann als 'ungestörten Zeitentwicklungsoperator' die unitäre Transformation $\hat{U}_0(t, t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}$ ein und transformiert die Operatoren nur mit U_0 , d.h. man definiert

$$A_W(t) := U_0^+(t, t_0) \hat{A}_s \hat{U}_0(t, t_0). \quad (77)$$

($A_W(t)$ ist also eine mehr oder weniger „triviale“ Modifikation von A_s .)

Die Zeitentwicklung der Zustände im Wechselwirkungsbild ist dann festgelegt: Es gilt für $|\psi_W(t)\rangle := \hat{U}_0^+(t, t_0)|\psi_S(t)\rangle$ anstelle der Schrödingergleichung eine Art „nicht-triviale ‚Volkswagengleichung‘“:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial |\psi_w(t)\rangle}{\partial t} = \hat{V}_W(t) |\psi_w(t)\rangle. \quad (78)$$

Der ungestörte Anteil \hat{H}_0 des Hamiltonoperators ist also wegtransformiert, aber dafür hat man statt \hat{V}_S jetzt $\hat{V}_W(t)$.

Die formale Lösung der Gleichung (78) ist²⁵ die Störungsreihe ('Dysonreihe')

$$|\psi_W(t)\rangle = \left(\hat{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_W(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{V}_W(t_1) \hat{V}_W(t_2) + \dots \right) |\psi_w(t_0)\rangle, \quad (79)$$

die man auch symbolisch als $(\mathcal{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{V}_W(t_1)}) |\psi_W(t_0)\rangle$ abkürzen kann; den Operator \mathcal{T} bezeichnet man als 'Dyson'schen Zeitordnungsoperator', weil in (79) $t_1 \geq t_2 \geq \dots$ gilt.

Das Ehrenfest-Theorem besagt, dass für die Erwartungswerte (!) der quantenmechanischen Operatoren die für die klassische Physik essentiellen *kanonischen Gleichungen* der Hamiltonschen Mechanik gelten. Man beweist das Theorem am besten im Heisenbergbild; demnach gilt zunächst $\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{x}_H]$ und $\frac{d\hat{p}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{p}_H]$. Bei Ausführung der Kommutatoren erhält man dann mit $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ die 'kanonischen Gleichungen'

$$\frac{d\hat{x}_H}{dt} = \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \hat{p}_H} \quad \text{und} \quad \frac{d\hat{p}_H}{dt} = -\frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \hat{x}_H}. \quad (80)$$

Was lernt man aus Alledem für die Schule ? U.A. das Folgende:

- *Fast jedes zunächst als „Abstrusität“ erscheinende mathematische „statement“ (z.B. die algebraische Existenz des Spindrehimpulses) findet oft schon bald eine physikalische Realisierung.*
- *Diese kann sich u.U. als sehr wichtig herausstellen, auch wenn sie für den Anwender total unverständlich ist. Um ein besonders abschreckendes Beispiel zu geben, das in vielfacher Hinsicht zu denken gibt : Es ist ja bekannt, dass zu Anfang des Zweiten Weltkrieges der „oberste Kriegsherr“ Adolf Hitler in einer Kabinettsitzung seinen Postminister mit Hohn überschüttete, als dieser ihn auf die Möglichkeit der Atombombe hinweisen wollte: Der Postminister hatte den Sachverhalt vermutlich keineswegs verstanden, aber er hatte Gutachter. Zur Reaktion des damaligen „Führers“ kann man nachträglich nur sagen : „Gottseidank“.*
- *Dies betrifft zugleich die Formel „ $E = mc^2$ “ , auf die wir bereits in Band I eingegangen sind. Mit Quantenmechanik hat das Ganze scheinbar nichts zu tun, denn wir sind bei Skript III; man sollte aber an den Tunneleffekt denken ! - Was die Bedeutung des Spins anbetrifft, so regelt er, wie wir im Folgenden sehen werden, u.a. das sog. „Pauli-Prinzip“ (s.u.), das für den oft-zitierten „Otto Normalverbraucher“ u.a. schon deshalb wichtig ist, weil es mit dem Aufbau des Periodensystems der Elemente die gesamte Chemie beherrscht :*

7 Spindrehimpuls und Pauli-Prinzip (Spin-Statistik-Theorem)

7.1 Spindrehimpuls; Hamiltonoperator mit Spin

Kurz nach der Entdeckung der Quantenmechanik hat W. Pauli aufgrund der Experimente von Stern und Gerlach bzw. Einstein und de Haas postuliert, dass die Elektronen neben ihrem Bahndrehimpuls auch einen Spindrehimpuls mit Spinquantenzahl $s = 1/2$ besitzen und dass dementsprechend in der Ortsdarstellung die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, m_s)$ des Elektrons

²⁵wie man leicht durch Differenzieren nach t zeigen kann

nicht allein durch die Ortsvariablen \vec{r} sondern auch durch eine zweiwertige diskrete Variable $m_s = \pm\frac{1}{2}$ zu kennzeichnen sei, entsprechend den Eigenwerten $m_s\hbar$ der z -Komponente \hat{S}_z des Spindrehimpulses. Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms sind demnach bei ausgeschaltetem Magnetfeld und Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (s.u!) mit $s \equiv \frac{1}{2}$ von der Form

$$u_{n,l,s,m_l,m_s}(\vec{r}', m'_s) = R_{nl}(r') \cdot Y_{l,m_l}(\theta', \varphi') \cdot \chi_{s,m_s}(m'_s). \quad (81)$$

Die zwei orthogonalen Spinfunktionen sind $\chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}(m'_s) = \delta_{m'_s,\frac{1}{2}}$, entsprechend dem Zweierspinner $\alpha := \uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ bzw. $\chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}(m'_s) = \delta_{m'_s,-\frac{1}{2}}$, entsprechend dem Zweierspinner $\beta := \downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Den 'guten Quantenzahlen' n, l, s, m_l und m_s entsprechen dann die miteinander kommutierbaren Operatoren $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z und \hat{S}_z . In einem konstanten Magnetfeld $\vec{B} = \hat{z} B_z = \mu_0 \vec{H} = \mu_0 \hat{z} H_z$ erhält man dagegen $\hat{\mathcal{H}} = \frac{(\hat{p}-e\vec{A})^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - g\mu_B \vec{H} \cdot \frac{\hat{S}}{\hbar}$. Dabei ist o.B.d.A. $\vec{A} = \frac{1}{2} [\vec{B} \times \vec{r}] = \frac{B_z}{2} (-y, x, 0)$. Der Faktor g ist ziemlich genau 2 (genauer: 2.0023...) und ergibt sich aus den experimentellen Befunden bzw. aus der zugrunde liegenden relativistischen Diractheorie; $\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m}$ ist das sog. 'Bohrsche Magneton', ein elementares magnetisches Moment (dagegen ist $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs}/(\text{Am})$ die sog. 'Vakuumpermeabilität'). Die Spin-Bahn-Wechselwirkung (s.u.) ist immer noch vernachlässigt.

Wenn man in obiger Formel für $\hat{\mathcal{H}}$ die kinetische Energie (d.h. den ersten Term auf der rechten Seite) ausmultipliziert und jetzt zusätzlich die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, erhält man nämlich insgesamt

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - k(r) \frac{\hat{L}}{\hbar} \cdot \frac{\hat{S}}{\hbar} - \mu_B \vec{H} \cdot \frac{(\hat{L} + g\hat{S})}{\hbar} + \frac{\mu_0^2 e^2}{8m} \vec{H}^2 \cdot (x^2 + y^2). \quad (82)$$

Hier beschreibt der letzte Term, $\propto \vec{H}^2$, den Diamagnetismus – er ist meistens vernachlässigbar. Der vorletzte Term $\propto \vec{H}$ dagegen beschreibt Zeeman-Effekt und Paramagnetismus – er ist i.a. wichtig, und man erkennt am Auftreten des Faktors $g = 2$ explizit das anomale Verhalten des Spindrehimpulses \hat{S} , verglichen mit dem Bahndrehimpuls \hat{L} . Der drittletzte Term ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung: Ein in einem elektrostatischen Feld umlaufendes Elektron sieht nämlich im mitbewegten System das statische elektrische Feld teilweise als Magnetfeld, $\vec{H}' = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{\mu_0 c^2}$. Wegen $\vec{E} = \frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r}$ ergibt sich so ein zusätzlicher Beitrag der Form $-k(r) \frac{\hat{L}}{\hbar} \cdot \frac{\hat{S}}{\hbar}$ zum Hamiltonoperator, der oben bereits berücksichtigt wurde. Dabei ist $-k(r)$ positiv und $\propto 1/r^3$.

Im Folgenden denken wir an ein Atom mit vielen Elektronen, bei denen L und S die Quantenzahlen des Gesamtbahndrehimpulses und des Gesamtspindrehimpulses des Elektronensystems sind ('Russel-Saunders-Kopplung'). Auch m_l und m_s ersetzen wir durch die entsprechenden Symbole M_L und M_S . Der Hamiltonoperator für ein Elektron in der Außenschale dieses Atoms ist dann von der gerade angegebenen Form, aber mit den 'großen Symbolen' und (wegen der Abschirmung durch die inneren Schalen) mit $Z \rightarrow 1$.

7.2 Drehverhalten der Spinoren; Pauli-Prinzip (Vertauschungsverhalten)

Die Besonderheit der halbzahligen Spinorzustände zeigt sich u.a. in ihrem Verhalten gegenüber räumlichen Drehungen. Eine Drehung um die z -Achse um einen Winkel α kann man

ja bei einer gewöhnlichen Wellenfunktion $f(\varphi)$ durch die Operation $(\hat{D}_\alpha f)(\varphi) := f(\varphi - \alpha)$ beschreiben und dementsprechend den unitären Operator \hat{D}_α durch $e^{-i\alpha\hat{L}_z/\hbar}$ ausdrücken. Denn mit $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$ erhält man $\hat{D}_\alpha f(\varphi) = e^{-\alpha\frac{\partial}{\partial\varphi}}f(\varphi)$, also gerade die Taylorreihe für $f(\varphi - \alpha)$. Dementsprechend wird man die allgemeine Drehung eines Spinors vom Grade J um die z-Achse (o.B.d.A.) definieren durch $e^{-i\alpha\hat{J}_z/\hbar}|J, M_J\rangle$. Das Ergebnis, $e^{-i\alpha M_J}|J, M_J\rangle$, zeigt, dass Spinoren mit halbzahligem J sich bei einer Drehung um $\alpha = 2\pi$ nicht reproduzieren, sondern nur das Vorzeichen wechseln, weil $e^{-2\pi i/2} = -1$ ist. Erst eine Drehung um $\alpha = 4\pi$ führt zur Reproduktion.

Damit hängt das sogenannte Pauliprinzip zusammen. Es beschreibt das Vertauschungsverhalten der Wellenfunktionen identischer Teilchen, die sowohl 'elementar' als (u.U.) auch 'zusammengesetzt' sein dürfen. Solche Teilchen können wie die Elektronen einen halbzahligen Spin haben, sie heißen dann 'Fermionen'. Wenn sie dagegen wie die π -Mesonen einen ganzzahligen Spin haben, werden sie als 'Bosonen' bezeichnet. Man beschreibt die Wellenfunktion in der Ortsdarstellung dann in der Form $\psi(1, 2, \dots, N)$, wobei jede Variable $i = 1, \dots, N$ ein Quadrupel $i \hat{=} (\vec{r}'_i, (M'_S)_i)$ von Orts- und Spinvariablen bezeichnet. Außer der Quadratintegrierbarkeit der Wellenfunktion, $\int d1 \dots \int dN |\psi(1, 2, \dots, N)|^2 \stackrel{!}{=} 1$, mit $\int d1 := \sum_{M_1} \int d^3r_1$, fordert man beim Pauliprinzip folgendes Vertauschungsverhalten für den Austausch zweier Teilchen i und j :

$$\psi(\dots, j, i, \dots) \stackrel{!}{=} (-1)^{2S} \psi(\dots, i, j, \dots), \quad (83)$$

also mit $(-1)^{2S} = -1$ für Fermionen bzw. $+1$ für Bosonen. Dieses Postulat ist plausibel, weil ja eine Vertauschung der Teilchen i und j u.a. dadurch erreicht werden kann, dass Teilchen i eine Bewegung um 180° entlang eines Halbkreises bis zum Platz des Teilchens j und das Teilchen j die entgegengesetzte Bewegung auf dem diametral gegenüberliegenden Halbkreis durchführt; insgesamt wird also eine Drehung um 2π vorgenommen.

Zulässige Zustände eines Systems identischer Fermionen sind also Linearkombinationen aus antisymmetrisierten Produktfunktionen ('Slaterdeterminanten') orthonormierter Einteilchenfunktionen. Die Slaterdeterminanten sind von der Form

$$\begin{aligned} \psi_{u_1, u_2, \dots, u_N}^{\text{Slater}}(1, 2, \dots, N) &:= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \binom{i_1 \ \dots \ i_N}{1 \ \dots \ N} (-1)^P u_1(i_1) \cdot u_2(i_2) \cdot \dots \cdot u_N(i_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & , & u_2(1) & , & \dots & , & u_N(1) \\ u_1(2) & , & u_2(2) & , & \dots & , & u_N(2) \\ \dots & , & \dots & , & \dots & , & \dots \\ u_1(N) & , & u_2(N) & , & \dots & , & u_N(N) \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Jeder Einteilchenzustand darf in einer solchen 'Slaterdeterminante' nur einmal vorkommen (darf 'nur einfach besetzt sein'), weil sonst die Determinante Null ist; \rightarrow sog. 'Pauli-Verbot'.

Das Pauliprinzip hat enorme Auswirkungen in der Atom-, Molekül- und Festkörperphysik samt der Chemie, worauf wir hier aber nicht weiter eingehen, da dies Gegenstand eigener Vorlesungen wäre. Wenn man z.B. versucht, den Grundzustand eines N -Elektronensystems mit einer einzigen antisymmetrisierten Produktfunktion ('Slaterdeterminante') energetisch optimal zu approximieren, statt mit einer Summe verschiedener Slater-Determinanten, spricht man von der Hartree-Fock-Näherung.

Natriumatome, obwohl sie aus lauter Fermionen zusammengesetzt sind und obwohl sowohl der Gesamtspin der Elektronenhülle als auch der Gesamtspin des Kerns *halbzahlig* sind, zählen (als zusammengesetzte Teilchen betrachtet d.h. 'bei extrem tiefen Temperaturen' gemessen) zu den Bosonen, weil Elektronenspin und Kernspin zu einem *ganzzahligen* Gesamtspin zusammengesetzt werden müssen (infolge der unten erwähnten Hyperfein-Wechselwirkung).

Im Folgenden wird aber wieder nur die Physik der Elektronenhülle betrachtet.

8 Spin-Bahn-Wechselwirkung, Addition von Drehimpulsen

8.1 Zusammensetzungsregeln; Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Selbst bei identisch-verschwindendem Magnetfeld sind M_L und M_S mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung keine 'guten Quantenzahlen' mehr, d.h. dass \hat{L}_z und \hat{S}_z nicht mehr mit $\hat{\mathcal{H}}$ kommutieren. Es kommutieren aber noch \vec{J}^2 , das Quadrat des Gesamtdrehimpulses $\vec{J} := \vec{L} + \vec{S}$, und die z-Komponente $\hat{J}_z := \hat{L}_z + \hat{S}_z$ miteinander und mit $\hat{\mathcal{H}}$, und wechselseitig auch mit \vec{L}^2 und \vec{S}^2 . In der Tat ist ja $2\vec{L} \cdot \vec{S} (\propto \delta\mathcal{H}) = \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2$.

Die miteinander und mit $\hat{\mathcal{H}}$ vertauschbaren Operatoren sind also bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung: $\hat{\mathcal{H}}$, \vec{L}^2 , \vec{S}^2 , \vec{J}^2 und \hat{J}_z ; die zugehörigen 'guten Quantenzahlen' sind n , L , S , J und M_J , nicht mehr n , L , S , M_L und M_S .

Man muss daher aus den Produktfunktionen $R_{n,L}(r') \cdot Y_{L,M_L}(\theta', \varphi') \cdot \chi_{S,M_S}(M'_S)$ solche Linearkombinationen bilden, (abstrakte) Zustände der Art

$$|\psi_{n,L,S,J,M_J}\rangle := \sum_{M_L, M_S} c_{M_L, M_S}^{(L,S,J,M_J)} R_{n,L}(r') \cdot Y_{L,M_L}(\theta', \varphi') \cdot \chi_{S,M_S}(M'_S), \quad (84)$$

dass sich Eigenzustände zu \vec{J}^2 und \hat{J}_z mit Eigenwerten $\hbar^2 J(J+1)$ bzw. $\hbar M_J$ ergeben.²⁶ Dies ist dann und nur dann möglich, wenn J einer der folgenden Werte ist: $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$. Ferner muss M_J einer der Werte $-J, -J+1, \dots, +J$ sein, und es ist $M_J = M_L + M_S$. Die in Gleichung (84) auftretenden Koeffizienten heißen 'Clebsch-Gordan-Koeffizienten' (Vorsicht: Bzgl. der Schreibweise gibt es leider sehr unterschiedliche Konventionen.)

8.2 Feinstruktur der p-Niveaus; Hyperfeinstruktur

Ein ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung sechsfaches p-Niveau (d.h. $l = 1$; $2 \times (2l + 1) = 6$) des Leuchtelektrons eines Alkaliatoms spaltet unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung in ein vierfaches $p_{\frac{3}{2}}$ -Niveau mit $j = l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ mit positiver Energieverschiebung und ein zweifaches $p_{\frac{1}{2}}$ -Niveau zu $j = l - \frac{1}{2}$ mit doppelt so großer negativer Energieverschiebung auf. Der 'Energieschwerpunkt' der sechs Niveaus bleibt also erhalten.

Ähnlich wie die sog. Feinstruktur auf der Kopplung von \vec{L} und \vec{S} durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung basiert, $\delta\mathcal{H}_{\text{Fein}} \propto k(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$, beruht die extrem schwache Hyperfeinstruktur

²⁶Bei konsequenter Schreibweise wird man den in Gleichung (84) definierten abstrakten Zustand in der Form $\langle r', \theta', \varphi', M'_J | \psi_{n,L,S,J,M_J} \rangle :=$ rechte Seite von (84) ... definieren, so wie man eine abstrakte Funktion $|\psi\rangle$ durch die Funktionswerte $\psi(\vec{r}) := \langle \vec{r} | \psi \rangle$ definieren kann. Die Radialfunktion $R_{n,L}(r')$ ist 'dummy' und wird üblicherweise durch 1 ersetzt.

auf der Kopplung des Gesamtdrehimpulses der Elektronenhülle, \vec{J} , und des Kernspins \vec{I} zum Gesamtdrehimpuls des Atoms, $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Und zwar gilt wiederum $\delta\mathcal{H}_{\text{Hyperfein}} = c \vec{J} \cdot \vec{I}$, wobei die Konstante c proportional zum magnetischen Moment des Kerns und zum Magnetfeld ist, das die Elektronenhülle am Kernort ausübt. Auf diese Weise wird u.a. die berühmte 21 cm – Linie des neutralen Wasserstoffatoms erzeugt, die in der Radio-Astronomie wichtig ist.

8.3 Vektormodell der Drehimpulsquantisierung

Die oben beschriebenen mathematischen Regeln der Drehimpulsquantisierung lassen sich in einem sog. Vektormodell veranschaulichen (nicht begründen): Zwei klassische Vektoren \vec{L} bzw. \vec{S} der Länge $\hbar\sqrt{L \cdot (L + 1)}$ bzw. $\hbar\sqrt{S \cdot (S + 1)}$ präzedieren um den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, einen Vektor der Länge $\hbar\sqrt{J \cdot (J + 1)}$, mit den oben angegebenen Einschränkungen für die zugelassenen Werte der Quantenzahl J bei gegebenem L und S . Der Gesamtdrehimpulsvektor \vec{J} präzediert seinerseits um die z -Achse, wobei die J_z -Komponente den Wert $\hbar M_J$ annimmt. Machen Sie sich selbst eine Zeichnung.

9 Das Ritzsche Minimalverfahren

beruht auf folgendem Satz, der leicht zu beweisen ist: Es sei $\hat{\mathcal{H}}$ nach unten beschränkt. Dann gilt für die Grundzustandsenergie E_0 des Systems und jeden von Null verschiedenen Zustand $|\psi\rangle$ des Definitionsbereiches von \mathcal{H} :

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (85)$$

Gleichheit gilt hierbei genau dann, wenn $\hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle$.

Der Satz gibt zu Näherungsverfahren wie der oben erwähnten Hartree-Fock-Näherung Anlass, indem man die rechte Seite dieser Ungleichung nicht über den gesamten Definitionsbereich von \mathcal{H} , sondern nur über einen Teilraum \mathcal{T} minimiert. Nachteil dieser Verfahren ist, dass sie i.a. „unkontrolliert“ sind: Wenn man z.B. die Grundzustände des harmonischen Oszillators, $\psi_0(x) \propto e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$, bzw. des H-Atoms, $\psi_{n=1}(r) \propto e^{-\frac{r}{a_0}}$, nach dem Ritz'schen Minimalprinzip erhalten will, muss \mathcal{T} diese Zustände *enthalten*. (Dabei sind $x_0 (= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}})$ bzw. $a_0, \frac{\hbar^2}{ma_0} \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, die bereits früher angegebenen charakteristischen Längen; für die n -te Schale des Wasserstoffatoms ist der charakteristische Radius $r_n \equiv n \cdot a_0$.)

10 Störungsrechnung

10.1 Formalismus; Ergebnisse

Systematischer ist die Schrödingersche Störungsrechnung: Gegeben sei ein 'gestörter' Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}_1$, mit einem reellen Störparameter λ . Der ungestörte Hamiltonoperator H_0 und der Störoperator sollen nicht explizit von der Zeit abhängen. \hat{H}_0 habe die diskreten Eigenzustände $u_n^{(0)}$ mit den Eigenwerten $E_n^{(0)}$. Dann wird angesetzt:

$$u_n = u_n^{(0)} + \lambda \cdot u_n^{(1)} + \lambda^2 \cdot u_n^{(2)} + \dots, \text{ und analog : } E_n = E_n^{(0)} + \lambda \cdot E_n^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_n^{(2)} + \dots \quad (86)$$

Diese Störungsreihen konvergieren i.a. *nicht*, ebenso wie die Taylorreihe einer Funktion i.a. nicht konvergiert. Nicht-Konvergenz gilt insbesondere dann, wenn \hat{H}_1 das Spektrum des Hamiltonoperators wesentlich verändert, indem die Störung z.B. für geeignetes λ den Hamiltonoperator zu einem nach unten unbeschränkten Operator macht. Die Ergebnisse sind aber auch dann noch für 'hinreichend kleine λ ' als asymptotische Näherung in der Regel sehr nützlich, wie das ja auch bei der Taylorentwicklung gilt.

Bei den Ergebnissen muss man nach der Entartung der betrachteten Eigenzustände unterscheiden:

- Wenn $u_n^{(0)}$ *nicht* energetisch entartet ist, gilt

$$E_n^{(1)} = \langle u_n^{(0)} | \hat{H}_1 | u_n^{(0)} \rangle, \text{ und } E_n^{(2)} = - \sum_{m (\neq n)} \frac{|\langle u_m^{(0)} | \hat{H}_1 | u_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (87)$$

sowie

$$|u_n^{(1)}\rangle = - \sum_{m (\neq n)} |u_m^{(0)}\rangle \frac{\langle u_m^{(0)} | \hat{H}_1 | u_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (88)$$

Weil also die Störung zur Beimischung angeregter Zustände zum Grundzustand führt, ergibt die zweite Ordnung der Störungsrechnung immer einen negativen Energiebeitrag ('Energieabsenkung des Grundzustandes durch Polarisation').

- Entartungsfall: Wenn etwa $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \dots = E_f^{(0)}$ ist, wird diese Entartung durch die Störung i.a. aufgehoben, und die i.a. verschiedenen Werte $E_n^{(1)}$, für $n = 1, \dots, f$, sind die Eigenwerte der $f \times f$ -dimensionalen hermiteschen Matrix $V_{i,k}^{(0)} := \langle u_i^{(0)} | \hat{H}_1 | u_k^{(0)} \rangle$, mit $i, k = 1, \dots, f$. Sie können also erneut allein aus der Kenntnis der betroffenen Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators mit \hat{H}_1 berechnet werden; man muss allerdings „die richtigen Linearkombinationen“ bilden, um die Eigenvektoren der Störmatrix zu erhalten.

Zur Durchführung der Diagonalisierung berechnet man i.a. zunächst die Eigenwerte, E ($\equiv E^{(1)}$), und zwar durch Null-Setzen der Determinante

$$\begin{vmatrix} V_{1,1} - E & , & V_{1,2} & , & V_{1,3}, \dots & , & V_{1,f} \\ V_{2,1} & , & V_{2,2} - E & , & V_{2,3}, \dots & , & V_{2,f} \\ \dots & , & \dots & , & \dots & , & \dots \\ V_{f,1} & , & V_{f,2} & , & V_{f,3}, \dots & , & V_{f,f} - E \end{vmatrix} \quad (89)$$

und anschließend im Bedarfsfall die Eigenvektoren (c_1, c_2, \dots, c_f) durch Einsetzen der Eigenwerte in $(f - 1)$ zugehörige Matrixgleichungen, z.B. für $f = 2$ in die Gleichung $(V_{1,1} - E) \cdot c_1 + V_{1,2} \cdot c_2 = 0$. (Die zum Eigenwert $E = E^{(1)}$ gehörige sog. „richtige Linearkombination“ ist dann, ggf. nach Normierung, $\sum_{i=1}^f c_i \cdot u_i^{(0)}$).

Soweit die Störungstheorie *erster* Ordnung mit Entartung.

Die weiter oben in (87) und (88) angegebenen Formeln *zweiter* Ordnung, d.h. für $E_n^{(2)}$ und $u_n^{(1)}$, gelten für $n = 1, \dots, f$ auch bei Entartung, sofern man bei der Summation über m die Werte $m = 1, \dots, f$ ausschließt.

10.2 Atome im elektrischen Feld: Der lineare Stark-Effekt beim H-Atom

Als erstes Beispiel für Störungstheorie 1. Ordn. mit Entartung behandeln wir den 'Linearen Stark-Effekt beim Wasserstoff'. Hier hat man es für $n = 2$ mit vierfacher Entartung ($l=1$) zu tun ($u_i^{(0)} \propto Y_{00}, \propto Y_{10}, \propto Y_{1,+1}$ und $\propto Y_{1,-1}$, für $i = 1, \dots, 4$). Die Störung ist $\lambda \hat{H}_1 = -eF \cdot z$, mit der elektrischen Feldstärke F . Mit $z = r \cos \theta$ findet man, dass von der 4×4 -Störmatrix nur die Matrixelemente $V_{21} = V_{12} \propto \langle Y_{00} | \cos \theta | Y_{10} \rangle$ von Null verschieden sind, sodass die Störmatrix leicht diagonalisiert werden kann, da die Zustände $u_3^{(0)}$ und $u_4^{(0)}$ nicht betroffen sind. Die relevanten Eigenzustände sind $u_{\pm}^{(0)} := \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1^{(0)} \pm u_2^{(0)})$; sie haben ein elektrisches Dipolmoment $e \langle u_{\pm}^{(0)} | z | u_{\pm}^{(0)} \rangle = \pm 3e \cdot a_0$, das sich parallel zum elektrischen Feld einstellt, wodurch sich die durch das elektrische Feld induzierte Energieaufspaltung ergibt.

Nur beim Wasserstoffatom kann ein *linearer* Stark-Effekt auftreten, weil bei anderen Atomen Zustände mit $l = 0$ nicht mit solchen mit $l = 1$ entartet sind. Störungsrechnung zweiter Ordnung ergibt bei den anderen Atomen einen quadratischen Starkeffekt; in diesem Fall ist das elektrische Dipolmoment selbst proportional zu F und der Energieunterschied $\propto F^2$. Der Grundzustand des Atoms wird dabei – wie oben erwähnt – immer energetisch abgesenkt.

10.3 Atome im Magnetfeld: Der Zeeman-Effekt

Unter dem Einfluss eines Magnetfeldes spaltet der $(2J+1)$ -fach entartete Zustand $|\psi_{n,L,S,J,M_J}\rangle$ auf: $M_J = -J, -J+1, \dots, J$. In 'entarteter Störungstheorie erster Ordnung' muss man die mit den Zuständen $|M_J\rangle := |\psi_{n,L,S,J,M_J}^{(0)}\rangle$ und dem Störoperator $\hat{H}_1 := -\mu_B H_z \cdot (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$ gebildete $(2J+1) \times (2J+1)$ -dimensionale hermitesche Störmatrix $\langle M_J | \hat{H}_1 | M_J' \rangle$ diagonalisieren. Es zeigt sich, dass diese Matrix in der gewählten Basis bereits diagonal ist, und dass in linearer Ordnung bezüglich H_z gilt:

$$E_{n,L,S,J,M_J} = E_{n,L,S,J}^{(0)} - g_J(L, S) \cdot \mu_B \cdot H_z \cdot M_J. \quad (90)$$

Dabei ist $g_J(L, S)$ der sogenannte Landé-Faktor, nämlich

$$g_J(L, S) = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (91)$$

Beim Beweis wurde das sog. Wigner-Eckart-Theorem benutzt. (Es gibt auch eine elementare Herleitung mit dem oben erwähnten Vektormodell der Drehimpulszusammensetzung.)

11 Zeitabhängige Störungsrechnung; Fermis 'Goldene Regeln'

11.1 Formalismus und Resultate; die 'Goldenen Regeln'

Es sei nun vorausgesetzt, dass im Schrödingerbild der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}_S = \hat{H}_0 + \hat{V}_\omega \exp(-i\omega t) + \hat{V}_{-\omega} \exp(+i\omega t) \quad (92)$$

explizit zeitabhängig ist. Die Hermizität des Hamiltonoperators erfordert, dass $\hat{V}_{-\omega} = \hat{V}_\omega^\dagger$. Es sei vorausgesetzt, dass die Störung zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ eingeschaltet wurde und dass sich das System zu diesem Zeitpunkt im Zustand $\psi_i^{(0)}(t) := u_i^{(0)} e^{-i\omega_i^{(0)} t}$ befunden hat. Hier und im Folgenden benutzen wir die Abkürzungen $\omega_i^{(0)} := E_i^{(0)} / \hbar$ und $\omega_{fi} := \omega_f^{(0)} - \omega_i^{(0)}$.

Wir entwickeln dann den Zustand $\psi(t)$, der sich aus diesem Anfangszustand (i='initial state') im Schrödingerbild durch die Störung entwickelt, in der Form

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \cdot \exp(-i\omega_n^{(0)}t) \cdot u_n^{(0)}(\vec{r}). \quad (93)$$

(Im Wechselwirkungsbild, definiert durch $\psi_W(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\psi(t)$, erhalten wir stattdessen die einfachere Formel $\psi_W(t) = \sum_n c_n(t) \cdot u_n^{(0)}(\vec{r})$, und auch die Matrixelemente des Störoperators vereinfachen sich zu $\langle(\psi_W)_n(t)|\hat{V}_W(t)|(\psi_W)_i(t)\rangle = e^{i(\omega_n - \omega_i - \omega)t} \cdot \langle u_n^{(0)}|\hat{V}_\omega u_i^{(0)}\rangle + \dots$, wobei $+\dots$ Terme andeutet, in denen ω durch $(-\omega)$ ersetzt ist.)

Die Schrödingergleichung führt für $f \neq i$ auf folgendes Ergebnis

$$c_f(t) = -\frac{1}{\hbar} V_{fi}^{(0)} \cdot \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega}. \quad (94)$$

Dabei wurden nur die linearen Terme in \hat{V} berücksichtigt und die nichtresonanten Terme $\propto \hat{V}_\omega^+ e^{+i\omega t}$, also mit $\omega \rightarrow (-\omega)$, weggelassen; $V_{fi}^{(0)}$ steht für $\langle u_f^{(0)}|\hat{V}_\omega u_i^{(0)}\rangle$; f steht für 'final state'. Quadrierung ergibt somit

$$|c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{fi}^{(0)}|^2 \cdot \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2}}{(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2})^2}. \quad (95)$$

Dies ergibt ein periodisches An- und Absteigen mit der 'Poincaré'schen Wiederkehrzeit' $\Delta t = 2\pi/|\omega_{fi} - \omega|$.

Hat man eine inkohärente Strahlungsquelle mit n unkorrelierten Strahlern derselben Frequenz ω , z.B. $\hat{V}_\omega e^{-i\omega t} \rightarrow \sum_{\alpha=1}^n \hat{V}_\omega e^{i(r(\alpha) - \omega)t}$ mit zufälligen Phasen $r(\alpha)$, dann erhält man das n -fache des Ergebnisses (95), bei kohärenter Einstrahlung (Laser !) dagegen das n^2 -fache. Im letzten Fall ist es aber nicht sinnvoll, die zeitabhängige Störungsrechnung einfach mit der ersten Ordnung abzurechnen.

An dieser Stelle erfolgt der Übergang von der bis dahin reversiblen Quantenmechanik zur Irreversibilität. Wenn man ein Kontinuum inkohärenter Strahlungsquellen vorliegen hat (d.h. $\sum_{\omega_\alpha} \dots \rightarrow \int d\omega_\alpha \rho_\gamma(\omega_\alpha) \dots$, erhält man als Übergangsrate $W_{i \rightarrow f}$ (=Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit)

$$W_{i \rightarrow f} := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{|c_f(t)|^2}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \overline{|V_{fi}^{(0)}|^2} \cdot \rho_\gamma(\omega_{fi}). \quad (96)$$

Beim Beweis wurde benutzt, dass formal $\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin^2 \frac{(\omega_{fi} - \omega) \cdot t}{2}}{(\frac{\omega_{fi} - \omega}{2})^2 \cdot t} \right) = 2\pi \delta(\omega_{fi} - \omega)$ ist. Die Matrixelemente sind dabei inkohärent gemittelt, wie durch den Querstrich angedeutet.

Diese Formel beschreibt Übergänge von einem energetisch niedrigeren diskreten Niveau i zu einem energetisch höheren diskreten Niveau f , durch 'induzierte Absorption' von Strahlung der inkohärenten Strahlungsdichte $\rho_\gamma(\omega)$. Der Energiesatz, $\omega = \omega_f - \omega_i$, ist dabei durch die δ -Funktion explizit gewährleistet. Durch Vertauschung von f und i und den Übergang $\omega \rightarrow (-\omega)$ erhält man die entsprechende Formel für die induzierte Emission von Strahlung. Es gibt aber auch spontane Emission von Strahlung. Deren Übergangsrate ist $\propto |\omega_{fi}|^3$, so dass es dementsprechend schwer ist, die zum Betrieb von Röntgenlasern notwendige Besetzungsinversion durch optisches Pumpen zu erzeugen.

Eine entsprechende Formel erhält man auch für inkohärente Übergänge von einem diskreten Niveau i in ein Kontinuum \mathcal{K} mit der Zustandsdichte $\rho_f(E)$ der Endzustände, nämlich

$W_{i \rightarrow \kappa} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{fi}^{(0)}|^2} \rho_f(E_i + \hbar\omega)$. Solche Formeln werden als 'Fermis Goldene Regeln' bezeichnet.

Im Bild 2 ist ein sog. Feynman-Diagramm für einen Prozess mit *induzierter Absorption* dargestellt :

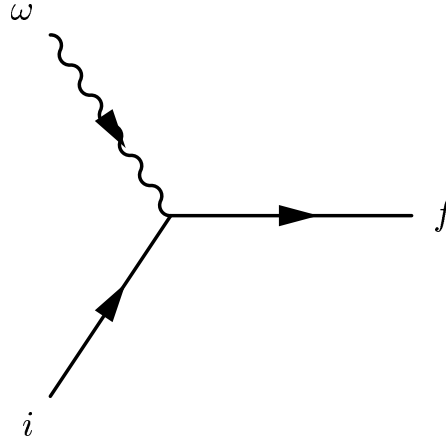


Abbildung 2: Ein sog. Feynman-Diagramm für einen induzierten Absorptionsprozess

Die durchgezogenen Linien mit den Symbolen i bzw. f entsprechen einem System im Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ bzw. im Endzustand $|\psi_f\rangle$, z.B. einem Atom mit den Energieniveaus E_i bzw. $E_f (> E_i)$ oder einem von Links nach Rechts propagierenden Teilchen (bzw. im Kristall: Quasiteilchen); sie haben Impulse $\vec{p}_i := \vec{p}$ bzw. $\vec{p}_f := \vec{p} - \vec{q}$. Die *auslaufende* Wellenlinie mit dem Symbol ω entspricht einem Strahlungsquant mit der Energie $\hbar \cdot \omega$ und dem Impuls \vec{q} , welches das System 'aus dem Anfangszustand in den Endzustand pumpt'. Die *Energieerhaltung*, $\hbar \cdot \omega_f = \hbar \cdot \omega_i + \hbar \cdot \omega$, gilt immer; bei Translationsinvarianz gilt auch *Impulserhaltung* (bzw. *Quasi-Impuls-Erhaltung*), $\vec{p}_f = \vec{p}_i + \vec{q}$ (bzw. $\hbar \vec{p}_f = (\hbar \cdot \vec{p}_i - \vec{q}) + \vec{q}$). Der entsprechende Prozess mit *induzierter Emission* hätte statt der (von Links) *einlaufenden* Wellenlinie eine (nach Rechts) *auslaufende* Wellenlinie.

11.2 Die sog. Auswahlregeln

Aus Fermis 'Goldenen Regeln' ergeben sich zwanglos sog. Auswahlregeln; sie beruhen im wesentlichen auf Symmetrie-Argumenten. Dazu konzentrieren wir uns auf die Abhängigkeit der Übergangsrates von den Matrixelementen, d.h. deren Betragsquadrat, und betrachten als einfachstes Beispiel eine Störung mit sog. σ -Symmetrie, d.h. $\hat{V} \propto z$, also $\propto \cos \vartheta$, d.h. $\propto Y_{l_2=1, m_2=0}$, und einen speziellen Anfangszustand ohne jede Winkelabhängigkeit, also $|i\rangle \propto Y_{l_1=0, m_1=0}$. Dann ergibt sich nur dann ein von Null verschiedenes Matrixelement $\langle f | \cos \vartheta | i \rangle$, wenn $|f\rangle \propto Y_{l_f=1, m_f=0}$ ist, also $l_f - l_i = 1$, $m_f = m_i (= 0)$. Weitere Auswahlregeln für andere Fälle, z.B. Störungen mit π_{\pm} -Symmetrie, d.h. $\propto (x \pm iy)$, ergeben sich analog, im Einklang mit den Zusammensetzungsregeln für Drehimpulse.

12 Magnetismus: ein Phänomen mit entscheidendem Einfluss der Quantenmechanik

12.1 Das H₂-Molek. nach Heitler und London; Singulett- und Triplettzustände; Heisenbergmodell des Magnetismus

Dieses Kapitel dient auch zur Vorbereitung des folgenden Kapitels 'Zur Interpretation der Quantenmechanik'. Wir behandeln zunächst exemplarisch das Wasserstoffmolekül nach Heitler und London. Der Hamiltonoperator für die beiden Elektronen ist

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left(-\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{AB}} \right). \quad (97)$$

Dabei ist r_{12} der Abstand der beiden Elektronen, R_{AB} der Abstand der beiden als 'fest positioniert' angenommenen Kerne und z.B. r_{1B} der Abstand des ersten Elektrons vom Kern B . Die vier letzten Terme kann man als Störung der ersten vier Terme ansehen.

Da der Hamiltonoperator a) nicht vom Spin abhängt und b) bezüglich 1 und 2 permutationssymmetrisch ist, können die Eigenfunktionen a') als Produkt von Orts- und Spinfunktionen angesetzt werden und müssen b') bestimmte Parität bezüglich der Vertauschung der Ortsvariablen \vec{r}_1 und \vec{r}_2 besitzen. Wegen des Pauliprinzips müssen ferner die Orts- und Spinfunktion komplementäres Vertauschungsverhalten besitzen, d.h. eine bei Vertauschung symmetrische Ortsfunktion $\Phi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ muss mit einer antisymmetrischen Spinfunktion $\chi_-(1, 2)$ multipliziert werden, und umgekehrt. Man erhält also als Ansatz die sogenannten Triplett-Kombinationen

$$\psi_{Tr.} := \Phi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi_+(1, 2) \quad (98)$$

und die analoge Singulett-Kombination

$$\psi_{Si.} := \Phi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi_-(1, 2). \quad (99)$$

Es gibt nämlich drei orthonormierte Triplett-Spinfunktionen $\chi_+(1, 2)$ ($= +\chi_+(2, 1)$),

$$\begin{aligned} |S = 1, M = +1\rangle &:= \alpha(1)\alpha(2) && = \uparrow\uparrow \\ |S = 1, M = 0\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) && = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |S = 1, M = -1\rangle &:= \beta(1)\beta(2) && = \downarrow\downarrow, \end{aligned}$$

aber nur eine einzige dazu orthogonale Singulett-Spinfunktion $\chi_-(1, 2)$ ($= -\chi_-(2, 1)$),

$$|S = 0, M = 0\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow). \quad (100)$$

Die Funktionen sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Gesamtspins, $(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 |S, M\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M\rangle$ und $((\hat{S}_z)_1 + (\hat{S}_z)_2) |S, M\rangle = \hbar M |S, M\rangle$, mit den oben angegebenen Werten, nämlich $S = 1$ für die Triplettzustände und $S = 0$ für den Singulettzustand. (Übungsaufgabe! Übrigens kann man das, was oben über die Zusammensetzung von Drehimpulsen und die sog. Clebsch-Gordan-Koeffizienten gesagt wurde, sehr gut an diesem expliziten Beispiel demonstrieren.)

Wenn man die Φ_{\pm} wie folgt durch Wasserstoffgrundzustandsfunktionen approximiert

$$\Phi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) := \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm |S_{A,B}|^2)}} [u_A(\vec{r}_1)u_B(\vec{r}_2) \pm u_B(\vec{r}_1)u_A(\vec{r}_2)], \quad (101)$$

dann erhält man mit dem Überlappintegral

$$S_{A,B} := \int d^3r_1 (u_A(\vec{r}_1))^* u_B(\vec{r}_1), \quad (102)$$

dem Coulombintegral

$$C_{A,B} := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{u_A^*(\vec{r}_1)u_B^*(\vec{r}_2)u_B(\vec{r}_2)u_A(\vec{r}_1)}{r_{12}} \quad (103)$$

und dem sog. Austauschintegral

$$J_{A,B} := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{u_A^*(\vec{r}_1)u_B^*(\vec{r}_2)u_A(\vec{r}_2)u_B(\vec{r}_1)}{r_{12}} \quad (104)$$

bis auf kleinere Korrekturen das folgende Ergebnis

$$E_{Triplett} \cong \text{konst.} + \frac{C_{A,B} - J_{A,B}}{1 - |S_{A,B}|^2} \quad (105)$$

und

$$E_{Singulett} \cong \text{konst.} + \frac{C_{A,B} + J_{A,B}}{1 + |S_{A,B}|^2}. \quad (106)$$

Der Triplettzustand liegt energetisch höher (!) als der Singulettzustand, und zwar um

$$\Delta E \cong 2 \cdot \frac{C_{A,B}|S_{A,B}|^2 - J_{A,B}}{1 - |S_{A,B}|^4} > 0. \quad (107)$$

Denn $C_{A,B}$ ist von der Größenordnung 10 eV und $J_{A,B}$ von der Größenordnung 1 eV , sodass wegen des relativ großen Wertes von $|S_{A,B}|$ der Energieunterschied ΔE positiv ist, und zwar im Grundzustand des Wasserstoffmoleküls von der Größenordnung 10 eV . (Der qualitative Verlauf der Kurven $E_{Singulett}(R_{AB})$ und $E_{Triplett}(R_{AB})$ als Funktion des Abstands R_{AB} der beiden Atomkerne wurde in der Vorlesung angegeben, desgleichen der Gleichgewichtsabstand und die Dissoziationsenergie.)

Wegen des komplementären Vertauschungsverhaltens von Orts- und Spinfunktion kann man diese Resultate, die auf das Zusammenspiel von Coulombwechselwirkung und Pauliprinzip zurückgehen, auch rein deskriptiv durch einen von Dirac eingeführten *Spin-Ersatzoperator* beschreiben, der bis auf eine Konstante dieselben Energieeigenwerte liefert, nämlich

$$\underline{\hat{H}^{\text{eff}}} = -2 \cdot J_{A,B}^{\text{eff}} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B, \quad (108)$$

der angewandt auf Spinfunktionen $|S, M\rangle$ das Resultat $-J_{A,B}^{\text{eff}} \cdot (S(S+1) - \frac{3}{2})|J, M\rangle$ liefert.

Dabei gilt mit Gleichung (107): $J_{A,B}^{\text{eff}} = \frac{J_{A,B} - |S_{A,B}|^2 \cdot C_{A,B}}{1 - |S_{A,B}|^4}$.

Die Verallgemeinerung von Gl. (108) auf Systeme vieler Atome wird als Heisenbergmodell des Magnetismus bezeichnet.

Die in diesem Modell auftretenden 'effektiven Austauschkopplungen' J_{lm}^{eff} ergeben sich also aus dem Zusammenspiel von Coulombwechselwirkung und Pauliprinzip. $J_{A,B}^{\text{eff}}$ und $J_{A,B}$ können

insbesondere unterschiedliches Vorzeichen haben: Sind die $J_{lm}^{\text{eff}} \leq 0$ (obwohl $J_{A,B}$, wie man zeigen kann, stets nicht-negativ ist), dann erhält man wie im vorliegenden Fall diamagnetische Moleküle bzw. antiferromagnetische Festkörper, bei positiven J_{lm}^{eff} erhält man dagegen paramagnetische Moleküle, wie das Sauerstoffmolekül, bzw. ferromagnetische Festkörper.

Die Quantenmechanik wirkt sich hier konsequent in allen Einzelheiten aus und führt so zu wichtigen Phänomenen, die in der klassischen Physik nicht erklärbar sind (Magnetismus, Supraleitung,...). So haben etwa Bohr und van Leeuwen schon vor der Entdeckung der Quantenmechanik bewiesen, dass der Magnetismus nicht allein mit Bahndrehimpulsen (z.B. nicht allein durch Kreisströme) erklärt werden kann.

12.2 Die Hundsche Regel. Warum ist Sauerstoff paramagnetisch ?

Dafür, dass die meisten zweiatomigen Moleküle diamagnetisch sind, so wie eben beim Wassermolekül vorgerechnet, ist entscheidend, dass in den meisten Fällen die beiden äußersten Elektronen nur ein einziges Molekülorbital zur Verfügung haben, das für die Besetzung infrage kommt; und nach dem Pauliprinzip ist das nur in einem Singulettzustand möglich ($\psi = u_A(\vec{r}_1)u_B(\vec{r}_2)\chi_{-}(1,2)$). Einige wenige Moleküle, wie der Sauerstoff, sind aber paramagnetisch: Wenn sich nämlich nicht ein einziges Orbital, sondern mindestens zwei verschiedene, orthogonale, aber energetisch entartete Orbitale u_A und u_B für die beiden relevanten Elektronen zur Besetzung anbieten, etwa zwei π_{\pm} -Molekülorbitale im Falle des Sauerstoffmoleküls oder mehrere der fünf 3d-Orbitale im Falle eines 3d-Ions, dann können die beiden Elektronen zwischen den folgenden Möglichkeiten wählen:

1) Sie besetzen das gleiche Orbital – wegen des Pauliprinzips geht das nur in einem Singulett-Spinzustand, oder

2,3) sie besetzen verschiedene Orbitale, das geht – wie eben vorgerechnet – in einem Singulettzustand (Fall 2) oder in einem Triplettzustand (Fall 3).

Die sog. Hundsche Regel der 'maximal möglichen Multiplizität' besagt, dass von diesen drei Möglichkeiten der Fall 3 energetisch bevorzugt ist. Fall 1 verbietet sich nämlich wegen der großen Coulombabstoßung der Elektronen; diese ist etwa durch das folgende Coulombintegral charakterisiert: $E_1 = U_{AA} = (e^2/(4\pi\epsilon_0)) \cdot \int \int d^3r_1 d^3r_2 |u_A(\vec{r}_1)|^2 \cdot |u_A(\vec{r}_2)|^2 / r_{12}$ (man beachte, dass hier auch der zweite Index A ist, und nicht B). Demgegenüber gilt $E_{2,(3)} = C_{A,B} \pm J_{A,B}$, wobei zunächst i.a. U_{AA} deutlich größer als $C_{A,B}$ ist. Fall 3, also der Triplettzustand, ist also sowohl gegenüber Fall 1 als auch gegenüber Fall 2 bevorzugt, letzteres, weil das Überlappintegral $S_{A,B}$ hier verschwindet, $S_{A,B} = \langle u_A | u_B \rangle = 0$, sodass der Energieunterschied zwischen dem günstigeren Triplettzustand 3 und dem Singulettzustand 2 direkt durch das Austauschintegral $J_{A,B}$ gegeben ist; dieses ist immer positiv (Beweis: S. 392 im Quantenmechanikbuch von W. Döring!)²⁷, im Unterschied zu $J_{A,B}^{\text{eff}}$ aus dem vorigen Kapitel.

Auch in diesem Fall ist also die Quantenmechanik für die physikalischen Phänomene entscheidend.

13 Cooper-Paare; Supraleitung und Supraflüssigkeit

Auch bei den „Supra“-Effekten (Supraleitung und Supraflüssigkeit) handelt es sich wie beim Magnetismus um typisch-quantenmechanische Phänomene, bei denen u.a. die Bildung sog. „Cooper-Paare“ wichtig ist. Dies wird 1.) für gewöhnliche Supraleiter, 2.) für He und 3.) für die sog. Hochtemperatursupraleiter besprochen.

²⁷Beim Sauerstoffmolekül ist das Hund'schen Austauschintegral $J_{A,B} \approx 0.1$ eV

- Gewöhnliche metallische Supraleiter, z.B. Pb, haben kritische Temperaturen unterhalb von etwa 10 bis 20 K; für $T < T_s$ fließt der elektrische Strom widerstandsfrei, und schwache Magnetfelder werden durch Supraströme, die an der Oberfläche fließen, vollständig aus der Probe herausgedrängt (sog. Meißner-Ochsenfeld-Effekt). Dabei bemerkte man ziemlich spät, dass die für diese Abschirmung charakteristischen elektrischen Ladungen nicht $= e$, sondern $= 2e$ betragen, also das Doppelte der Elementarladung.

In der Tat bilden sich bei den angegebenen Temperaturen in einer Elektronenflüssigkeit sog. Cooperpaare aus je zwei Elektronen, die einander, anschaulich gesagt, mit großem Radius $R \approx 50 \text{ \AA}$ (bis 1000 \AA !) umkreisen. Die Wellenfunktion eines solchen Cooperpaares besitzt also eine symmetrische Ortsfunktion $\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, typischerweise eine s -Funktion; die Spinfunktion muss also antisymmetrisch sein, sog. Singulett-Paarung. Diese Cooperpaare verhalten sich als zusammengesetzte Teilchen ungefähr wie Bosonen, können also in einem gemeinsamen Zustand 'kondensieren': Dieses Kondensat mit der 'Elementarladung' $2e$ bewegt sich widerstandsfrei durch das Wirtssystem; dadurch kommen die 'Supra'-Effekte zustande. Energetisch nutzen die Elektronen dabei in kooperativer Weise einen sehr schwachen Wechselwirkungseffekt aus, der sich aus der Verformungsfähigkeit des Wirtssystems ergibt (sog. Elektron-Phonon-Wechselwirkung). Das versteht man inzwischen recht gut.

- He⁴-Gas wird (unter Normaldruck) bei 4,2 K flüssig; bei weiterer Abkühlung wird die Flüssigkeit „supraflüssig“, d.h. es gibt eine Flüssigkeitskomponente, die widerstandsfrei strömt, natürlich in einer ungeladenen Strömung. Da He⁴-Atome (2 Protonen, 2 Neutronen, 2 Elektronen) als zusammengesetzte Partikel von Haus aus Bosonen sind, wenn auch mit starker Wechselwirkung, können sie auch ohne Cooperpaarung ein Kondensat bilden, und der Übergang zur Supraflüssigkeit besteht in der Ausbildung eines solchen Kondensats.

Anders dagegen He³: Dieses Atom besteht aus 2 Protonen, nur einem Neutron und zwei Elektronen und ist als zusammengesetztes Teilchen ein Fermion. Man erwartet daher keinerlei Supraflüssigkeit. Umso größer war die Überraschung als 1972

Osheroff *et al.* fanden, dass auch eine He³-Flüssigkeit supraflüssig wird, allerdings erst unterhalb von 2,6 Millikelvin, also bei fast 1000-mal tieferen Temperaturen als bei He⁴. In der Tat kommt es bei so tiefen Temperaturen erneut zur Ausbildung von Cooperpaaren aus He³-Atomen, wobei allerdings die Wechselwirkung jetzt Triplett-Paarung begünstigt, das heißt die Ortsfunktion eines Cooperpaares hat jetzt antisymmetrisches Verhalten, z.B. $l = 1$, und die Spinfunktion ist symmetrisch. Infolgedessen sind in supraflüssigem He³ sowohl der \vec{L} -Erwartungswert als auch der \vec{S} -Erwartungswert von Null verschieden, was die Theorie sehr reichhaltig und komplex macht. In der Tat wurde u.a. dafür im Herbst 2003 ein Physik-Nobelpreis vergeben.

- Schließlich die sog. Hochtemperatursupraleiter: Hier handelt es sich um eine nicht-metallische Substanzklasse mit vielen CuO_2 -Ebenen und charakteristischen Werten von T_s um 120 K. Auch in diesen Systemen scheinen die Elektronen Paare zu bilden; die 'Elementarladung' ist $2e$, aber der zugrunde liegende Bindungsmechanismus ist gegenwärtig noch nicht verstanden, obwohl man die Systeme schon seit 1986/87 untersucht. Vielleicht hat man es mit der Bose-Einstein-Kondensation präformierter Paar-Aggregate zu tun; jedenfalls ist anscheinend diesmal der 'phononischen Mechanismus' der metallischen Supraleiter nur sekundär; maßgebend sind anscheinend die elektronischen Freiheitsgrade selbst, worin ja auch magnetische Freiheitsgrade eingeschlossen

sind. Jedenfalls scheinen diesmal d -Zustände beteiligt zu sein; die Ortsfunktionen eines Cooperpaares enthalten anscheinend vierzählige Drehungen, wie die Kugelfunktion $Y_{2,\pm 2}$. Entsprechend kompliziert sind auch die Spinzustände: Man beobachtet in der Tat in der supraleitenden Phase dieser Systeme antiferromagnetische Spinkorrelationen und außerdem in anderen Bereichen eine antiferromagnetische Isolatorphase, die aber vermutlich mit dem Phänomen der Hochtemperatursupraleitung zusammenhängt. Außerdem ist die Reichweite der Wechselwirkung viel kürzer als bei gewöhnlichen Supraleitern, so dass vielleicht ein ähnlicher Unterschied zwischen diesen Supraleitern und den konventionellen BCS-Supraleitern besteht wie bei der Bose-Einstein-Kondensation von ultrakalten Molekülen aus zwei Alkaliatomen, wo man bei positiver Streulänge a der Feshbach-Resonanzstreuung kurzeichweitige Wechselwirkung der Molekülatome und Bose-Einstein-Kondensation bekommt, bei negativer Streulänge jedoch eine Art BCS-Cooperpaarbildung mit großen Abständen.

14 Zur Interpretation der Quantenmechanik

14.1 Einstein-Podolski-Rosen-Experimente

Einstein, Podolski und Rosen haben in einer berühmten Arbeit (veröffentlicht in der Zeitschrift Phys. Rev. **47** (1935) 777) gewissermaßen 'die Quantenmechanik auf den Punkt gebracht', indem sie auf Konsequenzen hingewiesen haben, die anscheinend 'mit dem gesunden Menschenverstand nicht vereinbar sind'. Solche Phänomene treten immer dann auf, wenn man es mit 'verschränkten Zuständen' zu tun hat ('entangled states' im Englischen). So sind etwa im Zwei-Elektron-Singulettzustand die Spins der beiden Teilchen 'verschränkt': Wenn man etwa bei einem Zerfallsprozess aus einem Singulettzustand, bei dem zwei Fermionen die Zerfallsquelle in diametraler Richtung verlassen, in großer Entfernung von der Quelle die z -Komponente \hat{S}_z des ersten Teilchens mißt und den positiven Wert $\frac{\hbar}{2}$ findet, dann findet man gleichzeitig (!) beim diametral entfernten zweiten Teilchen den negativen Wert $-\frac{\hbar}{2}$, und umgekehrt, Gültigkeit der Quantenmechanik vorausgesetzt. Da der Singulettzustand, wie man leicht nachrechnet, auch die x -Komponente des Spins diagonalisiert, mit denselben Eigenwerten $S = M = 0$, gilt entsprechendes auch bei Messung von \hat{S}_x anstelle von \hat{S}_z . Diese Konsequenzen der Quantenmechanik erschienen Einstein ganz und gar unglaublich, weil sie drei grundlegende Postulate verletzen, die seiner Ansicht nach jede zutreffende physikalische Theorie erfüllen sollte, nämlich

- erstens das Postulat der 'Realität', d.h. schon vor der Messung ist der Zustand des Systems festgelegt (d.h. es erscheint unglaublich, dass bei Einschaltung des Messgerätes \hat{S}_z alle Spins sozusagen in $\pm z$ -Richtung zeigen, bei Einschaltung von \hat{S}_x dagegen alle in $\pm x$ -Richtung),
- zweitens die 'Lokalität' des Messprozesses (es soll also durch eine Messung am Orte 1 nicht auch eine Eigenschaft am entfernten Ort 2 festgelegt werden), und
- drittens die Retardierung der Informationsausbreitung. (Information vom Ort 1 soll den Ort 2 erst nach endlicher Zeit erreichen können, also retardiert um mindestens $\Delta t := \frac{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}{c}$.)

Demgegenüber wird bei der Quantenmechanik der individuelle Zustand erst durch die Messung festgelegt ('präpariert'); vor allem aber ist die Quantenmechanik nichtlokal, d.h. dass

$|\psi\rangle$ bereits alle Information enthält, so dass gar keine zusätzliche Information zwischen den Orten 1 und 2 ausgetauscht werden muss. Natürlich sind die Einstein'schen Einwände sehr ernst zu nehmen, ebenso wie sein Versuch, die Quantenmechanik durch Einführung sogenannter 'Verborgener Variablen' so zu erweitern, dass die obigen Postulate nicht verletzt sind, aber die Aussagen der Quantenmechanik gültig bleiben. Erst 1964 hat J.S. Bell (Physics **1**, 195), ein Theoretiker bei CERN, zeigen können, dass dies nicht möglich ist: Er hat für die Gedankenexperimente von Einstein, Podolski und Rosen Ungleichungen aufstellen können (die sog. Bell'schen Ungleichungen), die aus den Einstein'schen Postulaten folgen, aber durch die Quantenmechanik verletzt werden. Damit ist die Quantenmechanik – oder alternativ das System der drei 'Einstein'schen Postulate – 'experimentell falsifizierbar' geworden. Bei allen Realisierungen solcher Experimente hat bisher 'die Quantenmechanik gewonnen'.

14.2 Der Aharonov-Bohm-Effekt; Berry-Phase

Auch hier zeigen sich die Nichtlokalität der Quantenmechanik und der 'Welle-Teilchen-Dualismus' gewissermaßen in Reinkultur: Betrachtet wird ein magnetisierter Draht, der sich in z -Richtung erstreckt. Wenn die Magnetisierung im Draht in z -Richtung weist, ist außerhalb des Drahtes \vec{B} identisch Null, und ein Elektron, das sich ja nach den klassischen Bewegungsgleichungen $m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{v} \times \vec{B}$ bewegen sollte, dürfte nach der klassischen Mechanik von der Anwesenheit des Drahtes gar keine Notiz nehmen, wenn es an ihm vorbeifliegt. Aber das Magnetfeld hat ein Vektorpotential \vec{A} , und dieses ist auch außerhalb des Drahtes $\neq 0$ (z.B. $\vec{A} = \vec{e}_\varphi A_\varphi(r_\perp)$ mit der Azimutalkomponente $A_\varphi(r_\perp) = \frac{\Phi_0}{2\pi r_\perp}$, für $r_\perp := \sqrt{x^2 + y^2}$, wobei $\Phi_0 = B\pi R^2$ der Induktionsfluss durch den Draht ist). Das Magnetfeld ist, wie gesagt, außerhalb des Drahtes Null, z.B. $B_z = \frac{d(r \cdot A_\varphi)}{r dr} = 0$. Aber nicht \vec{B} , sondern das Vektorpotential \vec{A} geht direkt in die Schrödingergleichung ein, $i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \mathcal{H}\psi = (\frac{\hbar\nabla}{i} - e\vec{A})^2\psi/(2m)$, beeinflusst also die Wahrscheinlichkeitsamplitude und bewirkt letztlich in der Zählerstatistik 'Interferenzen in der Zählrate von Elektronen', die rechts und links am Draht vorbeilaufen, und zwar in eichinvarianter Weise, denn es ist $\oint \vec{A} \cdot d\vec{r} = \Phi_0 \neq 0$. Die Wellenfunktion bemerkt also den Draht, und zwar in seiner Gänze.

Die Aharonov-Bohm-Interferenzen wurden u.a. von Börsch 1956 nachgewiesen. Die Quantenmechanik ist also nicht-lokal, im Gegensatz zur klassischen Mechanik.

Man spricht in diesem Zusammenhang von der sog. 'Berry-Phase'; dies ist die Phasendifferenz (!), die sich ergibt, wenn die Wellenfunktion außer vom Ort noch von Parametern $\vec{\alpha}$ (z.B. von einem externen Magnetfeld) abhängt und letztere sich bei konstant gehaltenem \vec{r} adiabatisch-langsam verändern (z.B. längs eines geschlossenen Weges). Dies ist bewußt sehr lax formuliert, denn das Konzept der 'Berry-Phase' beruht auf sehr allgemeinen topologischen Zusammenhängen (Paralleltransport in zugeordneten Mannigfaltigkeiten)²⁸.

14.3 Quantum Computing

beruht ganz wesentlich auf der Superponierbarkeit und Interferenzfähigkeit quantenmechanischer Wellenfunktionen, $\psi = \psi_1 + \psi_2$, $|\psi|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 \cdot \text{Re}(\psi_1^* \cdot \psi_2)$. Hier hat es in den letzten Jahren²⁹ Fortschritte gegeben, die m.E. eine Darstellung von Teilaspekten in der Schule erlauben. Dementsprechend erinnere ich zunächst daran, dass klassisches Computing von den 'Dualzahlen' ausgeht, z.B. ist die Zahl 9 ja gleich $1 \times 2^3 + 1 \times 2^0$, so

²⁸Siehe z.B. M. Berry, *Phys. Today* **43** (12) (1990) 34

²⁹Dieser Zusatz ist erst im Wintersemester 2003/2004 entstanden.

dass die Dualzahl für 9 gleich der Bitfolge 1001 ist; als elementare 'bits' hat man also nur die Null und die Eins, also sind N -stellige Dualzahlen Eckpunkte eines 2^N -dimensionalen Würfels. Dagegen basiert Quantencomputing, wie gesagt, auf der Superponierbarkeit quantenmechanischer Wellenfunktionen: Man betrachtet N -stellige Produktzustände der Form $|\Psi\rangle = \prod_{\nu=1}^N (c_0^{(\nu)}|\psi_0^{(\nu)}\rangle + c_1^{(\nu)}|\psi_1^{(\nu)}\rangle)$, arbeitet also, wie bei Heisenberg-Spinsystemen, mit einem Produkt-Hilbertraum $\mathcal{H}_{2\text{-Niveau}}^N$ einer Anzahl N von '2-Niveau-Systemen', wobei die *orthonormierten* Basiszustände $|\psi_0^{(\nu)}\rangle$ und $|\psi_1^{(\nu)}\rangle$ als 'qubits' bezeichnet werden. Natürlich ist $|\Psi\rangle$ wie üblich nur bis auf einen komplexen Faktor definiert.

Dass man auf diese Weise an Rechengeschwindigkeit *wesentliches* gewinnen kann, ist an folgendem Beispiel leicht einzusehen: Der unitäre Operator \hat{U} erzeuge durch eine komplexe Drehung aus dem Anfangszustand $|\Psi_0\rangle$ den Zwischenzustand $|\Psi_1\rangle$, und anschließend der unitäre Operator \hat{V} aus dem Zwischenzustand $|\Psi_1\rangle$ den Endzustand $|\Psi_2\rangle$; d.h. das unitäre Operatorprodukt $\hat{W} := \hat{V}\hat{U}$ führt direkt den Anfangszustand $|\Psi_0\rangle$ in den Endzustand $|\Psi_2\rangle$ über: Die klassische Berechnung der Produktmatrix \hat{W} ist im Allgemeinen sehr schwierig, sie kostet viele Additionen und (vor allem!) Multiplikationen, weil ja $W_{i,k} = \sum_j V_{i,j}U_{j,k}$ gilt; dagegen ist die direkte Hintereinanderausführung $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_1\rangle \rightarrow |\Psi_2\rangle$ unter Umständen 'für einen sehr geschickten Experimentalphysiker' leicht und schnell ausführbar, und man kann sich vorstellen, dass man auf diese Weise aus einem exponentiell-schwierigen Rechenproblem, d.h. einer mit der Stellenzahl N oder der Systemgröße L exponentiell an Schwierigkeit bzgl. Zeitdauer und Speicherplatz anwachsenden Aufgabe, eine viel weniger schwierige Aufgabe bekommt, d.h. nicht exponentiell, sondern höchstens polynomial bzgl. N bzw. L anwachsend.

In der Tat gibt es Aufgaben, die klassisch sehr schwierig sind, z.B. die Zerlegung einer sehr großen Zahl in Primfaktoren: Beispielsweise ist leicht einzusehen, dass $15 = 3 \times 5$ und $91 = 7 \times 13$ ist, aber schon die Primzahl-Zerlegung einer mittelgroßen Zahl, etwa 437, ist nicht leicht, und bei sehr großen Zahlen ist die erwähnte Aufgabe zwar systematisch lösbar, die Berechnung kann aber selbst auf modernen Computern u.U. mehrere Tage, Wochen bzw. Monate dauern. Dagegen würde dasselbe Problem auf einem Quantencomputer mit einem speziell auf diesen Computer zugeschnittenen Algorithmus, dem sog. 'Shor'-Algorithmus, in viel kürzerer Zeit gelöst sein.

Dies ist keineswegs bedeutungslos, sondern berührt u.a. die Grundlagen des bei klassischen Computern gegenwärtig empfohlenen 'PGP'-Verschlüsselungsprinzips ('PGP' $\hat{=}$ 'pretty good privacy'). Danach hat jeder Benutzer zwei Schlüssel, von denen der eine, der 'public key' zur Verschlüsselung der Botschaft durch den Absender dient; dieser 'public key' entspricht der erwähnten großen Zahl. Zur schnellen Entschlüsselung benötigt der Empfänger dagegen auch die Primzahlzerlegung dieser Zahl, und diese ist i.a. nur dem Empfänger selbst bekannt, nämlich Teil des Inhaltes seines 'private key'³⁰. Ein Spion, der den 'public key' des Empfängers kennt, kann also im Prinzip auch dessen 'private key' ermitteln, aber i.A. nur in extrem langer Rechenzeit. Wenn er einen Quantencomputer hätte, wäre das anders. Aber zum Glück gibt es die Möglichkeit der Quantenkryptographie, s.u., die auch in diesem Fall, und zwar absolut sicher, funktionieren würde³¹.

³⁰Die Bedeutung des 'Zwei-Schlüssel-Verfahrens' wird aus dem folgenden Beispiel klar: Alice teilt Bob in aller Öffentlichkeit mit, dass Sie ihn liebt und nicht hasst, ohne dass die Öffentlichkeit dies erfährt. Sie kennt Bobs 'private key', etwa die Zahl 53798567, und teilt ihm mit „Ich liebe (bzw. hasse) dich dann, wenn Dein 'private key' nicht gleich (bzw. genau gleich) 23456789 ist.“. Jetzt weiß niemand, der nicht zufällig auch Bobs private key kennt, welche Alternative zutrifft, und sie hat nichts Genaues verraten. Das ist 'really good privacy'. 'Pretty Good Privacy' ist etwas weniger.

³¹Ein quantenkryptographisches Verschlüsselungsverfahren ist gegenwärtig, im Winter 2003/2004, bereits kommer-

Es gibt noch weitere relevante Beispiele, wo 'Quantum Computing' wesentlich effektiver ist als 'Klassisches Computing', nämlich u.A. beim Durchsortieren einer extrem großen Datenmenge, die auf dem Quantencomputer nach dem sog. 'Grover'-Algorithmus extrem viel schneller als auf klassischen Computern funktionieren würde.

Man fragt sich, warum unter diesen Umständen der Quantum-Computer bisher noch nicht realisiert worden ist: Die Schwierigkeit ist in dem Begriff 'ein sehr geschickter Experimentalphysiker' verborgen, den ich oben verwendet habe: Man muss nämlich sicherstellen, dass erstens bei der Initialisierung der Anfangszustandes, dann bei der Durchführung aller Operationen, und zuletzt beim Auslesen der Ergebnisse die Kohärenz und Superponierbarkeit der Signale 'nicht wesentlich' gestört wird: Das heisst u.a., dass Prozessorfehler wegen der erforderlichen automatischen Korrektur nur mit einer extrem geringen Wahrscheinlichkeit, etwa $< 10^{-4}$, vorkommen dürfen, und dass man alle Experimente extrem 'kontrolliert' durchführen muss. Dafür gibt es verschiedene Realisierungsvorschläge, von denen ich im Folgenden den von dem niederländischen Experimentalphysiker L. Vandersypen und zwei Theoretikern, D. Loss aus Basel und D.P. DiVincenzo aus New York, darstelle, natürlich nur unvollständig:

14.4 '2d-Quantum Dots'

sind künstliche Atome mit Durchmessern der Größenordnung ~ 100 nm in einem zweidimensionalen Elektronengas ('2DEG'). Ein zweidimensionales Elektronengas bildet sich u.a. an der ebenen Grenzfläche zwischen einem *GaAs*-Halbleiterbereich (z.B. für $z < 0$) und einem *Al_{1-x}Ga_xAs*-Bereich (für $z > 0$) aus: An der Grenzfläche kommt es zu einer Bandverbiegung und als Konsequenz davon zur Ausbildung eines anziehenden Potentialgrabens $V(x, y, z)$, der jedoch in x - und y -Richtung, das ist parallel zur Grenzfläche, konstant ist: Während also die Elektronen bezüglich der z -Koordinate gebunden sind, können sie sich in y - und x -Richtung frei bewegen, allerdings mit einer effektiven Masse m^* , die viel kleiner ist als die Elektronenmasse m_e ($m^* = 0,067 m_e$).

So ähnlich wie man bei einem Transistor durch die elektrische Basis-Spannung ('gate-Spannung') den elektrischen Strom vom Emitter ('source') zum Kollektor ('drain') sehr empfindlich steuern kann, besteht nun hier die experimentelle Möglichkeit, durch sog. 'gates' (\approx Metallzungen, die u.A. als Potential-Kontakte benutzt werden) in kontrollierter Weise elektrische Spannungen zu erzeugen, mit denen man zusätzlich in einem kleinen, meist zirkularen Bereich, $x^2 + y^2 \leq R^2$, bei Längenausdehnungen der Größenordnung $R \approx 50$ nm, die potentielle Energie lokal absenken kann. Als Konsequenz sind in dem entstehenden zweidimensionalen Potentialtopf eine endliche Zahl der Elektronen des zweidimensionalen Elektronengases gebunden, quasi „eingesperrt“ ('confinement'). Der Einfachheit halber beschreibt man dieses 'Confinement-Potential' oft als ein Parabelpotential, wie beim harmonischen Oszillator. Jedenfalls erhält man auf diese Weise *künstliche* 2d-Atome, sog. '2d-Quantum Dots'³², deren charakteristischer Radius, R , mit Ausdehnungen im oben angegebenen 50-Nanometer-Bereich zwar mikroskopisch klein ist, die aber gemessen an *natürlichen* 3d-Atomen, deren Ausdehnung ja wenige Angström beträgt, $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$, trotz der suggestiven Bezeichnung 'Quantum Dots' immer noch sehr groß sind.

Die in einem '2d-Quantum Dot' gebundenen Elektronen werden bei Vernachlässigung des

ziell erhältlich. Es kann allerdings nur über Entfernungen bis zu 20 km eingesetzt werden.

³²Es gibt auch 3d-Quantum Dots

Spins in Einteilchen-Näherung durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$\mathcal{H} = \frac{p_{r_\perp}^2}{2m^*} + \frac{(p_\varphi - e \cdot A_\varphi)^2}{2m^*} + \frac{m^* \omega_0^2}{2} r_\perp^2 . \quad (109)$$

Dabei sind $r_\perp := \sqrt{x^2 + y^2}$ und $\varphi = \arctan \frac{y}{x}$ ebene Polarkoordinaten. Hinter der Größe A_φ (Azimutalkomponente von \vec{A} ; alle anderen Komponenten seien Null) verbirgt sich ein Magnetfeld \vec{B} , das zusätzlich senkrecht zur Grenzfläche angelegt werden soll; aber der aus der Elektrodynamik bekannte Zusammenhang $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ ist zunächst unwichtig.

Sind im 'Quantum Dot' mehr als ein Elektron „eingesperrt“, so muss man eine Summe solcher Terme hinschreiben und zusätzlich u.a. die Coulomb-Abstoßung der Elektronen sowie den Spin und das Pauli-Prinzip berücksichtigen.

Eine Zwischenrechnung für das Magnetfeldes ergibt jedenfalls folgendes Resultat, wenn man $A_\varphi \equiv \frac{B_0}{2} \cdot r_\perp$ ansetzt und die Formel $B_z = \frac{d(r_\perp \cdot A_\varphi)}{r_\perp \cdot dr_\perp}$ benutzt (B_{r_\perp} und B_φ sind Null): $\vec{B} = \vec{e}_z \cdot B_0$. Wie so oft führt danach auch hier ein Produktansatz weiter, $\psi(r_\perp, \varphi) = R(r_\perp) \cdot e^{im\varphi}$, und es ergibt sich eine explizite Lösung der Schrödingergleichung für (109). Wegen der 2π -Periodizität bezüglich φ muss natürlich m ganzzahlig sein, wobei man aber für $B_z \neq 0$ nur noch 'chirale' Zylindersymmetrie hat, d.h. dass hier ein Drehsinn ausgezeichnet ist und die Physik vom Vorzeichen von m abhängt.

Die oben angesprochene Lösung für (109) wird als 'Fock-Darwin-Theorie' bezeichnet; sie hat 2001 in Bayern Anlass zu einer Staatsexamensklausuraufgabe gegeben (Blatt 6 der Übungen vom Wintersemester 2003).

Man kann jedenfalls aus solchen künstlichen Atomen erstens zweidimensionale Moleküle bilden, zweitens deren Spinzustand wie beim Heitler-London-Modell des Wasserstoffmoleküls berechnen und drittens diese Zustände gezielt und kontrolliert experimentell steuern! Jedenfalls erhofft man sich auf diese Weise experimentelle Realisierungen der im vorangegangenen Kapitel angesprochenen 'Quantum Computation'. Ich nenne nochmals die schon oben erwähnten Namen: L. Vandersypen, D. Loss und D.P. DiVincenzo. Dies ist gleichzeitig ein Musterbeispiel für die gegenwärtig sehr aktuelle sog. 'Nanotechnologie'.

14.5 Wechselwirkungsfreie Quantenmessung; 'Welcher-Weg?'-Experimente

Im Prinzip hat man es schon beim Aharonov-Bohm-Experiment mit einer 'wechselwirkungsfreien Quantenmessung' zu tun, da auf die Existenz des Drahtes geschlossen werden kann, obwohl die gemessenen Elektronen gar nicht direkt mit ihm in Berührung gekommen sind. Solche Experimente wurden in jüngster Zeit in gedanklich verschärfter Form von A. Zeilinger *et al.* aus Innsbruck³³ durchgeführt (s. z.B. den bereits erwähnten Artikel in der Zeitschrift 'Spektrum der Wissenschaften' vom Januar 1997). Gegeben sei etwa eine kohärente Lichtquelle, die einen Strahl linear in $(\pm z)$ -Richtung polarisierter Photonen erzeugt ($P_0 = \pm 0^0$); diese werden unter Beibehaltung der Kohärenz in einem Strahlteiler in zwei Strahlen der Polarisation $P_1 = \pm 45^0$ und $P_2 = \pm 135^0$ aufgespalten. Beide Strahlen kommen auf unterschiedlichen Wegen W_1 bzw. W_2 unter der Beibehaltung der Kohärenz an einem Kreuzungspunkt 'X' wieder zusammen, wobei durch Interferenz die ursprüngliche Polarisation $P_0 = \pm 0^0$ wieder rückgebildet wird. Ein anschließender, in der Fortsetzung des Weges W_1 aufgebauter Detektor, der aber nur auf Photonen der linearen Polarisation $P_D = \pm 90^0$ anspricht, wird

³³ Jetzt in Wien.

also *niemals* ansprechen, da alle den Kreuzungspunkt verlassenden Photonen die Polarisation $P_0 = \pm 0^\circ$ haben. Mit einem solchen Detektor kann man also nicht feststellen, auf welchem Weg ein von der Quelle ausgeschicktes Photon den Kreuzungspunkt erreicht hat. Erst wenn man die Interferenz unterbricht, z.B. indem man den Weg 2 durch einen Behälter mit Schrödingers Katze (mit Bombe !) abblockt, hat man u.U. Erfolg: Ein von der Quelle ausgeschicktes Photon erreicht den Kreuzungspunkt mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ auf dem nicht versperrten Wege 1, und trifft, jetzt unter $P_1 = \pm 45^\circ$ auf den Detektor $P_D = \pm 90^\circ$, der jetzt ebenfalls anspricht, erneut mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$. Falls er anspricht hat man nicht nur festgestellt, auf welchem Weg das Photon gekommen ist, sondern weiß auch, dass der Weg 2 durch den Behälter mit Schrödingers Katze (mit Bombe !) blockiert wurde. Man weiß dies durch eine wechselwirkungsfreie Quantenmessung, also ohne die Bombe zur Explosion gebracht zu haben.

Solche und ähnliche Experimente zur Nichtlokalität der Quantenmechanik, natürlich ohne Bombe, hat A. Zeilinger realisieren können. Es ist klar, dass sich Anwendungen dafür anbieten.

14.6 Quantenkryptographie

ist ein aktueller anwendungsnaher Vorschlag. Klassische Kryptographie beruht ja nach dem 'PGP'-Konzept ('Pretty Good Privacy') auf der Verwendung zweier Schlüssel auf der Grundlage sogenannter 'Almost-One-Way'-Transformationen³⁴.

Der erste Schlüssel ('public key') des Empfängers ist allen Nutzern bekannt; er beruht auf einer sehr großen ganzen Zahl $\mathcal{Z} \gg \gg 1$, mit deren Hilfe die Nachricht vom Absender leicht verschlüsselt werden kann. Zur vollständigen Entschlüsselung benötigt man aber beispielsweise die in \mathcal{Z} enthaltenen Primzahlen $\mathcal{Z} = \prod_n p_n$, die nur dem Empfänger bekannt sind ('private key'). Die Primzahlzerlegung einer sehr großen Zahl $\mathcal{Z} \gg \gg 1$ ist bekanntlich numerisch sehr aufwendig und kann gegenwärtig mehrere Monate Rechenzeit in Anspruch nehmen.

Entschlüsselung klassischer Kryptographie ist aber im Prinzip möglich.

Anders die Quantenkryptographie: Ein Spion verrät sich hier selbst, da jede Messung normalerweise den übersandten kohärenten Quantenzustand verändert.

Eine Realisierungsmöglichkeit ist beispielsweise die folgende:

Der Absender ('Alice') schickt Nachrichten mit linear polarisierten Photonen unter 0° , 90° , 45° oder 135° ab. Die Informationszuordnung der Signale sei '1' für 0° und 135° , aber '0' für 90° und 45° ³⁵. In einer Zweierspinorschreibweise könnte man anstelle von 0° und 45° auch die Spinoren $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ für '1' und statt 90° und 135° die Spinoren $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ für '0' verwenden, also die Eigenzustände von \hat{S}_z bzw. \hat{S}_x zu den Eigenwerten $\pm \frac{\hbar}{2}$.

Wichtig für das Folgende ist, dass die Eigenzustände von \hat{S}_z und \hat{S}_x mit gleichem Eigenwert nicht orthogonal sind. Soweit der öffentliche Teil des Codes.

'Alice' und der Empfänger ('Bob') verständigen sich zunächst darüber³⁶, welche zufällig

³⁴Dazu gehört beispielsweise die Berechnung des Logarithmus einer extrem großen Zahl \mathcal{Z} , eine Aufgabe, die nur dann einfach wird, wenn man die Zerlegung dieser Zahl in kleine Primfaktoren kennt (s.u.).

³⁵Es sind auch zufällige Zuordnungen möglich, über die sich Absender und Empfänger erst verständigen müßten.

³⁶Diese Verständigung kann sogar öffentlich erfolgen (siehe Anhang): Denn bei Verwendung kohärenter Zustände mit Eigenschaften, wie sie der oben diskutierte Singulett-Spinzustand aufweist, hat ein Spion keine Chance, die notwendige Information durch „Abhören“ ('eavesdropping') zu gewinnen, ohne sich selbst zu verraten (s.u.). Dies

generierte Basisabfolge b_1, b_2, b_3, \dots sie bei der Nachrichtenübermittlung verwenden wollen ($b_n = \hat{S}_x$ oder \hat{S}_z mit je 50% Wahrscheinlichkeit) und tauschen dann Nachrichten aus, die sie jetzt zusätzlich leicht verschlüsseln und entschlüsseln können. Ein 'Spion' empfängt dagegen ein von Alice ausgesandtes Signal mit der Wahrscheinlichkeit 50% in der falschen Basis. Wählt er zufällig die richtige Basis, dann spricht mit nochmals 50% Wahrscheinlichkeit sein Detektor gar nicht an – nur in diesem Fall weiß er, dass er die richtige Basis getroffen hat und welches Signal Alice ausgesandt hat. Nur in diesem Fall kann er also Bob ein 'Ersatzphoton' zuschicken, das mit Sicherheit richtig ist. In allen anderen Fällen ist das zugeschickte Ersatzphoton mit hoher Wahrscheinlichkeit falsch, so dass Alice und Bob durch Vergleich der ausgesandten und empfangenen Bits auf die Manipulationsversuche des Spions schließen können.

Zu diesem Konzept vergleiche man gegebenenfalls den einschlägigen Artikel im Juniheft der 'Physikalischen Blätter' 1999. Damit Quantenkryptographie möglich ist, muss jedenfalls gesichert sein, dass die Kohärenz (Interferenzfähigkeit) auf der gegebenen Datenverarbeitungsstrecke nicht gestört ist. Bei großen Entfernungen ist dies gegenwärtig auch bei Verwendung von Glasfaserkabeln noch ein Problem. Bezüglich der ersten kommerziellen Realisierung im Winter 2003/2004 gilt das in einer Fußnote im Kapitel 'Quantum Computing' Gesagte.

15 Zum Abschluss: Wiederholung und Zusammenfassung zur Geschichte der Quantenmechanik

Hierzu abschließend nur wenige Bemerkungen in aller Kürze, nachdem alles Wichtige bereits im einleitenden Kapitel gesagt wurde:

Die Quantenmechanik wurde auf zwei Wegen unabhängig und ungefähr gleichzeitig entdeckt. Beim ersten Weg stand der Teilchenaspekt im Vordergrund (Heisenberg) – das hat letzten Endes zu einer signifikanten Verzögerung geführt, während beim zweiten Weg der Wellenaspekt dominierte (Schrödinger).

Mit der Planck'schen Quantenhypothese $E_n = n \cdot h\nu$ zur Ableitung seiner 'Strahlungsformel' für die Hohlraumstrahlung begann alles (Planck 1900). Es folgte 1905 die Einsteinsche Lichtquantenhypothese, mit der Einstein die Lichtquanten als relativistische Teilchen der Energie $E = \hbar\omega$ und Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ einführte, womit u.A. Lenards Experimente zum Photoeffekt und später die Experimente zum Compton-Effekt sehr gut erklärt werden konnten. Der Teilchenaspekt stand von da ab lange Zeit im Vordergrund, u.a. beim Bohr'schen Atommodell, das nur mit der Bohr-Sommerfeld-Bedingung $\oint \vec{p} \cdot d\vec{q} = n \cdot h$ gewissermaßen *ad hoc* 'quantisiert' werden konnte, während dies Verfahren beim He-Atom versagte. Es folgte eine lange Phase der Stagnation, bis schließlich Heisenberg mit seiner 'Matrizenmechanik', bei der er \hat{x} und \hat{p} durch Matrizen mit den kanonischen Vertauschungsrelationen ausdrückte, der entscheidende Durchbruch gelang (Heisenberg 1925).

Gleichzeitig hatte erst 1924 Louis de Broglie seine Materiewellenhypothese aufgestellt,

gilt insbesondere, wenn Alice und Bob ihre Signale mit der von einer *Singulett-Quelle* ausgesandten 'verschränkten Zufallsbitfolge' s_n verschlüsseln, (also Alice empfängt von der Singulett-Quelle in einer gegebenen Basis (z.B. $b_n = S_x$ oder $b_n = S_z$) das Bit ' $s_n = 1$ ', wenn Bob in der gleichen Basis das Bit '0' empfängt, und umgekehrt; ein Spion könnte immer nur ermitteln, dass Alice und Bob die gleiche Basis benutzen, weiss aber nicht welche). Der Absender würde z.B. statt der tatsächlichen Signalfolge X_n die verschlüsselte Folge $(X_n + s_n) \pmod{2}$ verschicken. Zu der Tatsache, dass die Verständigung über die beim n -ten Bit benutzte Basis öffentlich geführt werden kann, wird nochmals auf den Anhang verwiesen.

in der komplementär zu Einsteins 'Lichtquantenhypothese' ('Licht hat auch Teilcheneigenschaften, nämlich ...') festgestellt wurde, dass 'Elektronenmaterie auch Welleneigenschaften besitzt', so dass eine Beschreibung durch Wellenfunktionen $\psi \propto e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ und die Beziehungen $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und $E = \hbar\omega$ naheliegend sei. Unterstützt wurde diese Hypothese u.a. durch Experimente zur Elektronenoptik. Obwohl sich anscheinend nur wenige Theoretiker mit dieser Hypothese befaßten, war es von hier aus nicht mehr weit bis zur Entdeckung der Schrödingergleichung (1925/26). In den Vorarbeiten zur Aufstellung seiner Gleichung hatte Schrödinger gleichzeitig auch die relativistische Wellengleichung für Elementarteilchen mit Spin 0, die später als 'Klein-Gordon-Gleichung' bekannt wurde, entdeckt, aber zurecht für Elektronen verworfen. Schrödinger gelang auch frühzeitig der Nachweis der Äquivalenz seiner "Wellenmechanik" und der Heisenberg'schen "Matrizenmechanik".

Gleichzeitig – und unabhängig – publizierte P.M. Dirac indessen seine abstrakte Formulierung der Quantenmechanik. Niels Bohr und Max Born lieferten schließlich die 'Kopenhagener Deutung', mit der die Theorie – wie es scheint – vollendet wurde.

16 Rückblick und Ausblick

Erst der Rückblick:

Es ist zunächst wichtig, sich nochmals kurz die Hauptunterschiede und Gemeinsamkeiten von klassischer und Quantenmechanik vor Augen zu halten: Die klassische Mechanik eines N-Teilchen-Systems arbeitet im 6N-dimensionalen *Phasenraum* der Koordinaten und Impulse; Messgrößen sind beliebige reelle Funktionen dieser 6N-Variablen; die Theorie ist deterministisch und lokal; es gelten z.B. die Newton'schen Gleichungen mit den lokal an der jeweiligen Stelle wirkenden Kräften. Alle Messungen können im Prinzip beliebig genau durchgeführt werden; sie haben rein 'feststellenden Charakter'.

Dagegen wird in der Quantenmechanik der Zustand eines N-Teilchen-Systems durch eine, nur bis auf einen Faktor bestimmte Funktion ψ eines komplexen *Hilbertraums* \mathcal{HR} beschrieben: Schon die Beschreibung dieses Hilbertraums ist einigermaßen kompliziert: Die Funktionen ψ müssen nicht nur bezüglich der Ortsvariablen \vec{r}_i quadratintegrierbar sein (s.u.), sondern auch bezüglich der Spinvariablen m_i ($= \pm 1/2$) 'quadratsummierbar':

$$\sum_{m_1=\pm 1/2} \dots \sum_{m_N=\pm 1/2} \int_{\vec{r}_1} d^3\vec{r}_1 \dots \int_{\vec{r}_N} d^3\vec{r}_N |\psi(\vec{r}_1, m_1; \dots; \vec{r}_N, m_N)|^2 \equiv 1, \quad (110)$$

d.h. der Integrand in dieser Formel hat die Bedeutung einer multidimensionalen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Bei identischen Teilchen muss außerdem bezüglich des Vertauschungsverhaltens das in einem früheren Abschnitt ausführlich besprochene Pauli-Prinzip gelten. Beide sind neu und schwer verständlich, sowohl der Spindrehimpuls als auch das damit zusammenhängende Pauliprinzip: In der klassischen Mechanik gibt es dafür kein Analogon. Beide sind aber enorm wichtig für die gesamte Physik, Chemie, Biologie und Medizin.

Die Quantenmechanik ist ferner nur *semi-deterministisch*: Zwischen zwei Messungen gilt zwar eine deterministische Bewegungsgleichung, die Schrödingergleichung, $i\hbar\dot{\psi} = \mathcal{H}\psi$, mit dem Hamiltonoperator \mathcal{H} , der weitgehend der klassischen Hamiltonfunktion entspricht, aber nicht ganz: Es kommen Terme hinzu, in denen der für die Quantenmechanik spezifische Spindrehimpuls auftritt, der u.a. bezüglich des g -Faktors anomales Verhalten aufweist. Aber für die Ergebnisse einer Messung gelten nur Wahrscheinlichkeitsaussagen, also nichtdeterministisches Verhalten. Das liegt daran, dass die Messgrößen selbst, die sog. 'Observablen', durch

Operatoren beschrieben werden, durch hermitische Operatoren, die zwar erneut weitgehend der klassischen Mechanik entsprechen, die aber i.A. nicht miteinander vertauschbar sind. Als Konsequenz ist u.a. das „Unschärfeprodukt“, $\delta\hat{A} \cdot \delta\hat{B}$, der Streuungen zweier Messreihen für nicht-vertauschbare Observable \hat{A} bzw. \hat{B} durch die berühmte 'Heisenberg'sche Unschärferelation' eingeschränkt. Etwas „unscharf“ gesagt: Ort und Impuls sind nicht 'gleichzeitig scharf': $\delta\hat{x} \cdot \delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}$. Mit der Definition der Unschärfe der de-Broglie-Wellenzahl, $\delta\hat{k} := \delta\hat{p}/\hbar$, erhält man daraus $\delta\hat{k} \cdot \delta\hat{x} \geq 1/2$, also eine Beziehung, in der die Welleneigenschaften der Materie explizit im Vordergrund stehen, $k = 2\pi/\lambda$.

In der Tat gilt in der Quantenmechanik überall und konsequent der sog. Welle-Teilchen-Dualismus: Materie hat nicht nur die in der klassischen Mechanik beschriebenen Teilcheneigenschaften sondern in gleichem Maße auch Welleneigenschaften, die sich u.a. in der Interferenzfähigkeit der ψ -Funktion widerspiegeln. Hier ist auch der Tunneleffekt zu nennen.

Quantenmechanische Messungen haben nicht 'feststellenden', sondern 'präparatorischen' Charakter ('Zustandspräparation'); der Zustand wird durch eine Messung i.A. verändert.

Die Gesamtheit dieser Aussagen ist die (unumstrittene!) sog. *Kopenhagener Deutung* der Quantenmechanik; diese ist auch voll im Einklang mit dem *nichtlokalen* Verhalten der Quantenmechanik: Wie oben im Zusammenhang mit dem Bohm-Aharonov-Experiment gezeigt wurde, sieht die ψ -Funktion, im Gegensatz zum klassischen geladenen Partikel, nicht nur das lokale Magnetfeld und die von ihm erzeugten Kräfte ('Nahwirkung'), sondern über das Vektorpotential auch seine nichtlokalen Quellen ('Fernwirkung').

Jetzt der Ausblick:

Nach mehr als hundert Jahren ist die hier behandelte nichtrelativistische Quantenmechanik (ebenso wie die Newton'sche Mechanik) inzwischen weitgehend abgeschlossen, was aber nicht heißt, dass sie in allen Konsequenzen verstanden sein muss. Für 'Otto Normalverbraucher' sind z.B. einige Aspekte, u.a. der Spin und das sog. Pauli-Prinzip, eminent wichtig, schon allein deshalb, weil das Periodensystem der Elemente, und damit die gesamte Chemie und z.T. die Biologie, ganz wesentlich darauf beruhen, obwohl es in der klassischen Physik kein Äquivalent gibt und es dementsprechend mit dem Verständnis hapern muss. Schon deshalb sollte man gegebenenfalls ein gewisses Maß an Unverständnis *bewusst* in Kauf nehmen und 'halbe Erklärungen' (wie die nicht nur in der Schule beliebten Kreisellmodelle für den Spin) gerade für intelligente Schüler explizit als 'unvollständig' bzw. 'eigentlich falsch' kennzeichnen. Und man sollte einen Schüler nie mit 'Das kannst Du (noch) nicht verstehen' abspeisen, sondern ehrlicherwise sagen: 'Das *ist tatsächlich schwierig* zu verstehen'. Es bleibt ohnehin genug zu tun: Dies betrifft u.a. die Anwendungen der Quantenmechanik in Atomphysik, Molekülphysik u.s.w., von 'relativistischer Quantenfeldtheorie' oder 'Quantenstatistik' gar nicht zu reden.

Weitgehend offen ist auch der Zusammenhang zwischen 'chaotischen Phänomenen' in der nichtlinearen klassischen Physik und gewissen Spektraleigenschaften der (durchgehend linearen) Quantenmechanik.

Zu den zukunftssträchtigen Gebieten der Quantenmechanik gehört u.a. die systematische Ausnutzung der Welleneigenschaften der Materie, insbesondere der Kohärenz und der Interferenzfähigkeit, die nicht nur die im Anhang besprochene 'Quantenkryptographie', sondern generell das sog. 'quantum computing' betrifft.

Mit diesen 'kryptischen Andeutungen' will ich es aber bewusst genug sein lassen: Es sollte jedenfalls klar geworden sein, dass es (wie schon in der klassischen Mechanik) bezüglich der

17 Anhang: Zur Kryptographie und Quantenkryptographie

Hier soll dieses Gebiet – vereinfacht – so dargestellt werden, dass alles Wesentliche bereits in der Schule verständlich ist. (Das in Kapitel 12.4 skizzierte PGP-Verfahren wird hierbei nicht benutzt und nur am Schluss kurz angesprochen.):

Jeder Teilnehmer des Informationsnetzes („Alice“, „Bob“, ggf. diverse Banken) besitzt in diesem Netz einen individuellen 'public key' (das ist eine individuelle binäre Zufallssequenz \mathcal{Z} , die im Prinzip jedem bekannt ist) und einen individuellen 'private key', der nur dem Teilnehmer selbst bekannt sein sollte. Dieser 'private key' ist ebenfalls eine binäre Sequenz, die u.a. angibt, ob an der betreffenden ersten, zweiten, ... Stelle der Botschaft ein (+)-Signal als 1 oder als 0 zu interpretieren ist (s.u.).

Bei der klassischen Kryptographie sendet „Alice“ (z.B. mit optischen Signalen, ausgesendet (bzw. empfangen) von einem System von Polarisatoren (bzw. Analysatoren)), an „Bob“ eine Mitteilung in Form einer binären Sequenz, z.B. $++-++++-+-\dots$: aus dieser (öffentlichen!) Information entnimmt Bob (und auch jeder Spion), in welcher Sequenz das Analysatorsystem bei der eigentlichen Botschaft eingestellt werden sollte, nämlich horizontal oder vertikal an den Stellen mit +, bzw. rechts-diagonal oder links-diagonal an den Stellen mit -. Die binäre +/-Sequenz ist auch jedem „Spion“ bekannt: Aber der Spion muss erst herausfinden, ob Alice *und* Bob das (+)-Signal an der Stelle n_i als Eins oder als Null interpretieren, denn das ergibt sich nur aus dem 'private key' von „Bob“ (den „Alice“ ausnahmsweise kennt)..

Der „Spion“, der versucht, durch Vergleichsmessungen die Informationstätigkeit von „Alice“ vollständig zu entschlüsseln, kann bei klassischer Verschlüsselung nach hinreichend langem Abhören (oder ggf. mit hinreichend langer Rechenstätigkeit) immer mit Erfolg rechnen (ggf.: wenn der *private key* z.B. auf der Primzahlzerlegung sehr großer Zahlen beruht). Bei der Quantenkryptographie existieren aber *private keys* der Teilnehmer des Informationsnetzes gar nicht. Abhören hilft gar nicht weiter; ein Spion stört vielmehr durch seine von vornherein sinnlose Abhörtätigkeit notwendigerweise die quantenmechanische Kohärenz und verrät sich dadurch selbst.

Quantenkryptographie ist also viel sicherer als klassische Kryptographie, funktioniert derzeit allerdings nur über relativ geringe Entfernungen (10 bis 20 km), weil auf größeren Entfernungen wegen der dann unvermeidbaren Signalverstärker die quantenmechanische bzw. optische Kohärenz zerstört wird. Einzelheiten dazu sind in Kapitel 14.6 zu finden.

Bei der klassischen Kryptographie ist der *private key* wirklich wesentlich. Hier sei z.B. an eine frühere Fußnote, 30, erinnert, aus der hervorgeht, dass Alice Bob nur dann per e-mail insgeheim wirklich private Dinge (z.B. dass Sie ihn liebt) mitteilen kann, wenn sie seinen 'private key' kennt.

Die klassische Variante der Kryptographie, die dem oben skizzierten „PGP“-Verfahren entspricht, beruht darauf, dass für die Verschlüsselung durch den Absender nur der 'public key' des *Empfängers* maßgebend ist, für die vollständige und schnelle Entschlüsselung durch den Empfänger dagegen auch dessen 'private key': Der 'public key' des Empfängers kann z.B. einen sehr langen Bitstring enthalten (entsprechend einer extrem großen ganzen Zahl \mathcal{Z}), mit dem der *Absender* seine Botschaft leicht verschlüsseln kann (z.B. durch bitweise Multiplikation mit \mathcal{Z}), während (z.B. beim PGP-Verfahren) i.a. nur der Empfänger selbst

die zu \mathcal{Z} gehörige „Primzahl-Zerlegung“ kennt ($\hat{=}$ Inhalt seines 'private keys'), wodurch nur er alle zahlentheoretischen Möglichkeiten der schnellen Entschlüsselung in der Hand hat.

Zur schnellen und vollständigen Entschlüsselung wird der Empfänger also seine beiden *keys* benutzen, während der Absender nur den 'public key' des Empfängers benötigt (wenn es nicht um konkrete private Informationen geht, die nur Mitglieder einer Untergruppe betrifft, s.o.).

I. Kanter, W. Kinzel und E. Kanter (<http://arXiv.org/ps/cond-mat/0202112>, vgl. auch /0202350) haben 2002 ein Verschlüsselungsverfahren angegeben, das auf der Synchronisierung sog. 'Neuronaler Netze' bei Sender und Empfänger aufbaut und vielleicht eine Alternative zum PGP-Verfahren abgeben könnte, während die Verfahren der Quantenkryptographie ja nur über relativ kurze Entfernungen wirksam sind. Der Kantersche Synchronisationsalgorithmus ist „öffentlich“, aber die (jeweils aktuellen) „Anfangsschlüssel“ $S_i(t = 0)$ von Sender und Empfänger, und damit auch der durch den – sehr schnellen – Synchronisationsalgorithmus entstehende endgültige (momentane) gemeinsame Schlüssel $S_f(t)$, sind „privat“ und können von einem „Spion“ mit vertretbarem Rechenaufwand nicht berechnet werden. Aber eine nachträgliche Berechnung ist auch hier prinzipiell möglich, und wenn eine ganze „Truppe“ von Spionen eingesetzt wird, ist lange Geheimhaltung vielleicht nicht möglich.

Auch bei der Quantenkryptographie sind *private keys* beider Teilnehmer, des Senders und des Empfängers, beteiligt (s.u.); sie können aber durch Abhören der quantenkryptographisch verschlüsselten Information nicht ermittelt werden; im Gegenteil : Abhörtätigkeit ist schädlich. Die wesentlichen Schritte können nämlich in einem im Prinzip einfachen, allerdings etwas umständlichen, 'ad hoc'-Verfahren von beiden Teilnehmern gemeinsam in aller Öffentlichkeit durchgeführt werden, beispielsweise so, wie im Folgenden dargestellt (Zusatz SS 2002). Dabei gelingt es diesmal dem Spion nicht, die Mitteilung zu entschlüsseln; durch Abhörtätigkeit würde er sich vielmehr selbst entlarven :

Alice sendet zunächst zwecks gemeinsamer Vorbereitung der Verschlüsselung an Bob eine i.a. „sinnlose“ lange Zufallssequenz ('Testsequenz') aus Nullen und Einsen. Ihrem *private key*, der u.U. kurz zuvor aktualisiert wurde, entnimmt sie dabei nur die Sequenz der Polarisatoreinstellungen, *horizontal/vertikal* bzw. *diagonal*. (In der Testsequenz steht also z.B. an gegebener Stelle eine 1 bei vertikaler Einstellung, $P = 0^\circ$, oder links-diagonaler Einstellung, $P = 135^\circ$, des Polarisators bzw. Analysators; eine 0 ergibt sich dagegen für horizontale oder rechts-diagonale Einstellung ($P = 90^\circ$ bzw. $P = 135^\circ$)).

Bob empfängt die Signale mit einer nur ihm (nicht einmal Alice!) bekannten, aus seinem eigenen aktuellen *private key*³⁷ entnommenen Zufallssequenz für die Einstellungen seines Analysators, wobei er die empfangenen Signale u.U. (denn dies ist nicht unbedingt nötig) noch mit einer zweiten, ebenfalls nur ihm bekannten Zufallssequenz transformiert. Die Vorbereitung der Verschlüsselung erfolgt durch gegenseitige öffentliche Information: Bob teilt Alice einfach in aller Öffentlichkeit 'bitweise' mit, was er schließlich empfangen hat, nämlich '?' bei Fehleinstellung seines Analysators relativ zum Alice'schen Polarisator (d.h. wenn Alice an der n -ten Stelle beispielsweise ein 0^0 -Signal ausgesendet hat, aber der Analysator von Bob auf 90^0 eingestellt war, so dass nichts empfangen wurde, oder wenn die Polarisatoreinstellung *horizontal/vertikal* (0^0 bzw. 90^0), aber die Analysatoreinstellung *diagonal* war (45^0 bzw. 135^0), so dass zwar ein Signal empfangen wurde, dieses aber nicht eindeutig war), und '1' bzw. '0' sonst. Alice stellt durch Vergleich mit der von ihr ausgesandten Testsequenz die Stellen fest, an denen Bob's Empfangssequenz mit ihrer Testsequenz übereinstimmt. Sie teilt

³⁷Wirklich privat, da der Schlüssel nicht durch Abhören der quantenkryptographisch verschlüsselten Nachrichten gewonnen werden kann, s.u. !

Bob nunmehr in voller Öffentlichkeit mit, dass er bei der nun folgenden Botschaft genau auf diese Stellen achten soll, d.h. zum Beispiel, dass nur an der n_1 -ten, n_2 -ten, n_3 -ten ... Stelle der folgenden Botschaft relevante Information enthalten ist.

Ein Spion weiss also, dass Alice und Bob hier in der Einstellung ihres Polarisator--(Analysator)-Systems übereinstimmen, also a) entweder beide „links/rechts-diagonal“ oder b) beide „horizontal/vertikal“. Aber welcher der beiden Fälle vorliegt, a) oder b), das weiß der Spion noch lange nicht: Das wissen nur Bob *und* Alice selbst. Und selbst wenn der Spion beim Abhören zufällig die richtige Einstellung träfe, z.B. *horizontal/vertikal*, wüsste er noch lange nicht, ob Bob an dieser Stelle ein „vertikales Signal“ als 0 oder als 1 interpretiert: Auch das wissen nur Bob *und* Alice allein. Wenn der Spion versuchen würde, diese für ihn essentiellen Zusatzinformationen durch „Abhören und Aussenden von Ersatzquanten für jedes *abgehörte* Lichtquant“ zu gewinnen, verriete er sich selbst, wie oben erläutert, d.h. weil seine Ersatzquanten zu häufig falsch wären. Letzteres könnte von Alice und Bob in Zusammenarbeit festgestellt werden.

Dieses bei CERN in Genf entwickelte quantenkryptographische Verschlüsselungsverfahren ist inzwischen (Sommer 2002) kommerziell erhältlich, aber nur auf Entfernungen bis zu 20 km anwendbar, weil bei größeren Entfernungen die Glasfaser- oder Satellitensignale verstärkt werden müssen, wodurch die Kohärenz zerstört wird.