

Quantentheorie

Dirk-Gunnar Welsch

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
2	Axiomatische Grundlagen	11
2.1	Meßwerte und Wahrscheinlichkeitsamplituden	11
2.2	Erwartungswerte und Operatoren	17
2.3	Darstellungen	28
2.4	Die Schrödinger-Gleichung	34
2.5	Zeitliche Entwicklung von Erwartungswerten	40
2.6	Die Heisenbergsche Unschärferelation	44
2.7	Kanonische Quantisierung	48
2.8	Vollständige Sätze verträglicher Observablen	52
2.9	Stationäre Zustände	57
3	Ein Teilchen im konservativen Kraftfeld	61
3.1	Ortsdarstellung des Impulsoperators	62
3.2	Schrödinger-Gleichung und Mittelwerte	64
3.2.1	Ehrenfestsche Sätze	65
3.2.2	Kontinuitätsgleichung	67
3.3	Kräftefreie Bewegung	69
3.4	Eindimensionale Bewegung	72
3.4.1	Allgemeine Aspekte	72
3.4.2	Stückweise konstante Potentiale	82
3.4.3	Linearer harmonischer Oszillator	99
3.5	Teilchen im Zentralkraftfeld	115
3.5.1	Bahndrehimpuls	115
3.5.2	Separationsansatz	120
3.5.3	Wasserstoffatom	130

4	Die Dirac-Formulierung der Quantentheorie	151
4.1	Mathematische Grundlagen	151
4.1.1	Hilbert-Raum-Vektoren	152
4.1.2	Hilbert-Raum-Operatoren	162
4.1.3	Eigenwertproblem hermitescher Operatoren	172
4.1.4	Unitäre Transformationen	173
4.1.5	G -Darstellung	175
4.2	Der formale Aufbau der Quantentheorie	177
4.2.1	Grundprinzipien	177
4.2.2	Erwartungswerte	180
4.2.3	Zeitliche Entwicklung	182
4.3	Symmetrietransformationen	201
4.3.1	Zeitliche Translationsinvarianz	204
4.3.2	Räumliche Translationsinvarianz	206
4.4	Schrödingersche Wellenmechanik	208
4.4.1	Ortsdarstellung	208
4.4.2	Schrödinger-Bild	215
4.5	Heisenbergsche Matrizenmechanik	215
5	Ausgewählte Probleme	225
5.1	Bahndrehimpuls und Spin	225
5.1.1	Drehimpulseigenwertproblem	226
5.1.2	Der Spin (eines Elektrons)	231
5.1.3	Die Pauli-Gleichung	236
5.1.4	Addition von Drehimpulsen	244
5.2	Reine und gemischte Zustände	246
5.2.1	Der Dichteoperator	246
5.2.2	Die von Neumann-Gleichung	250
5.2.3	Wechselwirkende Systeme	251
5.3	Störungstheorie	254
5.3.1	Schrödingersche Störungstheorie	255
5.3.2	Diracsche Störungstheorie	261
5.4	Systeme identischer Teilchen	274
5.4.1	Symmetrische und antisymmetrische Zustände	276
5.4.2	Das Pauli-Prinzip	282
5.4.3	Elektronen in atomaren Systemen	285
5.4.4	2. Quantisierung (Feldquantisierung)	294

*Wo alle gleich denken,
denkt keiner sehr viel.*

Walter Lippmann

Kapitel 1

Einführung

Würde man versuchen, die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik zusammen mit denen der (klassischen) Elektrodynamik auf Erscheinungen atomarer Größenordnungen anzuwenden, so gelänge man zu Ergebnissen, die nicht nur im krassen Gegensatz zu experimentellen Befunden stehen, sondern sich prinzipiell einer klassischen Deutung entziehen. Betrachten wir als einfaches Beispiel das klassische Atommodell, bei dem (analog zur Bewegung der Planeten im Gravitationsfeld der Sonne) die Elektronen im (abgeschirmten) Coulomb-Feld des Atomkerns Bahnkurven um den Kern durchlaufen. Eine solche Bewegung

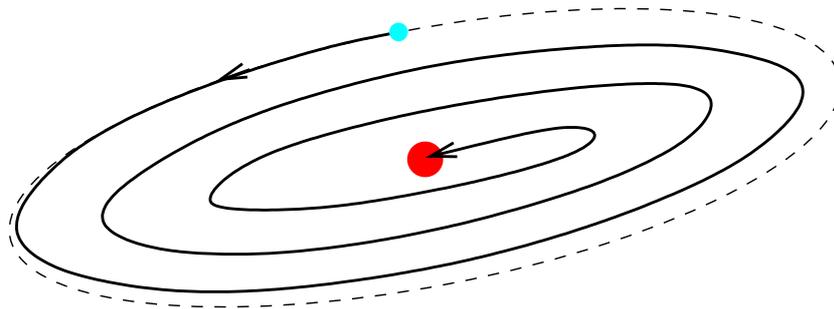


Abbildung 1.1: Instabiles „klassisches“ Atom.

ist eine beschleunigte Bewegung, die nach den Gesetzen der Elektrodynamik zu einer Abstrahlung elektromagnetischer Wellen und somit

einer Energieabstrahlung führen muß. Um diese Energie muß sich bekanntlich die kinetische Energie der Elektronen verringern. Verlieren die Elektronen kinetische Energie, verringert sich im Laufe der Zeit ihr (mittlerer) Abstand vom Kern, so daß sie schließlich in den Kern stürzen.

Da die auf der Vorstellung von Bahnkurven beruhende klassische Theorie somit auf instabile Atome führt, kann eine solche Theorie bereits die Existenz von Atomen als den zentralen Bausteinen der uns umgebenden Materie und damit die Existenz dieser stabilen Materie (uns einbegriffen) nicht erklären. Der Aufbau einer Theorie zur Beschreibung atomarer Erscheinungen erfordert offensichtlich eine radikale Änderung grundlegender klassischer Vorstellungen und Gesetze.¹

Ein anderer Hinweis auf das Versagen der klassischen Mechanik im Mikrokosmos ist die Tatsache, daß Teilchen wie beispielsweise Elektronen zu physikalischen Effekten Anlaß geben können, die üblicherweise Wellen zugeschrieben werden. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Beugung von Elektronenstrahlen am Einfach- und Doppelspalt. So ent-

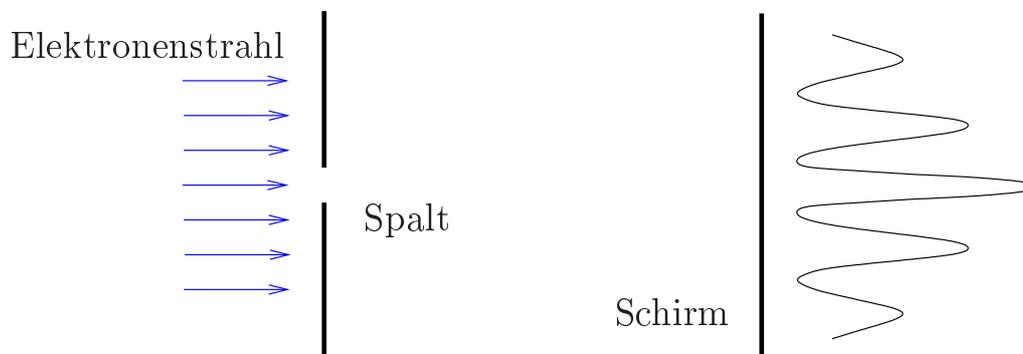


Abbildung 1.2: Beugung von Elektronenstrahlen.

steht beim Durchgang eines homogenen Elektronenstrahls durch einen hinreichend schmalen Spalt (in einem ansonsten für Elektronen undurchlässigen Medium) hinter dem Spalt auf einem Schirm ein Bild von Intensitätsmaxima und -minima völlig analog zu dem Beugungsbild im Falle elektromagnetischer Wellen. Unter gewissen Bedingungen weist

¹Unter atomaren Erscheinungen wollen wir grob gesprochen das physikalische Verhalten von Teilchen sehr kleiner Masse in sehr kleinen Raumgebieten verstehen. Zu denken ist etwa an Elektronen (Masse $\approx 10^{-32}$ kg) in Atomen (räumliche Linearausdehnung $\approx 10^{-10}$ m).

also das Verhalten von Elektronen Züge auf, die für Wellenvorgänge typisch sind und mit dem Teilchenbild nicht verträglich sind² und in keiner Weise mit der Vorstellung über die Bewegung der Elektronen längs Bahnkurven in Einklang gebracht werden kann.

Die für die genannten und andere mikroskopischen Erscheinungen zuständige Mechanik – die Quantenmechanik – muß also Vorstellungen über die Bewegung von Teilchen (wie etwa Elektronen) entwickeln, die von den Vorstellungen der klassischen Mechanik prinzipiell verschieden sind. Gleichzeitig muß die Quantenmechanik als übergeordnete Theorie die für makroskopische Erscheinungen zuständige klassische Mechanik als Grenzfall enthalten; sie muß die klassische Mechanik dahingehend verallgemeinern, daß die neue Mechanik auch im atomaren Bereich anwendbar ist.

Ein quantitatives Kriterium für das Versagen der klassischen Mechanik und damit die Notwendigkeit der Anwendung der Quantenmechanik kann mit Hilfe des **Planckschen Wirkungsquantums**

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (h \approx 6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js}). \quad (1.1)$$

(auch Plancksche Konstante genannt) gegeben werden. Es sei W ein Maß für die charakteristischen Wirkungen, die mit den betrachteten physikalischen Erscheinungen verknüpft sind. Solange

$$W \gg h \quad (1.2)$$

ist, hat man es in der Regel mit makroskopischen Erscheinungen zu tun und die klassische Betrachtungsweise ist ausreichend. Wird W vergleichbar mit h ,

$$W \cong h, \quad (1.3)$$

hat man es in der Regel mit mikroskopischen Erscheinungen zu tun, und die Quantenmechanik liefert das adäquate Werkzeug zur ihrer Beschreibung. Die klassische Mechanik kann somit als Grenzfall der Quantenmechanik im Sinne des Grenzübergangs

$$\frac{h}{W} \rightarrow 0 \quad (1.4)$$

²Das Phänomen, unter bestimmten Bedingungen Teilcheneigenschaften und unter anderen Welleneigenschaften zu zeigen, wird bekanntlich als *Welle-Teilchen-Dualismus* bezeichnet.

aufgefaßt werden.³ Die Quantenmechanik als übergeordnete Theorie ist i. allg. wesentlich komplizierter handhabbar als die klassische Mechanik. Man wird sie deshalb in der Praxis nur dann heranziehen, wenn klassische Betrachtungen definitiv versagen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß in der Quantenmechanik der Begriff der Bahnkurve, so wie er in der klassischen Mechanik verwendet wird, seine Bedeutung verliert, strenggenommen überhaupt nicht existiert. Der Begriff der Bahnkurve wie überhaupt die Einführung physikalischer Begriffe und Größen zum Erfassen von Naturzusammenhängen basiert primär auf experimentellen Untersuchungen, d.h. auf Messungen. Dabei bedienen wir uns der verschiedensten Meßmethoden, wobei die Meßinstrumente in der Regel als makroskopische (d.h. klassische) Objekte ausgelegt sind, die folglich (mit hinreichend hoher Genauigkeit) klassisch beschrieben werden können. Das Ergebnis einer Messung stellt sich dann als Ergebnis der Wechselwirkung des zu untersuchenden Objekts mit dem klassischen Objekt „Meßgerät“ dar.

Dabei ist i. allg. sorgfältig zwischen **Einzelmessung** und **wiederholter Messung** (auch **Ensemblemessung** genannt) zu unterscheiden. Wird beispielsweise die Bewegung eines Elektrons untersucht und zu diesem Zweck zu einem bestimmten Zeitpunkt der Ort des Elektrons festgestellt, so spricht man von einer Einzelmessung.⁴ Wird diese Einzelmessung hinreichend oft unter identischen Anfangsbedingungen des Elektrons (bzw. mit einem Ensemble identisch präparierter Elektronen) wiederholt, spricht man von einer wiederholten Messung bzw. Ensemblemessung.

Unter den verschiedenen Messungen (an einem Teilchensystem) spielt bekanntlich die Messung der Koordinaten und Impulse eine zentrale Rolle. Die Beschreibung des Bewegungsablaufs eines Teilchens im Rahmen der klassischen Mechanik mittels einer Bahnkurve bedeutet, daß zu jedem Zeitpunkt eine wiederholte Messung von Teilchenkoordinaten und -impulskomponenten Werte für die Koordinaten und die

³Die Situation ist in gewissem Sinne ähnlich der beim Vergleich zwischen nichtrelativistischer und relativistischer Mechanik. So kann die nichtrelativistische Mechanik bekanntlich als Grenzfall der relativistischen Mechanik im Sinne von $v/c \rightarrow 0$ aufgefaßt werden (v - charakteristische Systemgeschwindigkeit, c - Vakuumlichtgeschwindigkeit).

⁴Im Ergebnis einer solchen Messung kann somit der Ort des Elektrons fixiert werden.

Impulskomponenten liefert, die (im Rahmen der klassischen Meßgenauigkeit) als wohldefiniert angesehen werden können, wobei das Ergebnis jeder Einzelmessung mit dem Ergebnis der wiederholten Messung (wieder im Rahmen der klassischen Meßgenauigkeit) übereinstimmt.

Wird nun die Genauigkeit der Ortsmessung erhöht und somit die Position des Teilchens (beispielsweise eines Elektrons) bei einer Einzelmessung zu einem gewissen Zeitpunkt immer genauer fixiert, so stellt man fest, daß die Schwankungsbreite der unmittelbar danach wiederholt gemessenen Impulskomponenten des so räumlich fixierten Teilchens und somit die Unbestimmtheit seiner Impulskomponenten (zum betrachteten Zeitpunkt) immer größer wird. Diese wachsende Unschärfe in der Bestimmung der Impulskomponenten führt schließlich dazu, daß es überhaupt keinen Sinn mehr macht, dem Teilchen irgendwelche Impulskomponenten zuzuordnen zu wollen. Das gleiche gilt nun auch umgekehrt. Hat das Teilchen im Ergebnis einer Einzelmessung zu einem gewissen Zeitpunkt wohldefinierte, scharfe Impulskomponenten erhalten, dann sind seine Koordinaten zu diesem Zeitpunkt völlig unbestimmt⁵ und dem Teilchen kann folglich keine bestimmte Position im Raum zugeordnet werden. Da also Ort und Impuls nicht gleichzeitig wohldefinierte (scharfe) Werte annehmen können, kann das Teilchen offensichtlich keine (an die gleichzeitige Existenz wohldefinierter Koordinaten- und Impulswerte gebundene) Bahnkurve besitzen.

Während in der klassischen Theorie der Zustand eines (mechanischen) Systems zu einem gegebenen Zeitpunkt durch Vorgabe aller Koordinaten und Impulse (zu diesem Zeitpunkt) vollständig beschrieben ist, ist eine solche Beschreibung in der Quantentheorie nicht mehr möglich. Die Beschreibung des Zustands im Sinne von experimentell feststellbaren, wohldefinierten Werten physikalischer Systemgrößen erfolgt hier durch eine kleinere Anzahl von Größen als in der klassischen Theorie; sie ist also nicht so eingehend wie die klassische. So wie die Messung der Koordinaten und Impulse eines Systems nicht gleichzeitig wohldefinierte Werte liefert, ist auch nicht jeder andere Satz von physikalischen Größen in der Quantenmechanik gleichzeitig scharf meßbar. Sätze physikalischer Größen, die eine maximale Anzahl von Größen ent-

⁵Das heißt, bei einer wiederholten Messung der Koordinaten eines Teilchens, das vor jeder Messung wohldefinierte (gleiche) Impulskoordinaten besitzt, ergibt sich (in der Tendenz) eine unendlich große Schwankungsbreite der Koordinaten.

halten, die gleichzeitig scharf meßbar sind (die also gleichzeitig wohldefinierte Werte annehmen können) werden als **vollständige Sätze** von physikalischen Größen bezeichnet.

Das erwähnte Beugungsbild, das beim Durchgang eines Elektronenstrahls durch einen Spalt beobachtbar ist, ist das Ergebnis einer Ensemblemessung. Wird das Experiment mit einem Elektron nur einmal durchgeführt, so findet man auf dem Schirm hinter dem Spalt nur einen Schwärzungspunkt (den Ort des Elektrons beim Auftreffen auf dem Schirm), über dessen Lage im Vorfeld einer solchen Einzelmessung keine Aussage möglich ist. Erst im Rahmen einer Ensemblemessung bildet sich das Beugungsbild heraus, und zwar entsprechend der relativen Häufigkeit, mit der die Elektronen an den verschiedenen Orten auf dem Schirm auftreffen. Während die klassische Mechanik prinzipiell eine deterministische Theorie ist und Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen in diesem Rahmen nur subjektiv bedingte Unkenntnis zum Ausdruck bringt, ist die Quantenmechanik a priori eine statistische Theorie. Die typische Aufgabenstellung in der Quantenmechanik ist folglich die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, dieses oder jenes Ergebnis im Rahmen von Ensemblemessungen zu erhalten und somit die Bestimmung der Mittelwerte der jeweils interessierenden physikalischen Größen einschließlich ihrer Schwankungen, auch Quantenfluktuationen genannt.⁶ Sind insbesondere die Quantenfluktuationen *aller* Koordinaten und Impulse hinreichend klein, so daß sie praktisch nicht auflösbar sind, liegt der klassische Grenzfall vor.

⁶Es ist klar, daß die Wahrscheinlichkeit, bei der Messung einer Größe ein bestimmtes Ergebnis zu finden in manchen Fällen gleich 1 sein kann, so daß das Ergebnis eindeutig wird und die entsprechende Größe einen definierten Wert besitzt.

Kapitel 2

Axiomatische Grundlagen

2.1 Meßwerte, Wahrscheinlichkeitsamplituden, Wahrscheinlichkeiten

Wir wollen für die Gesamtheit der Koordinaten q_α eines quantenmechanischen Systems – etwa eines nichtrelativistischen Vielteilchensystems – so weit wie möglich die abkürzende Bezeichnung q verwenden, $q \hat{=} q_1, q_2, q_3, \dots$, wobei wir annehmen wollen, daß die q_α *kontinuierliche* Variablen darstellen, die – wie die kartesischen Koordinaten eines Massenpunktsystems – uneingeschränkt jeden reellen Zahlenwert annehmen können und einen orthogonalen Raum, den *Konfigurationsraum* des Systems, festlegen. Entsprechend bezeichnen wir mit dq das Produkt der Differentiale der Koordinaten, $dq \hat{=} dq_1 dq_2 dq_3 \dots$, d.h. das Volumenelement des Konfigurationsraums. Speziell im Fall eines freien Teilchens sind q und dq mit den drei kartesischen Ortskoordinaten $x_1 \equiv x$, $x_2 \equiv y$ und $x_3 \equiv z$ des Teilchens und dem gewöhnlichen dreidimensionalen Volumenelement $d^3r = dx dy dz$ zu identifizieren.

Das zentrale Grundaxiom der Quantenmechanik kann dann wie folgt formuliert werden:¹

¹Da die folgenden Aussagen für einen beliebig gewählten Zeitpunkt t gelten, können wir das Zeitargument weglassen, solange wir uns nicht für die zeitliche Entwicklung des Systems interessieren.

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems kann (zu jedem Zeitpunkt) durch eine im allgemeinen komplexwertige Koordinatenfunktion $\psi(q)$ – die Wellenfunktion² – vollständig beschrieben werden, wobei $|\psi(q)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte ist, das System (zum gewählten Zeitpunkt) am Ort q des Konfigurationsraums anzutreffen.

Entsprechend der physikalischen Interpretation von

$$w(q) = |\psi(q)|^2 \quad (2.1)$$

als Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$dW(q) = |\psi(q)|^2 dq = \psi^*(q)\psi(q) dq \quad (2.2)$$

die Wahrscheinlichkeit, das System im Volumenelement dq am Ort q anzutreffen. Während bei klassischen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen die Ausgangsgrößen Wahrscheinlichkeiten (bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten) sind, basiert das quantenmechanische Wahrscheinlichkeitskonzept auf **Wahrscheinlichkeitsamplituden** als den Ausgangsgrößen. Wie wir noch sehen werden, hat dieser Unterschied weitreichende Konsequenzen zur Folge. Die Interpretation von $|\psi(q)|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte impliziert die **Normierungsvorschrift**:

$$\int dq |\psi(q)|^2 = \int dq \psi^*(q)\psi(q) = 1 \quad (2.3)$$

Die Wellenfunktion muß also quadratisch integrierbar sein. Wenn G irgendeine physikalische Größe ist, die als Funktion der Koordinaten definiert ist,

$$G = f(q), \quad (2.4)$$

²1926 von E. Schrödinger eingeführt. Wie wir noch sehen werden (Abschnitt 5.1.3), muß die Wellenfunktion kein Skalar sein.

dann kann mittels der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(q)$ der Mittelwert \overline{G} einer solchen Größe auf dem üblichen Weg berechnet werden:

$$\begin{aligned}\overline{G} = \overline{f(q)} &= \int dq w(q) f(q) = \int dq \psi^*(q) \psi(q) f(q) \\ &= \int dq \psi^*(q) f(q) \psi(q).\end{aligned}\tag{2.5}$$

Quantenmechanische Mittelwerte werden üblicherweise als **Erwartungswerte** bezeichnet.

Im allgemeinen sind Systemgrößen Funktionen sowohl der Koordinaten q als auch der Impulse p . Es sei $G \hat{=} G_1, G_2, \dots, G_f$ ein *vollständiger Satz von unabhängigen und (prinzipiell) meßbaren Systemgrößen*,

$$G = f(q, p),\tag{2.6}$$

die – analog zu den Koordinaten q – alle *gleichzeitig scharf meßbar und somit miteinander verträglich* sind.³ Es stellt sich dann die Frage, wodurch der Erwartungswert \overline{G} gegeben ist. Ehe wir die Frage im einzelnen beantworten können, ist es notwendig, zunächst einige Vorüberlegungen anzustellen und in diesem Zusammenhang weitere wichtige Begriffe und Prinzipien der Quantentheorie einzuführen. Die Werte, die eine physikalische Größe bei einer (Einzel-)Messung annehmen kann, werden in der Quantentheorie (aus noch ersichtlichen Gründen) als **Eigenwerte** der Größe bezeichnet, und die Gesamtheit der Eigenwerte (d.h. die Gesamtheit der möglichen Meßwerte) wird **Spektrum** der betrachteten Größe genannt. In der klassischen Beschreibung bilden die Meßwerte physikalischer Größen in der Regel kontinuierliche Spektren. Aus quantentheoretischer Sicht gibt es ebenfalls physikalische Größen, deren Meßwerte kontinuierlich verteilt sind. Ein typisches Beispiel sind die Koordinaten q . Daneben gibt es jedoch auch (meist sehr fundamentale) Größen, deren Spektren nur aus klassischer Sicht kontinuierlich sind und die sich bei einer genauen (quantentheoretischen) Analyse als diskret erweisen.

Wir wollen annehmen, daß (der betrachtete vollständige Satz von prinzipiell meßbaren Systemgrößen) $G = f(p, q)$ ein diskretes Spektrum

³Siehe auch Abschnitt 2.8, in dem diese Definition quantitativ untersetzt wird.

besitzt⁴ und bezeichnen die Eigenwerte mit g_n ($n = 0, 1, 2, \dots$). Es sei $\varphi_n(q)$ die Wellenfunktion des Systems in dem Zustand, in dem G den

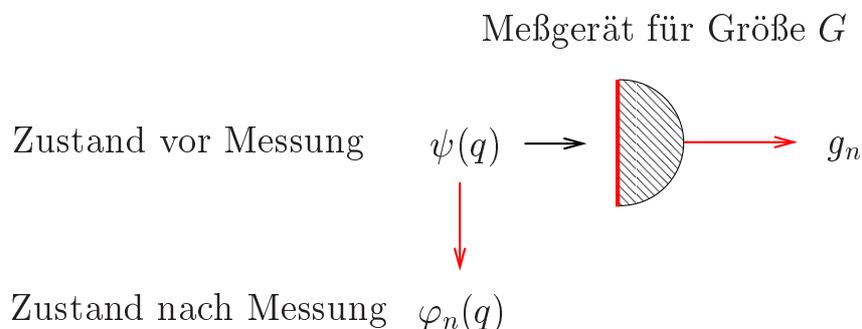


Abbildung 2.1: Messung physikalischer Größen.

Wert g_n besitzt. Entsprechend der Bezeichnung Eigenwert für g_n wird $\varphi_n(q)$ **Eigenfunktion** der betrachteten Größe genannt. Jede dieser speziellen Wellenfunktionen muß natürlich der Normierungsbedingung (2.3) genügen,

$$\int dq |\varphi_n(q)|^2 = 1. \quad (2.7)$$

Wenn sich das System in einem beliebigen Zustand mit der Wellenfunktion $\psi(q)$ befindet, dann kann eine an dem System ausgeführte (Einzel-)Messung der Größe G im allgemeinen jeden beliebigen der Eigenwerte g_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) liefern. Der Zustand des Systems mit der Wellenfunktion $\psi(q)$ muß sich also aus allen Zuständen mit den Wellenfunktionen $\varphi_n(q)$ aufbauen lassen. Es hat sich gezeigt, daß für Wellenfunktionen das lineare **Superpositionsprinzip** gilt.

Wenn $\psi_1(q)$ und $\psi_2(q)$ die (normierten) Wellenfunktionen zweier möglicher Zustände eines quantenmechanischen Systems sind, so ist $\psi(q) = c_1\psi_1(q) + c_2\psi_2(q)$ ebenfalls eine Wellenfunktion, die einen möglichen Zustand des Systems repräsentiert [wobei c_1 und c_2 so zu wählen sind, daß die Normierungsbedingung (2.3) erfüllt ist].

⁴Die Ergebnisse lassen sich unschwer auf kontinuierliche Spektren ausdehnen, indem die im diskreten Fall auftretenden Kronecker-Symbole durch entsprechende δ -Funktionen ersetzt werden (siehe auch Abschnitt 2.3).

Somit kann $\psi(q)$ insbesondere als lineare Überlagerung aller $\varphi_n(q)$ dargestellt werden:

$$\psi(q) = \sum_n \psi_n \varphi_n(q) \quad (2.8)$$

Es ist naheliegend (und durch das Experiment bestätigt), die Entwicklungskoeffizienten („Gewichtsfaktoren“) ψ_n als Wahrscheinlichkeitsamplituden und dementsprechend

$$W_n = |\psi_n|^2 = \psi_n^* \psi_n \quad (2.9)$$

als Wahrscheinlichkeiten für die Meßwerte g_n anzusehen. Dies impliziert offensichtlich, daß

$$\sum_n |\psi_n|^2 = \sum_n \psi_n^* \psi_n = 1 \quad (2.10)$$

gelten muß.

Multiplizieren wir die aus (2.8) folgende Gleichung

$$\psi^*(q) = \sum_n \psi_n^* \varphi_n^*(q) \quad (2.11)$$

mit $\psi(q)$ und integrieren über q , so erhalten wir zunächst

$$\underbrace{\int dq \psi^*(q) \psi(q)}_1 = \sum_n \psi_n^* \int dq \varphi_n^*(q) \psi(q), \quad (2.12)$$

woraus wegen der Normierungsbedingung (2.3)

$$\sum_n \psi_n^* \int dq \varphi_n^*(q) \psi(q) = 1 \quad (2.13)$$

folgt. Wir bilden die Differenz der Gleichungen (2.10) und (2.13),

$$\sum_n \psi_n^* \underbrace{\left[\psi_n - \int dq \varphi_n^*(q) \psi(q) \right]}_0 = 0, \quad (2.14)$$

woraus wir – da die Gleichung (2.14) für beliebige Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ_n^* gelten muß – auf

$$\boxed{\psi_n = \int dq \psi(q) \varphi_n^*(q)} \quad (2.15)$$

schließen können. Setzen wir $\psi(q)$ aus (2.8) in (2.15) ein,

$$\psi_n = \sum_{n'} \psi_{n'} \underbrace{\int dq \varphi_n^*(q) \varphi_{n'}(q)}_{\delta_{nn'}}, \quad (2.16)$$

so können wir offensichtlich weiter schlußfolgern, daß die Eigenfunktionen $\varphi_n(q)$ der *Orthogonalitätsrelation*

$$\boxed{\int dq \varphi_n^*(q) \varphi_{n'}(q) = \delta_{nn'}}$$
(2.17)

genügen müssen. Die Funktionen $\varphi_n(q)$ bilden also ein *Orthonormalsystem*. Schließlich können wir umgekehrt ψ_n aus (2.15) in (2.8) einsetzen:

$$\psi(q) = \int dq' \psi(q') \underbrace{\sum_n \varphi_n^*(q') \varphi_n(q)}_{\delta(q' - q)}. \quad (2.18)$$

Es ist klar, daß die n -Summe für alle $q' \neq q$ verschwinden und für $q' = q$ unendlich sein muß, damit das q -Integral nicht verschwindet. Die n -Summe kann folglich als eine Funktion von $q' - q$ aufgefaßt werden, die

für alle von Null verschiedenen Werte des Arguments gleich Null ist, für verschwindendes Argument divergiert und deren Integral mit einer Testfunktion diese an der singulären Stelle liefert. Dies ist bekanntlich die Definition der δ -Funktion, und wir gelangen zu der *Vollständigkeitsrelation*:

$$\sum_n \varphi_n^*(q) \varphi_n(q') = \delta(q - q') \quad (2.19)$$

Offensichtlich repräsentieren $\psi(q)$ und ψ_n äquivalente Möglichkeiten, den Zustand eines quantenmechanischen Systems zu beschreiben.

Die Eigenfunktionen $\varphi_n(q)$ sind also nicht nur orthogonal, sondern auch vollständig. Mathematisch bilden sie somit die Basis eines *Hilbert-Raums*. Ganz allgemein ist ein Hilbert-Raum ein endlich- oder unendlichdimensionaler Vektorraum über dem Grundkörper der komplexen Zahlen, in dem ein Skalarprodukt erklärt ist, das speziell jedem Funktionenpaar $f_1(q)$ und $f_2(q)$ einer linearen Funktionenmenge eine komplexe Zahl c zuordnet:⁵

$$\int dq f_2^*(q) f_1(q) = c. \quad (2.20)$$

Die Wellenfunktionen eines quantenmechanischen Systems sind folglich Elemente einer Funktionenmenge in einem Hilbert-Raum.

2.2 Erwartungswerte und Operatoren

Wenden wir uns nunmehr der Beantwortung der Frage nach der Bestimmung von Erwartungswerten physikalischer Größen $G(q, p)$ zu. Mit der Interpretation von $|\psi_n|^2$ als Wahrscheinlichkeit für die Realisierung des Wertes g_n [und damit des Zustands mit der Wellenfunktion $\varphi_n(q)$] folgt

⁵Wir kommen im Abschnitt 4.1 ausführlicher auf Hilbert-Räume und ihre Eigenschaften zurück.

für \bar{G} nach den üblichen Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$\bar{G} = \sum_n g_n |\psi_n|^2 = \sum_n \psi_n^* g_n \psi_n \quad (2.21)$$

Wir wollen \bar{G} mit Hilfe der Wellenfunktion $\psi(q)$ ausdrücken. Wir verwenden (2.15) und können (2.21) in der Form

$$\begin{aligned} \bar{G} &= \sum_n g_n \int dq \psi^*(q) \varphi_n(q) \int dq' \psi(q') \varphi_n^*(q') \\ &= \int dq \psi^*(q) \int dq' \underbrace{\left[\sum_n g_n \varphi_n^*(q') \varphi_n(q) \right]}_{G(q, q')} \psi(q') \end{aligned} \quad (2.22)$$

bzw.

$$\bar{G} = \int dq \psi^*(q) \int dq' G(q, q') \psi(q') \quad (2.23)$$

schreiben, wobei $G(q, q')$ gemäß

$$G(q, q') = \sum_n g_n \varphi_n^*(q') \varphi_n(q) \quad (2.24)$$

gegeben ist. Da die g_n reell sind, ist

$$G^*(q, q') = G(q', q). \quad (2.25)$$

Ferner läßt sich unschwer die Gültigkeit der Integralrelation

$$\int dq'' G(q, q'') G(q'', q') = \sum_n g_n^2 \varphi_n^*(q') \varphi_n(q) \quad (2.26)$$

zeigen. Das Integral auf der linken Seite dieser Gleichung ist demnach der Integralkern für die Berechnung von \bar{G}^2 gemäß der Vorschrift (2.23).

Es sei \hat{G} der der Größe G zugeordnete Operator, dessen Anwendung auf eine (beliebige) Wellenfunktion $\psi(q)$ gemäß

$$\varphi(q) = \hat{G}\psi(q) = \int dq' G(q, q')\psi(q') \quad (2.27)$$

erklärt ist. Offensichtlich kann

$$\varphi(q) = \hat{G}\psi(q) \quad (2.28)$$

ebenfalls als Element der Funktionenmenge in dem betrachteten Hilbert-Raum aufgefaßt werden, denn unter Berücksichtigung von (2.25) und (2.26) läßt sich unschwer zeigen, daß

$$\int dq |\varphi(q)|^2 = \int dq |\hat{G}\psi(q)|^2 = \sum_n g_n^2 |\psi_n|^2 = \overline{G^2} \quad (2.29)$$

gilt, da für physikalische Größen (neben \overline{G} auch) $\overline{G^2}$ als endlich angenommen werden darf.

Es ist offensichtlich, daß \hat{G} ein linearer Operator ist:

$$\hat{G} [\psi_1(q) + \psi_2(q)] = \hat{G}\psi_1(q) + \hat{G}\psi_2(q), \quad (2.30)$$

$$\hat{G} [c\psi(q)] = c\hat{G}\psi(q) \quad (2.31)$$

[$\psi_1(q)$, $\psi_2(q)$, $\psi(q)$ – beliebige Hilbert-Raum-Funktionen; c – beliebige komplexe Zahl]. Fassen wir (2.23) und (2.27) zusammen, so können wir (2.23) in der folgenden kompakten Form schreiben:

$$\overline{G} = \int dq \psi^*(q) \hat{G}\psi(q) \quad (2.32)$$

Die Gleichung (2.32) ist natürlich auch auf den Spezialfall anwendbar, wenn $G = f(q)$ gilt. Aus einem Vergleich von (2.5) mit (2.32) ist sofort zu sehen, daß in diesem Fall \hat{G} einfach der multiplikative Operator

$$\hat{G} = f(q) \quad (2.33)$$

ist. Es ist klar, daß der gefundene Sachverhalt für jede physikalische Größe A (als Element irgend eines vollständigen Satzes von miteinander verträglichen physikalischen Größen) gilt. Zusammenfassend gelangen wir somit zu folgender Aussage:

Befindet sich ein quantenmechanisches System in einem Zustand mit der Wellenfunktion $\psi(q)$, so kann jeder physikalischen Größe A ein linearer Operator \hat{A} derart zugeordnet werden, daß der Erwartungswert (Mittelwert) der Größe durch das Skalarprodukt der Funktion $\psi_A(q) = \hat{A}\psi(q)$ mit der Wellenfunktion $\psi(q)$ gegeben ist.

Untersuchen wir in diesem Zusammenhang die Wirkung von \hat{G} auf die speziellen Wellenfunktionen $\varphi_n(q)$. Wir wenden die Gleichung (2.27) auf $\varphi_n(q)$ an und erhalten mit (2.24) sowie (2.17)

$$\begin{aligned}\hat{G}\varphi_n(q) &= \int dq' \left[\sum_{n'} g_{n'} \varphi_{n'}^*(q') \varphi_{n'}(q) \right] \varphi_n(q') \\ &= \sum_{n'} g_{n'} \varphi_{n'}(q) \underbrace{\int dq' \varphi_{n'}^*(q') \varphi_n(q')}_{\delta_{nn'}} = g_n \varphi_n(q),\end{aligned}\quad (2.34)$$

d.h., die Funktionen $\varphi_n(q)$ lösen die Eigenwertgleichung

$$\hat{G}\varphi(q) = \lambda\varphi(q). \quad (2.35)$$

Die Eigenwerte g_n sind also diejenigen (reellen) Zahlen λ , für die die Gleichung (2.35) Lösungen besitzt [nämlich die $\varphi_n(q)$], die den jeweils erforderlichen Bedingungen (insbesondere Normierbarkeit) genügen:

$$\hat{G}\varphi_n(q) = g_n\varphi_n(q)$$

(2.36)

Anmerkung

- In der Gleichung (2.27) [zusammen mit der Gleichung (2.24)] ist der Operator \hat{G} durch Ausdrücke definiert, die die Eigenwerte und Eigenfunktionen von \hat{G} enthalten, so daß aus (2.36) keine weiteren Schlußfolgerungen gezogen werden können, solange die explizite Gestalt von \hat{G} bzw. die Eigenwerte und Eigenfunktionen nicht bekannt sind. Wie wir noch sehen werden, lassen sich sowohl die explizite Gestalt von Operatoren für physikalische Grundgrößen wie Ort und Impuls (siehe Abschnitt 3.1) als auch ihre Eigenwerte und Eigenfunktionen (siehe Abschnitt 4.4.1) aus anderen Überlegungen gewinnen. Wenn $\hat{q}_\alpha = q_\alpha$ und \hat{p}_α die den Koordinaten q_α und Impulsen p_α zugeordneten Operatoren sind und die (klassisch definierte) Größe G eine Funktion der Koordinaten und Impulse ist, so kann angenommen werden, daß der der Größe G zugeordnete Operator \hat{G} eine Funktion der Operatoren \hat{q}_α und \hat{p}_α ist.
- Gemäß der *de Broglie-Hypothese* entspricht einem freien Teilchen mit dem Impuls \mathbf{p} eine ebene Welle $\sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, deren Wellenzahlvektor mit dem Teilchenimpuls über die Beziehung

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.37)$$

zusammenhängt, wobei \hbar gerade die Plancksche Konstante ist [siehe (1.1)]. Setzen wir die (in \mathbf{p} kontinuierlichen) Impulseigenfunktionen in der Form

$$\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (2.38)$$

an, so daß die $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ ein Orthonormalsystem bilden,

$$\int d^3r \varphi^*(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \varphi(\mathbf{p}', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (2.39)$$

[vgl. (2.17), siehe die Fußnote auf Seite 14], so folgt für $\mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d^3p \mathbf{p} (2\pi\hbar)^{-3} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \quad (2.40)$$

[vgl. (2.24)], d.h.

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.41)$$

Folglich gilt [vgl. (2.27)]

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' \mathbf{p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') = \frac{\hbar}{i} \nabla\psi(\mathbf{r}). \quad (2.42)$$

Wie wir später sehen werden, ist die Wirkung von Impulsoperatoren auf Wellenfunktionen exakt gemäß dieser Gleichung gegeben, so daß generell

$$\hat{q}_\alpha\psi(q) = q_\alpha\psi(q), \quad \hat{p}_\alpha\psi(q) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_\alpha}\psi(q) \quad (2.43)$$

gilt.

Befindet sich das quantenmechanische System in einem Zustand, dessen Wellenfunktion eine Eigenfunktion von \hat{G} ist,⁶

$$\psi(q) = \varphi_n(q), \quad (2.44)$$

so ist gemäß (2.32) und (2.36) der Erwartungswert von G identisch mit dem Eigenwert g_n ,

$$\overline{G} = \int dq \varphi_n^*(q) \underbrace{\hat{G}\varphi_n(q)}_{g_n\varphi_n(q)} = g_n \underbrace{\int dq \varphi_n^*(q)\varphi_n(q)}_1 = g_n. \quad (2.45)$$

Befindet sich das System in einem Zustand, dessen Wellenfunktion $\psi(q)$ eine Linearkombination von Wellenfunktionen $\varphi_n(q)$ ist, so daß gemäß (2.8)

$$\psi(q) = \sum_n \psi_n \varphi_n(q) \quad (2.46)$$

⁶Ein solcher Zustand wird auch als **Eigenzustand** von \hat{G} bezeichnet.

gilt, dann liefert (2.32) zusammen mit (2.36)

$$\begin{aligned}
\overline{G} &= \int dq \psi^*(q) \hat{G} \psi(q) = \sum_{n,n'} \int dq \psi_n^* \varphi_n^*(q) \hat{G} \psi_{n'} \varphi_{n'}(q) \\
&= \sum_{n,n'} \psi_n^* \psi_{n'} \int dq \varphi_n^*(q) \underbrace{\hat{G} \varphi_{n'}(q)}_{g_{n'} \varphi_{n'}(q)} = \sum_{n,n'} g_{n'} \psi_n^* \psi_{n'} \underbrace{\int dq \varphi_n^*(q) \varphi_{n'}(q)}_{\delta_{nn'}} \\
&= \sum_{n,n'} g_{n'} \psi_n^* \psi_{n'} \delta_{nn'} = \sum_n g_n |\psi_n|^2. \tag{2.47}
\end{aligned}$$

Wie zu erwarten war, erhalten wir als Ergebnis die Gleichung (2.21).

Unseren bisherigen Überlegungen haben wir physikalische Größen (d.h. Größen, die prinzipiell meßbar sind) zugrunde gelegt, die natürlich nur reelle Werte annehmen können. Das bedeutet reelle Eigenwerte und somit auch reelle Erwartungswerte.⁷ Solche Größen werden in der Quantentheorie üblicherweise **Observablen** genannt. Es kann öfters zweckmäßig sein, komplexwertige Größen zu betrachten. Der Erwartungswert einer solchen Größe kann dann sinngemäß über die Erwartungswerte des Real- und des Imaginärteils der Größe definiert werden, wobei dem Real- und dem Imaginärteil entsprechende Operatoren zugeordnet werden, Realteil und Imaginärteil jedoch i. allg. nicht gleichzeitig scharf meßbar sind und demzufolge nicht zu dem gleichen vollständigen Satz verträglicher Observablen gehören.⁸

Wir wollen uns überlegen, welcher Art die Operatoren sein müssen, die Observablen zuzuordnen sind. Es sei \hat{A} der einer Größe A zuzuordnende lineare Operator,

$$\hat{A}\psi(q) = \int dq A(q, q') \psi(q'), \tag{2.48}$$

wobei zunächst nur vorausgesetzt werden soll, daß

$$\int dq |\hat{A}\psi(q)|^2 < |M| \tag{2.49}$$

⁷Aus der Gleichung (2.21) ist sofort zu sehen, daß \overline{G} reell ist, wenn die Eigenwerte g_n reell sind. Umgekehrt folgt aus der Forderung, daß \overline{G} für jeden Quantenzustand (d.h. für beliebige $|\psi_n|^2$) reell sein muß, daß die Eigenwerte ebenfalls reell sein müssen.

⁸Wie wir noch sehen werden, können in diesem Fall Real- und Imaginärteil kein gemeinsames Eigenfunktionensystem besitzen.

($|M|$ – endlich) ist. Der zu \hat{A} hermitesch adjungierte Operator \hat{A}^\dagger ist gemäß

$$\int dq \psi_1^* \hat{A} \psi_2(q) = \int dq [\hat{A}^\dagger \psi_1(q)]^* \psi_2(q) \quad (2.50)$$

bzw.

$$\left[\int dq \psi_1^* \hat{A} \psi_2(q) \right]^* = \int dq \psi_2^*(q) \hat{A}^\dagger \psi_1 \quad (2.51)$$

definiert (sogenannte Überwälzbedingung). Man überzeugt sich un-
schwer, daß folgende Relationen gelten (c - komplexe Zahl):

$$(\hat{A}^\dagger)^\dagger = \hat{A}, \quad (2.52)$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger, \quad (2.53)$$

$$(c\hat{A})^\dagger = c^* \hat{A}^\dagger, \quad (2.54)$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger. \quad (2.55)$$

Ein Operator \hat{A} heißt *hermitesch*, wenn

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (2.56)$$

gilt.

Gemäß (2.32) und (2.50) lautet der Erwartungswert von A

$$\bar{A} = \int dq \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) = \int dq [\hat{A}^\dagger \psi(q)]^* \psi(q), \quad (2.57)$$

und somit gilt wegen

$$\bar{A}^* = \int dq \psi^*(q) \hat{A}^\dagger \psi(q) \quad (2.58)$$

die Gleichung

$$\bar{A} - \bar{A}^* = \int dq \psi^*(q) (\hat{A} - \hat{A}^\dagger) \psi(q). \quad (2.59)$$

Wenn A eine Observable ist, muß \bar{A} reell sein, d.h., es muß

$$\bar{A} = \bar{A}^* \quad \rightsquigarrow \quad \int dq \psi^*(q) (\hat{A} - \hat{A}^\dagger) \psi(q) = 0 \quad (2.60)$$

gelten, woraus [da $\psi(q)$ beliebig]

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (2.61)$$

folgt. Umgekehrt folgt natürlich für hermitesches \hat{A} aus (2.59), daß \overline{A} reell ist. **Observablen entsprechen also hermitesche Operatoren.**

Wir wollen annehmen, daß die Observable A zu dem betrachteten vollständigen Satz von verträglichen Observablen G gehört bzw. eine Funktion von G ist, $A = f(G)$. In diesem Fall gehört der hermitesche Operator \hat{A} zu dem vollständigen Satz von hermiteschen Operatoren \hat{G} bzw. ist eine Funktion von diesen. Die Meßwerte von A , d.h. die Werte, die die Größe A annehmen kann, sind dann einfach die Werte $a_n = f(g_n)$, und es gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\varphi_n(q) = f(g_n)\varphi_n(q) = a_n\varphi_n(q). \quad (2.62)$$

Bekanntlich hatten wir die Eigenwerte als reell und die Eigenfunktionen $\varphi_n(q)$ als zueinander orthogonal vorausgesetzt. Da wir nunmehr wissen, daß \hat{A} hermitesch sein muß, bleibt also noch zu zeigen, daß hermitesche Operatoren tatsächlich reelle Eigenwerte und orthogonale Eigenfunktionen besitzen. Mit der Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\varphi_n(q) = a_n\varphi_n(q) \quad (2.63)$$

gilt die komplex konjugierte Gleichung

$$[\hat{A}\varphi_{n'}(q)]^* = a_{n'}^*\varphi_{n'}^*(q). \quad (2.64)$$

Wir multiplizieren (2.63) mit $\varphi_{n'}^*(q)$ sowie (2.64) mit $\varphi_n(q)$ und integrieren über q :

$$\int dq \varphi_{n'}^*(q) \hat{A}\varphi_n(q) = a_n \int dq \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q), \quad (2.65)$$

$$\int dq [\hat{A}\varphi_{n'}(q)]^* \varphi_n(q) = a_{n'}^* \int dq \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q). \quad (2.66)$$

Da nach Voraussetzung $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ ist, sind die rechten Seiten der beiden Gleichungen einander gleich, und folglich gilt

$$(a_{n'}^* - a_n) \int dq \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q) = 0. \quad (2.67)$$

Speziell für $n = n'$ ergibt sich

$$(a_n^* - a_n) \underbrace{\int dq |\varphi_n(q)|^2}_{> 0} = 0, \quad (2.68)$$

d.h., die Eigenwerte sind tatsächlich reell,

$$a_n^* = a_n. \quad (2.69)$$

Betrachten wir nunmehr den Fall $n \neq n'$. Ist $a_n \neq a_{n'}$, so führt (2.67) [zusammen mit (2.69)] auf

$$\underbrace{(a_{n'} - a_n)}_{\neq 0} \int dq \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q) = 0, \quad (2.70)$$

d.h. die Orthogonalität der Eigenfunktionen,

$$\int dq \varphi_{n'}^*(q) \varphi_n(q) = 0. \quad (2.71)$$

Da neben A noch weitere Größen zu dem vollständigen Satz von verträglichen Observablen G gehören können, können zu einem Eigenwert von A mehrere Eigenfunktionen existieren. Existieren k verschiedene Eigenfunktionen $\varphi_{ni}(q)$ zum Eigenwert a_n ,

$$\hat{A} \varphi_{ni}(q) = a_n \varphi_{ni}(q) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k), \quad (2.72)$$

kann der Wert a_n der Größe A in k verschiedenen Zuständen realisiert werden. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer k -fachen **Entartung** des Zustands bezüglich des Eigenwerts a_n der Größe A . Bei den Funktionen $\varphi_{ni}(q)$ kann i. allg. nicht davon ausgegangen werden, daß sie von vorn herein orthogonal sind,

$$\int dq \varphi_{ni}^*(q) \varphi_{n'i'}(q) \neq 0 \quad (i \neq i'). \quad (2.73)$$

Es können jedoch immer Linearkombinationen dieser Funktionen gefunden werden, die orthogonal sind. Es ist klar, daß die zu einem Ei-

genwert a_n gehörigen Eigenfunktionen $\varphi_{ni}(q)$ als linear unabhängig angenommen werden dürfen, so daß sich die Gleichung

$$\sum_{i=1}^k c_i \varphi_{ni}(q) = 0 \quad (2.74)$$

nur für $c_i = 0$ ($i = 1, 2, 3, \dots, k$) erfüllen läßt. Wäre dies nicht der Fall, so könnten eine oder mehrere Funktionen durch andere Funktionen ausgedrückt werden und die tatsächliche Anzahl von Eigenfunktionen wäre folglich kleiner als k . Für den Fall, daß die gefundenen $\varphi_{ni}(q)$ nicht orthogonal sind, kann eine lineare Transformation

$$\varphi'_{ni}(q) = \sum_{j=1}^k c_{ij} \varphi_{nj}(q) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (2.75)$$

durchgeführt werden, wobei die transformierten Funktionen $\varphi'_{ni}(q)$ ebenfalls einen möglichen Satz von Eigenfunktionen repräsentieren,

$$\hat{A}\varphi'_{ni}(q) = a_n \varphi'_{ni}(q) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k). \quad (2.76)$$

Die c_{ij} können nun so bestimmt werden, daß die transformierten Wellenfunktionen orthogonal sind,

$$\int dq \varphi'^*_{ni}(q) \varphi'_{ni'}(q) = \delta_{ii'}. \quad (2.77)$$

Einsetzen von (2.75) in (2.77) liefert das Gleichungssystem

$$\sum_{j,j'=1}^k c_{ij}^* c_{i'j'} s_{jj'} = \delta_{ii'}, \quad (2.78)$$

wobei die $s_{jj'}$ die gemäß

$$s_{jj'} = \int dq \varphi_{nj}^*(q) \varphi_{nj'}(q) \quad (2.79)$$

definierten **Überlappungsintegrale** der Ausgangswellenfunktionen sind. Ein praktisches Verfahren zur schrittweisen Konstruktion von orthogonalen Zuständen ist das *Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren*.

2.3 Darstellungen

Ausgangspunkt unserer bisherigen Überlegungen war die Wellenfunktion $\psi(q)$, d.h. die Wahrscheinlichkeitsamplituden für Koordinatenmessungen. Die (Gesamtheit der) Koordinaten spielte dabei die Rolle eines vollständigen Satzes von verträglichen Observablen. Wie wir gesehen haben, kann dann jeder Größe $A = f(q, p)$ ein (im Falle einer Observablen hermitescher) Operator \hat{A} zugeordnet werden, und für das k -te Moment von A in dem Zustand mit der Wellenfunktion $\psi(q)$ gilt:

$$\overline{A^k} = \int dq \psi^*(q) \hat{A}^k \psi(q) \quad (2.80)$$

Sind alle Momente von A bekannt, ist bekanntlich die komplette Statistik von A bekannt. Ist speziell die Größe A eine reine Koordinatenfunktion, $A = f(q)$, so ist \hat{A} einfach der multiplikative Operator $\hat{A} = f(q)$ und (2.80) vereinfacht sich zu

$$\overline{A^k} = \int dq f^k(q) |\psi(q)|^2. \quad (2.81)$$

Betrachten wir nun wieder einen von den Koordinaten q verschiedenen vollständigen Satz von verträglichen Observablen G mit den (als diskret angenommenen) Meßwerten g_n . Wie wir gesehen haben, lassen sich die den Meßwerten g_n entsprechenden Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ_n gemäß (2.8) und (2.15) in eindeutiger Weise durch die Wahrscheinlichkeitsamplituden $\psi(q)$ für Koordinatenmessungen ausdrücken. Das heißt, der Zustand des quantenmechanischen Systems kann anstelle der Wahrscheinlichkeitsamplituden (Wellenfunktion) $\psi(q)$ auch durch die Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ_n beschrieben werden. Ist insbesondere A eine physikalische Größe, die sich als Funktion von G darstellen läßt, $A = f(G)$, so ergibt sich gemäß (2.21) das k -te Moment von A als

$$\overline{A^k} = \sum_n a_n^k |\psi_n|^2 = \sum_n f^k(g_n) |\psi_n|^2. \quad (2.82)$$

Diese Gleichung ist offensichtlich die (diskrete) Entsprechung der Gleichung (2.81).

Es stellt sich die Frage, wie bei gegebenen Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ_n die Momente einer Größe A , die eine beliebige Funktion der Koordinaten und Impulse ist und nicht zu dem betrachteten vollständigen Satz von verträglichen Observablen G gehört, zu berechnen sind. Betrachten wir zunächst den Mittelwert von A . Wir verwenden (2.8) und erhalten aus (2.80)

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int dq \psi^*(q) \hat{A} \psi(q) \\ &= \sum_n \psi_n^* \sum_{n'} \underbrace{\left[\int dq \varphi_n^*(q) \hat{A} \varphi_{n'}(q) \right]}_{A_{nn'}} \psi_{n'},\end{aligned}\quad (2.83)$$

also

$$\bar{A} = \sum_n \psi_n^* \sum_{n'} A_{nn'} \psi_{n'} \quad (2.84)$$

mit der Matrix

$$A_{nn'} = \int dq \varphi_n^*(q) \hat{A} \varphi_{n'}(q), \quad (2.85)$$

wobei [für reelles A und somit hermitesches \hat{A}]

$$A_{nn'}^* = A_{n'n} \quad (2.86)$$

gilt [vgl. (2.23) – (2.25)].⁹ Ordnen wir der Größe A einen (linearen) Operator \hat{A} zu, dessen Anwendung auf ψ_n gemäß

$$\hat{A} \psi_n = \sum_{n'} A_{nn'} \psi_{n'} \quad (2.87)$$

definiert ist [vgl. (2.27)], so kann die Mittelwertgleichung (2.84) in der Form

$$\bar{A} = \sum_n \psi_n^* \hat{A} \psi_n \quad (2.88)$$

⁹Ist speziell $A = f(q)$, dann ist $A_{nn'} = \int dq f(q) \varphi_n^*(q) \varphi_{n'}(q)$; vgl. (2.24).

geschrieben werden [vgl. (2.27)]. Man überzeugt sich unschwer davon, daß die für die Berechnung von $\overline{A^2}$ relevante Matrix die Produktmatrix

$$\sum_{n''} A_{nn''} A_{n''n'} = \int dq \varphi_n^*(q) \hat{A}^2 \varphi_{n'}(q) \quad (2.89)$$

ist [vgl. (2.26)]. Damit ergibt sich für das k -te Moment der Größe A das folgende Ergebnis:

$$\overline{A^k} = \sum_n \psi_n^* \hat{A}^k \psi_n \quad (2.90)$$

Es ist klar, daß diese Gleichung die (diskrete) Entsprechung der Gleichung (2.80) ist. Ist speziell $A = f(G)$, so ist [in Übereinstimmung mit (2.82)] \hat{A} einfach ein multiplikativer Operator, d.h. $\hat{A} = f(g_n)$, und entsprechend ist $\hat{A}^k = f^k(g_n)$.

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß sowohl die (kontinuierlichen) Wahrscheinlichkeitsamplituden (Wellenfunktion) $\psi(q)$ als auch die (diskreten) Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ_n sämtliche erlangbare Information über das quantenmechanische System enthalten und somit den Zustand des Systems vollständig beschreiben. Sie repräsentieren somit zwei mögliche Darstellungen des gleichen Zustands des Systems. Dieser Sachverhalt läßt sich zusammenfassend wie folgt formulieren:

Jeder vollständige Satz von verträglichen Observablen G eines quantenmechanischen Systems definiert (über die Wahrscheinlichkeitsamplituden für diese Observablen) eine spezielle Darstellung des Zustands des Systems, die G -Darstellung. Die konkrete Gestalt quantenmechanischer Operatoren hängt folglich von der jeweils gewählten Darstellung ab.

Werden der Beschreibung eines quantenmechanischen Systems die Koordinaten als vollständiger Satz verträglicher Observablen zugrunde gelegt (so daß der Zustand des Systems durch eine Wellenfunktion $\psi(q)$

charakterisiert werden kann), spricht man üblicherweise von der **Ortsdarstellung**, in der insbesondere die Wirkung von Koordinaten- und Impulsoperatoren auf $\psi(q)$ gemäß (2.43) definiert ist. Wie wir noch sehen werden, gibt es beliebig viele Darstellungen, so daß die Gesetze der Quantentheorie in unterschiedlichster Weise formuliert werden können.

In unseren bisherigen Überlegungen haben wir vorrangig angenommen, daß der vollständige Satz verträglicher Observablen G ein diskretes Spektrum besitzt. Dies muß natürlich nicht der Fall sein, wie bereits das als Ausgangspunkt unserer Überlegungen gewählte Beispiel der Koordinaten zeigt. Ein anderes Beispiel für einen vollständigen Satz verträglicher Observablen mit kontinuierlichem Spektrum stellen die Impulse dar. Wir wollen die für vollständige Sätze von Observablen mit diskreten Spektren gefundenen Ergebnisse auf solche mit kontinuierlichen Spektren verallgemeinern.

Es sei G ein solcher vollständiger Satz verträglicher Observablen mit kontinuierlichem Spektrum. Wir wollen die (kontinuierlichen) Eigenwerte mit g und die Eigenfunktionen mit $\varphi(g)$ bezeichnen. Ähnlich wie die Wellenfunktion $\psi(q)$ eines quantenmechanischen Systems nach den Eigenfunktionen von Observablen mit diskreten Spektren entwickelt werden kann, kann sie auch – diesmal jedoch in Form von Integralen – nach Eigenfunktionen von Observablen mit kontinuierlichen Spektren entwickelt werden:

$$\psi(q) = \int dg \psi(g) \varphi(g, q) \quad (2.91)$$

[vgl. (2.8)] Die „Gewichtsfaktoren“ $\psi(g)$, die nunmehr Funktionen von g sind, lassen sich wieder als Wahrscheinlichkeitsamplituden in dem Sinne interpretieren, daß

$$dW(g) = |\psi(g)|^2 dg \quad (2.92)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür ist, bei einer Messung von G den Wert von g im Intervall $g, g + dg$ zu finden [vgl. (2.9)]. Da mit Sicherheit

irgendein Wert gefunden wird, muß nunmehr

$$\int dg |\psi(g)|^2 = \int dg \psi^*(g)\psi(g) = 1 \quad (2.93)$$

gelten [vgl. (2.10)]. Analog der Argumentation, mit der auf die Gleichung (2.15) geschlossen werden konnte, erhalten wir die Umkehrung der Gleichung (2.91):

$$\psi(g) = \int dq \psi(q) \varphi^*(g, q) \quad (2.94)$$

Wir setzen $\psi(q)$ aus (2.91) in (2.94) ein und erhalten

$$\psi(g) = \int dg' \psi(g') \underbrace{\int dq \varphi^*(g, q)\varphi(g', q)}_{\delta(g - g')}. \quad (2.95)$$

Das q -Integral muß offensichtlich für alle $g' \neq g$ verschwinden. Für $g' = g$ muß es unendlich sein, anderenfalls ergäbe die Integration Null. Das heißt, das q -Integral kann als eine Funktion von $g - g'$ aufgefaßt werden, die für alle von Null verschiedenen Werte des Arguments gleich Null ist, für verschwindendes Argument divergiert und deren Integral mit einer Testfunktion diese an der singulären Stelle liefert. Dies ist jedoch genau wieder die Definition der δ -Funktion [vgl. die Argumentation im Zusammenhang mit der Gleichung (2.19)], und somit lautet die Verallgemeinerung der Orthonormierungsbedingung (2.17) wie folgt:

$$\int dq \varphi^*(g, q)\varphi(g', q) = \delta(g - g') \quad (2.96)$$

Wie im Falle eines diskreten Spektrums sind die Funktionen $\varphi(g, q)$ und $\varphi(g', q)$ für $g' \neq g$ zueinander orthogonal. Im Gegensatz zu einem diskreten Spektrum divergieren die Integrale über die Quadrate $|\varphi(g, q)|^2$

im Sinne von δ -Funktionen. Schließlich ergibt sich in Verallgemeinerung der Vollständigkeitsrelation (2.19):

$$\int dg \varphi^*(g, q) \varphi(g, q') = \delta(q - q') \quad (2.97)$$

Die Gleichungen (2.96) und (2.97) zeigen deutlich die relative Bedeutung von Orthogonalität und Vollständigkeit. Während in der q -Darstellung mit (2.91) als Ausgangsgleichung die Gleichung (2.96) die Rolle der Orthogonalitätsrelation und die Gleichung (2.97) die Rolle der Vollständigkeitsrelation spielt, ist es in der G -Darstellung gerade umgekehrt. Hier ist (2.94) als Ausgangsgleichung anzusehen, und folglich übernimmt die Gleichung (2.96) die Rolle der Vollständigkeitsrelation und entsprechend die Gleichung (2.97) die Rolle der Orthogonalitätsrelation.

Im allgemeinen hat man es mit vollständigen Sätzen verträglicher Observablen zu tun, die sowohl diskrete als auch kontinuierliche Spektralanteile enthalten. So stellen beispielsweise die drei kartesischen Koordinaten (mit kontinuierlichen Spektren) für ein Teilchen mit von Null verschiedenem inneren Drehimpuls (Abschnitt 5.1.2) für sich allein genommen keinen vollständigen Satz verträglicher Observablen dar. Erst durch die Hinzunahme des inneren Drehimpulses mit seinem diskreten Spektrum wird daraus ein vollständiger Satz. Ferner kann das Spektrum ein und derselben physikalischen Größe (wie etwa das Spektrum der Energie eines Teilchens in einem äußeren Potential) in bestimmten Energiebereichen diskret und in anderen kontinuierlich sein (Abschnitt 3.4.1). In all diesen Fällen sind die oben für den rein diskreten bzw. rein kontinuierlichen Fall angegebenen Formeln sinngemäß anzuwenden. Unabhängig von der Art der konkreten Spektren wird der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen häufig die diskrete Schreibweise bevorzugt.

2.4 Die Schrödinger-Gleichung

Wie wir gesehen haben, kann der Zustand eines quantenmechanischen Systems in der Ortsdarstellung zu einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt durch eine Wellenfunktion $\psi(q)$ beschrieben werden. Wenn das System einer zeitlichen Entwicklung unterliegt, werden sich folglich die Wellenfunktionen $\psi(q, t_1)$ und $\psi(q, t_2)$, die die Zustände des Systems zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 beschreiben, i. allg. unterscheiden. Auf Grund des Superpositionsprinzips für Wellenfunktionen kann davon ausgegangen werden, daß $\psi(q, t)$ einer linearen partiellen Differentialgleichung genügt.

Um diese zu finden, sei zunächst bemerkt, daß die Quantenmechanik die klassische Mechanik als Grenzfall enthalten muß. Betrachten wir beispielsweise ein Elektron. In der klassischen Mechanik wird es als (Punkt-)Teilchen angesehen, das sich längs einer Bahnkurve bewegt, die durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen vollkommen bestimmt ist. Demgegenüber wird bei der quantenmechanischen Zustandsbeschreibung mittels einer Wellenfunktion das Elektron als ein (Wellen-)Feld aufgefaßt. In der (klassischen) Elektrodynamik besteht zwischen geometrischer Optik und Wellenoptik in gewissem Sinne eine analoge Wechselbeziehung wie zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik. Die wellenmäßige Ausbreitung von Licht wird in der Wellenoptik durch elektromagnetische Felder beschrieben, die die (homogenen) Maxwell-Gleichungen als lineares partielles Differentialgleichungssystem in Raum und Zeit befriedigen. Dagegen wird im Grenzfall der geometrischen Optik die Lichtausbreitung entlang von bestimmten Trajektorien, den Strahlen, beschrieben. Es liegt nahe anzunehmen, daß der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik in gewisser Weise analog zum Übergang von der Wellenoptik zur geometrischen Optik ist.

In der geometrischen Optik wird angenommen, daß sich Flächen konstanter Phase ausbreiten, deren orthogonale Trajektorien die Lichtstrahlen sind, und die Krümmungen der Flächen nicht zu groß sind, so daß kleine Teilflächen als Ebenen angesehen werden können. Es sei $n(\mathbf{r})$ der (reelle) Brechungsindex des transparenten Mediums, in dem

die Lichtausbreitung erfolgt und $u(\mathbf{r}, t)$

$$u(\mathbf{r}, t) = a(\mathbf{r})e^{i\phi(\mathbf{r}, t)} \quad (2.98)$$

eine (beliebige) Feldkomponente einer elektromagnetischen Welle gegebener Frequenz ω , so daß

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \phi_0(\mathbf{r}) - \omega t \quad (2.99)$$

gilt. Ist die Wellenlänge $\lambda_0 = 2\pi/k_0 = 2\pi c/\omega$ genügend klein gegenüber der räumlichen Änderung des Brechungsindex und der Amplitudenfunktion $a(\mathbf{r})$, folgt aus der Wellengleichung für $u(\mathbf{r}, t)$, daß die Phasenfunktion der **Eikonalgleichung**¹⁰

$$[\nabla\phi_0(\mathbf{r})]^2 = k_0^2 n^2(\mathbf{r}) \quad (2.100)$$

genügt, woraus für den Strahlengang $\mathbf{r}(s)$

$$\nabla\phi_0(\mathbf{r}) = k_0 n(\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{r}}{ds} \quad (2.101)$$

(s - Bogenlänge) folgt. Mit

$$\frac{d\phi_0(\mathbf{r})}{ds} = k_0 n(\mathbf{r}) \quad (2.102)$$

erhalten wir somit die **Strahlengleichung**

$$\frac{d}{ds} \left[n(\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right] = \nabla n(\mathbf{r}). \quad (2.103)$$

Es läßt sich zeigen, daß diese Strahlengleichung aus dem als **Fermat-sches Prinzip** bekannten Extremalprinzip

$$\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} ds n(\mathbf{r}) = \text{Extremum} \quad (2.104)$$

¹⁰In der geometrischen Optik spricht man üblicherweise nicht von der Phase, sondern vom **Eikonal**.

herleitbar ist, das besagt, daß die optische Länge eines Lichtstrahls zwischen zwei festen Punkten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 extremal (meistens minimal) ist. Gemäß (2.102) heißt dies aber nichts anderes, als daß die Phase

$$\phi_0(\mathbf{r}) = k_0 \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} ds n(\mathbf{r}) \quad (2.105)$$

[und damit natürlich auch $\phi(\mathbf{r}, t)$ aus (2.99)] extremal wird. Da die Wellenlänge sehr klein ist, ist die Phase offenbar sehr schnell veränderlich und nimmt dabei sehr große Werte an.

Ebenso wie in der geometrischen Optik eine Spur von Wellen in Form von bewegten Wellenflächen – die die Strahlen zu konstruieren gestatten – gibt es in Form von **Wirkungswellen** bereits eine Spur von Wellen in der klassischen Punktmechanik. Die charakteristischen, von der Wellenlänge abhängigen Eigenschaften dieser Wellen (wie Interferenz und Beugung) treten jedoch ebensowenig in Erscheinung wie die entsprechenden Eigenschaften von Lichtwellen unter den Bedingungen der geometrischen Optik. So entspricht die Eikonalgleichung (2.100) der geometrischen Optik genau der verkürzten **Hamilton-Jakobi-Gleichung** der klassischen Mechanik für ein Teilchen in einem konservativen Kraftfeld,

$$[\nabla S_0(\mathbf{r})]^2 = 2m[E - V(\mathbf{r})], \quad (2.106)$$

wobei die verkürzte Wirkungsfunktion $S_0(\mathbf{r})$ und die **Wirkungsfunktion** $S(\mathbf{r}, t)$ über die Beziehung

$$S(\mathbf{r}, t) = S_0(\mathbf{r}) - Et \quad (2.107)$$

miteinander verknüpft sind.¹¹ Entsprechend eng ist die Analogie zum Fermatschen Prinzip (2.104): Die erlaubten Bahnkurven als orthogonale Trajektorien der Flächen $S = \text{const.}$ folgen aus dem Extremalprinzip

$$\int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} ds \sqrt{E - V(\mathbf{r})} = \text{Extremum.} \quad (2.108)$$

Fassen wir die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik im Sinne einer Wellenmechanik auf, so liegt es nahe anzunehmen,

¹¹Siehe Abschnitt 4.5 der Mechanik-Vorlesung.

daß sich in diesem Grenzfall die Wellenfunktion in der Form

$$\psi = ae^{i\phi} \quad (2.109)$$

mit einer nahezu konstanten Amplitude a und einer schnell veränderlichen, große Werte annehmenden Phase ϕ schreiben läßt, wobei die Phasenfunktion ϕ in (2.109) proportional zur Wirkungsfunktion sein sollte,

$$\phi \sim S. \quad (2.110)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist von der Dimension her eine inverse Wirkung. Diese Wirkung muß offenbar hinreichend klein sein, damit ϕ entsprechend groß wird. Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist diese Wirkung gerade die Plancksche Konstante,

$$\phi = \frac{S}{\hbar}. \quad (2.111)$$

Wir fassen die obigen Überlegungen zusammen und setzen [gemäß (2.109) und (2.111)] die Wellenfunktion eines „beinahe klassischen“ (*quasiklassischen*) Systems in der Form

$$\psi = ae^{iS/\hbar} \quad (2.112)$$

an.

Wie wir wissen, ist der Zustand eines quantenmechanischen Systems zu einem beliebig gewählten Zeitpunkt t durch die Vorgabe der Wellenfunktion $\psi(q, t)$ vollständig bestimmt. Die Erfahrung besagt nun, daß das Axiom dahingehend verschärft werden kann, daß durch Vorgabe von $\psi(q, t)$ nicht nur alle Eigenschaften des Systems zum gewählten Zeitpunkt t bestimmt sind, sondern auch das Verhalten des Systems zu allen zukünftigen Zeitpunkten bestimmt ist. Mathematisch bedeutet dies, daß die Werte der zeitlichen Ableitung der Wellenfunktion $\partial\psi/\partial t$ zu einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt durch die Werte der Wellenfunktion ψ zu genau diesem Zeitpunkt bestimmt sein müssen. Wegen des Superpositionsprinzips muß dieser Zusammenhang offenbar linear sein, so daß wir

$$i\hbar \frac{\partial\psi(q, t)}{\partial t} = \hat{O}\psi(q, t) \quad (2.113)$$

schreiben können, wobei \hat{O} ein (zunächst noch unbekannter) linearer Hilbert-Raum-Operator ist.¹²

Sehen wir uns einige Eigenschaften des Operators \hat{O} an. Aus der zu allen Zeiten geltenden Normierungsbedingung (2.3)

$$\int dq |\psi(q, t)|^2 = 1 \quad (2.114)$$

folgt

$$\frac{d}{dt} \int dq |\psi(q, t)|^2 = 0 \quad (2.115)$$

bzw.

$$\int dq \frac{\partial \psi^*(q, t)}{\partial t} \psi(q, t) + \int dq \psi^*(q, t) \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.116)$$

Wir ersetzen hier die zeitlichen Ableitungen von ψ^* und ψ gemäß (2.113) und erhalten

$$- \int dq \psi(q, t) \hat{O}^* \psi^*(q, t) + \int dq \psi^*(q, t) \hat{O} \psi(q, t) = 0, \quad (2.117)$$

woraus mit der Definition (2.51) des hermitesch adjungierten Operators

$$\begin{aligned} & - \int dq \psi^*(q, t) \hat{O}^\dagger \psi(q, t) + \int dq \psi^*(q, t) \hat{O} \psi(q, t) \\ & = \int dq \psi^*(q, t) (\hat{O}^\dagger - \hat{O}) \psi(q, t) = 0 \end{aligned} \quad (2.118)$$

folgt, d.h. (da ψ beliebig), \hat{O} muß ein hermitescher Operator sein,

$$\hat{O}^\dagger = \hat{O}, \quad (2.119)$$

und somit einer Observablen (sprich meßbaren Größe) entsprechen.

Um die Frage zu beantworten, welcher physikalischen Größe der Operator \hat{O} entspricht, betrachten wir den im klassischen Grenzfall

¹²Der Faktor $i\hbar$ ist hier rein formal eingeführt worden und könnte natürlich (was sich als nicht zweckmäßig erweisen wird) dem Operator \hat{O} zugeschlagen werden.

gültigen Ausdruck (2.112) für die Wellenfunktion. Zeitliche Differentiation liefert

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial a}{\partial t}}_{\approx 0} e^{iS/\hbar} + a e^{iS/\hbar} \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \simeq \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \underbrace{a e^{iS/\hbar}}_{\psi}. \quad (2.120)$$

Im (quasi-)klassischen Grenzfall muß die Wellenfunktion also der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial S}{\partial t} \psi \quad (2.121)$$

genügen. Die Wirkung des Operators \hat{O} reduziert sich also auf die einfache Multiplikation mit der Größe $-\partial S/\partial t$. Wie bereits aus (2.107) zu ersehen ist, ist diese Größe jedoch nichts anderes als die Hamilton-Funktion des Systems:

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = E = H. \quad (2.122)$$

Wir kommen somit zu dem Schluß, daß der (hermitesche) Operator \hat{O} in der Wellengleichung (2.113) der Operator ist, der der physikalischen Größe Hamilton-Funktion zuzuordnen ist, d.h.

$$\hat{O} = \hat{H}. \quad (2.123)$$

Der Operator \hat{H} wird üblicherweise als **Hamilton-Operator** bezeichnet. Ist die Gestalt des Hamilton-Operators bekannt, bestimmt die als **Schrödinger-Gleichung** bekannte Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(q, t) \quad (2.124)$$

zusammen mit der Normierungsbedingung

$$\int dq |\psi(q, t)|^2 = 1 \quad (2.125)$$

die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion und somit des Zustands eines quantenmechanischen Systems. Ist die Normierungsbedingung zu irgendeinem (Anfangs-)Zeitpunkt $t = t_0$ erfüllt, ist sie zu *allen* Zeitpunkten erfüllt.

Den obigen Überlegungen haben wir die Ortsdarstellung zugrunde gelegt. Es ist klar, daß von der Schrödinger-Gleichung (2.124) in Ortsdarstellung zu der Schrödinger-Gleichung in einer beliebigen Darstellung übergegangen werden kann, d.h. zu der Gleichung, die die zeitliche Entwicklung beliebiger Wahrscheinlichkeitsamplituden beschreibt. Machen wir beispielsweise von (2.8) und (2.15) Gebrauch [$\psi_n \rightarrow \psi_n(t)$, $\psi(q) \rightarrow \psi(q, t)$], so geht (2.124) offensichtlich in

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_n(t) \quad (2.126)$$

über, wobei die Anwendung des Hamilton-Operator \hat{H} auf $\psi_n(t)$ gemäß (2.87) [zusammen mit (2.85)] definiert ist,

$$\hat{H} \psi_n(t) = \sum_{n'} H_{nn'} \psi_{n'}(t), \quad (2.127)$$

$$H_{nn'} = \int dq \varphi_n^*(q) \hat{H} \varphi_{n'}(q). \quad (2.128)$$

2.5 Zeitliche Entwicklung von Erwartungswerten

Mit der Schrödinger-Gleichung (2.124) sind wir nunmehr in der Lage, Bewegungsgleichungen für Erwartungswerte der verschiedensten Systemgrößen zu formulieren. Betrachten wir der Allgemeinheit wegen eine explizit zeitabhängige Größe A . Der ihr zugeordnete Operator sei

$$\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}, t). \quad (2.129)$$

Die Ableitung von \hat{A} nach dem (Zeit-)Parameter t sei gemäß

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(\hat{q}, \hat{p}, t + \epsilon) - f(\hat{q}, \hat{p}, t)}{\epsilon} \quad (2.130)$$

2.5. ZEITLICHE ENTWICKLUNG VON ERWARTUNGSWERTEN⁴¹

definiert, und für die Ableitung von \hat{A} beispielsweise nach \hat{p} gelte¹³

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial \hat{p}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(\hat{q}, \hat{p} + \epsilon \hat{I}, t) - f(\hat{q}, \hat{p}, t)}{\epsilon} \quad (2.131)$$

(\hat{I} - Einheitsoperator). Wir berechnen die (totale) Zeitableitung des Erwartungswerts

$$\overline{A}(t) \equiv \langle \hat{A}(t) \rangle = \int dq \psi^*(q, t) \hat{A} \psi(q, t) \quad (2.132)$$

und erhalten zunächst

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \int dq \psi^*(q, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(q, t) \\ &+ \int dq \frac{\partial \psi^*(q, t)}{\partial t} \hat{A} \psi(q, t) + \int dq \psi^*(q, t) \hat{A} \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.133)$$

Unter Verwendung der Schrödinger-Gleichung (2.124) wird daraus

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \int dq \psi^*(q, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(q, t) \\ &- \frac{1}{i\hbar} \int dq [\hat{H} \psi(q, t)]^* \hat{A} \psi(q, t) + \frac{1}{i\hbar} \int dq \psi^*(q, t) \hat{A} \hat{H} \psi(q, t), \end{aligned} \quad (2.134)$$

und wegen der Hermitezität des Hamilton-Operators folgt [vgl (2.50)]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \int dq \psi^*(q, t) \frac{1}{i\hbar} (\hat{A} \hat{H} - \hat{H} \hat{A}) \psi(q, t) \\ &+ \int dq \psi^*(q, t) \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \psi(q, t). \end{aligned} \quad (2.135)$$

Wir wollen mit

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} \quad (2.136)$$

¹³Ist insbesondere \hat{q} der multiplikative Operator q , dann reduziert sich die Operatorableitung nach \hat{q} auf eine gewöhnliche Parameterableitung gemäß (2.130).

den **Kommutator** zweier Operatoren \hat{A} und \hat{B} bezeichnen. Die Gleichung (2.135) nimmt somit die folgende Gestalt an:

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle \quad (2.137)$$

Wir wenden die Gleichung (2.137) speziell auf die Koordinaten und Impulse an und erhalten

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{q}_\alpha\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{q}_\alpha, \hat{H}]\rangle, \quad (2.138)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}_\alpha\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{p}_\alpha, \hat{H}]\rangle. \quad (2.139)$$

Wie die Schrödinger-Gleichung ist auch die Gleichung (2.137) in jeder Darstellung gültig, was natürlich auch auf die Gleichungen (2.138) und (2.139) zutrifft. Ist \hat{A} nicht explizit zeitabhängig und kommutiert \hat{A} mit \hat{H} , $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$, so gilt

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \langle\hat{A}\rangle = \text{const.}, \quad (2.140)$$

d.h., A ist Erhaltungsgröße.

Die quantenmechanische Gleichung (2.137) entspricht in gewisser Weise der klassischen Gleichung

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (2.141)$$

mit

$$\{A, H\} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial A}{\partial p_{\alpha}} \right) \quad (2.142)$$

als der Poisson-Klammer der Systemgröße A mit der Hamilton-Funktion H des Systems. Speziell die Gleichungen (2.138) und (2.139) entsprechen den klassischen kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{dq_{\alpha}}{dt} = \{q_{\alpha}, H\}, \quad (2.143)$$

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = \{p_\alpha, H\}. \quad (2.144)$$

Der Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik kann folglich in dem Sinne verstanden werden, daß klassisch-deterministische Bewegungsgleichungen nunmehr als Gleichungen für quantenmechanische Mittelwerte zu interpretieren sind, wobei bei der Mittelwertbildung mit der Systemwellenfunktion $\psi(q, t)$ jede Systemgröße A durch den ihr entsprechenden Operator \hat{A} und insbesondere die Größe Poisson-Klammer $\{A, H\}$ durch den Operator $(i\hbar)^{-1}[\hat{A}, \hat{H}]$ zu ersetzen sind. Sind A und B reelle Größen, ist $\{A, B\}$ ebenfalls reell. Erwartungsgemäß ist dann der Operator $(i\hbar)^{-1}[\hat{A}, \hat{B}]$ hermitesch,

$$\left(\frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]\right)^\dagger = \frac{1}{-i\hbar} [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] = \frac{1}{-i\hbar} [\hat{B}, \hat{A}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (2.145)$$

Es sei $A = f(q, p, t)$ eine als Funktion der Koordinaten und Impulse (und gegebenenfalls der Zeit) zunächst klassisch definierte Systemgröße. Wenn \hat{q} und \hat{p} die den Koordinaten und Impulsen zugeordneten (hermiteschen) Operatoren sind, stellt sich die Frage, ob $\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}, t)$ als der der Größe A zugeordnete Operator aufgefaßt werden kann und demzufolge q und p in einer klassischen Funktion $f(q, p, t)$ einfach durch ihre Operatorentsprechungen \hat{q} und \hat{p} ersetzt werden dürfen. Offensichtlich sollte dies in gewissem Sinne tatsächlich möglich sein, da im Grenzfall der klassischen (deterministischen) Mechanik die Bewegungsgleichung (2.137) in die Bewegungsgleichung (2.141) übergehen sollte und somit

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle f(\hat{q}, \hat{p}, t) \rangle \rightarrow f(\langle \hat{q} \rangle, \langle \hat{p} \rangle, t) \rightarrow f(q, p, t) = A \quad (2.146)$$

gelten sollte. Der Übergang zur klassischen Mechanik bedeutet offenbar vernachlässigbar kleine Quantenfluktuationen und somit Faktorisierbarkeit von Mittelwerten von Produkten, z.B.

$$\langle \hat{q}\hat{p} \rangle \rightarrow \langle \hat{q} \rangle \langle \hat{p} \rangle, \quad \langle \hat{q}^2 \rangle \rightarrow \langle \hat{q} \rangle^2, \quad \langle \hat{p}^2 \rangle \rightarrow \langle \hat{p} \rangle^2. \quad (2.147)$$

Da die Größe $f(\langle \hat{q} \rangle, \langle \hat{p} \rangle, t)$ der klassischen Funktion $f(q, p, t)$ entsprechen sollte, kann sich die Operatorfunktion $f(\hat{q}, \hat{p}, t)$ von der c -Zahlfunktion $f(q, p, t)$ eigentlich nur durch die (in der klassischen Theo-

rie bedeutungslose) Reihenfolge der Operatoren \hat{q} und \hat{p} unterscheiden, d.h. durch Terme, die durch Kommutatoren $[\hat{q}, \hat{p}]$ gegeben sind.¹⁴

Generell können die **Vertauschungsregeln** zwischen Koordinaten- und Impulsoperatoren (d.h. ihre Kommutatoren) als die zentrale Quantisierungsvorschrift angesehen werden, die letztlich jede konkrete quantenmechanische Bewegung bestimmt. So ist ihre Kenntnis die wesentliche Voraussetzung dafür, den Kommutator $[\hat{A}, \hat{H}]$ in der Gleichung (2.137) bzw. die Kommutatoren $[\hat{q}, \hat{H}]$ und $[\hat{p}, \hat{H}]$ in den Gleichungen (2.138) und (2.139) für ein gegebenes quantenmechanisches Problem zu berechnen und die entsprechenden Bewegungsgleichungen für die (miteinander gekoppelten) Erwartungswerte der verschiedenen Systemgrößen aufzustellen. Entsprechend den obigen Überlegungen erwarten wir eine enge Analogie zwischen quantenmechanischen Vertauschungsregeln und den klassischen Poisson-Klammern. Bevor wir diese Frage genauer beantworten, wollen wir zunächst die Konsequenzen für die Messung von Observablen diskutieren, deren zugeordnete Operatoren nicht vertauschen.

2.6 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß zwei physikalische Größen, die nicht dem gleichen vollständigen Satz verträglicher Observablen angehören, nicht gleichzeitig scharf meßbar sind. Wie wir sehen werden, ist dieser Sachverhalt unmittelbar mit der Nichtvertauschbarkeit der den Observablen zuzuordnenden Operatoren verknüpft. Es seien \hat{A} und \hat{B} die den Observablen A und B entsprechenden hermiteschen Operatoren. Ein Maß für die im Rahmen einer Ensembelmessung beobachtete Meßunschärfe beispielsweise der Größe A ist die in der Statistik gebräuchliche Varianz (mittleres Schwankungsquadrat)

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle = \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2 \quad (2.148)$$

¹⁴Ist insbesondere A eine Observable, d.h. eine physikalisch meßbare und somit reelle Größe, müssen die \hat{q} und \hat{p} in $f(\hat{q}, \hat{p}, t)$ offensichtlich so angeordnet sein, daß \hat{A} hermitesch ist.

mit

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle. \quad (2.149)$$

Ist \hat{O} ein linearer Hilbert-Raum-Operator, so gilt offensichtlich

$$\langle\hat{O}^\dagger\hat{O}\rangle = \int dq \psi^*(q)\hat{O}^\dagger\hat{O}\psi(q) = \int dq [\hat{O}\psi(q)]^*\hat{O}\psi(q) \geq 0 \quad (2.150)$$

und somit insbesondere

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle \geq 0. \quad (2.151)$$

Wie zu erwarten ist, kann die Varianz nicht negativ werden.

Betrachten wir den (nichthermiteschen) Operator

$$\hat{Q} = \Delta\hat{A} + i\lambda\Delta\hat{B} \quad (\lambda \text{ reell}). \quad (2.152)$$

Entsprechend (2.150) gilt

$$\langle\hat{Q}^\dagger\hat{Q}\rangle \geq 0. \quad (2.153)$$

Wir wollen diese Ungleichung im Hinblick auf die Varianzen der Größen A und B auswerten. Mit (2.152) erhalten wir zunächst

$$\begin{aligned} \langle\hat{Q}^\dagger\hat{Q}\rangle &= \langle(\Delta\hat{A} - i\lambda\Delta\hat{B})(\Delta\hat{A} + i\lambda\Delta\hat{B})\rangle \\ &= \langle(\Delta\hat{A})^2\rangle + \lambda^2\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle + i\lambda\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} - \Delta\hat{B}\Delta\hat{A}\rangle. \end{aligned} \quad (2.154)$$

Wegen

$$\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B}\rangle = \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\langle\hat{B}\rangle \quad (2.155)$$

und der entsprechenden Relation für $\langle\Delta\hat{B}\Delta\hat{A}\rangle$ können wir

$$\langle\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} - \Delta\hat{B}\Delta\hat{A}\rangle = \langle\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\rangle = \langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle \quad (2.156)$$

schreiben. Wir setzen (2.156) in (2.154) und finden unter Berücksichtigung von (2.153)

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle + \lambda^2\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle + i\lambda\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle \geq 0. \quad (2.157)$$

Bekanntlich gilt gemäß (2.151) $\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq 0$. Wir wollen annehmen, daß $\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle > 0$ ist. Falls das Gleichheitszeichen gilt, kann das unter der

Annahme $\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle > 0$ im folgenden herzuleitende Ergebnis im Sinne eines Grenzübergangs untersucht werden. Falls $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle > 0$ ist, können die folgenden Überlegungen natürlich auch mit vertauschten \hat{A} und \hat{B} durchgeführt werden.

Wir schreiben (2.157) in der Form

$$P(\lambda) \geq 0, \quad (2.158)$$

wobei

$$P(\lambda) = \lambda^2 + \lambda \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} + \frac{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \quad (2.159)$$

ein Polynom 2. Grades in λ ist. Da (2.158) für beliebiges reelles λ gelten muß, kann $P(\lambda)$ höchstens eine Nullstelle im Reellen besitzen. Aus (2.159) folgen die Nullstellen von $P(\lambda)$ als

$$\lambda = -\frac{1}{2} \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \pm \left[\left(\frac{1}{2} \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \right)^2 - \frac{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.160)$$

d.h.

$$\left(\frac{1}{2} \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \right)^2 - \frac{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \begin{cases} < 0 \rightsquigarrow \text{keine Nullstelle im Reellen,} \\ = 0 \rightsquigarrow \text{eine Nullstelle im Reellen.} \end{cases}$$

Somit muß also

$$\left(\frac{1}{2} \frac{\langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \right)^2 - \frac{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}{\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle} \leq 0 \quad (2.161)$$

bzw.

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle \langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq \left(\frac{1}{2} \langle i[\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2$$

(2.162)

gelten. Die als Heisenbergsche Unschärferelation bezeichnete Unglei-

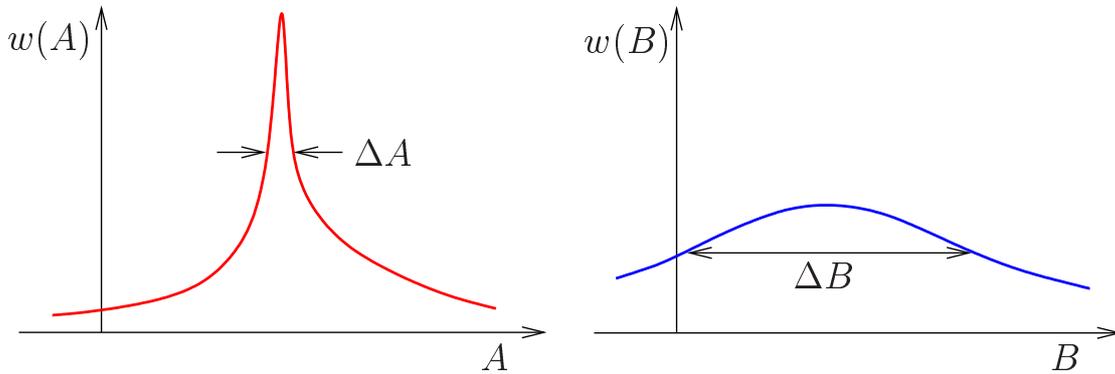


Abbildung 2.2: Unschärferelation.

chung (2.162) – oft auch in der Form

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| \quad (2.163)$$

geschrieben, $\Delta A = \sqrt{\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle}$ – besagt, daß zwei Observablen nicht gleichzeitig scharf (d.h. schwankungsfrei) gemessen werden können, wenn die den Größen zuzuordnenden Operatoren nicht vertauschen.¹⁵ Je definierter bei einer Ensemblemessung der Wert der einen Größe ist, desto unbestimmter ist – wie in obiger Abbildung skizziert – (bei gleichem Ensemble) der Wert der anderen.

Bekanntlich können in der Quantenmechanik Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig wohldefinierte Werte annehmen, so daß der Begriff der Bahnkurve seinen eigentlichen Sinn verliert. Entsprechend der allgemeinen Heisenbergschen Unschärferelation (2.163) muß die spezielle Unschärferelation

$$\Delta q_\alpha \Delta p_{\alpha'} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] \rangle| \quad (2.164)$$

gelten. Es hat sich gezeigt, daß nur für zusammengehörige Koordinaten

¹⁵Der Schluß setzt voraus, daß der Ausdruck auf der rechten Seite der Ungleichung (2.162) von Null verschieden ist. Dies ist immer der Fall, wenn der (hermitesche) Operator $i[\hat{A}, \hat{B}]$ bis auf einen (von Null verschiedenen reellen) Faktor der Einheitsoperator ist oder nur positive bzw. nur negative Eigenwerte besitzt. Ist $i[\hat{A}, \hat{B}]$ beispielsweise ein Operator, zu dessen Eigenwerten die Null gehört, verschwindet der Ausdruck auf der rechten Seite der Ungleichung (2.162), wenn sich das System in dem zu diesem Eigenwert gehörenden speziellen Eigenzustand von $i[\hat{A}, \hat{B}]$ befindet.

und Impulse das **Unschärfeprodukt** $\Delta q_\alpha \Delta p_\alpha$ nicht beliebig klein werden kann und der kleinstmögliche Wert gerade durch das Plancksche Wirkungsquantum gemäß

$$\Delta q_\alpha \Delta p_{\alpha'} = \frac{1}{2} \hbar \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.165)$$

festgelegt ist. Es ist klar, daß Wirkungen von der Größenordnung \hbar bei makroskopischen Erscheinungen in der Regel von untergeordneter Bedeutung sind, jedoch im Mikrokosmos eine große Rolle spielen können.

2.7 Kanonische Quantisierung

Ein Vergleich von (2.164) und (2.165) legt nahe, für die Koordinaten und Impulsoperatoren die Vertauschungsregeln

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.166)$$

zu postulieren.¹⁶ Wie bereits ausgeführt, können sowohl alle Koordinaten als ein vollständiger Satz verträglicher Observablen gleichzeitig definierte Werte annehmen als auch alle Impulse als ein anderer vollständiger Satz verträglicher Observablen. In der Sprache der Vertauschungsregeln heißt dies:

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{q}_{\alpha'}] = [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] = 0 \quad (2.167)$$

Die ausgehend von der de Broglie Hypothese gefundene Ortsdarstellung (2.43) der Impulsoperatoren ist offensichtlich konsistent mit der

¹⁶Das i ist offensichtlich notwendig, da der Kommutator zweier hermitescher Operatoren antihermitesch ist. Streng genommen mußte rechts der Einheitsoperator stehen. Da seine Wirkung trivialerweise auf die Multiplikation mit eins hinausläuft, lassen wir ihn aus Bequemlichkeit in der Regel weg.

Vertauschungsregel (2.166),

$$\begin{aligned} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] &= \frac{\hbar}{i} \left(q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_{\alpha'}} - \frac{\partial}{\partial q_{\alpha'}} q_\alpha \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_{\alpha'}} - \delta_{\alpha\alpha'} - q_\alpha \frac{\partial}{\partial q_{\alpha'}} \right) = i\hbar\delta_{\alpha\alpha'}. \end{aligned} \quad (2.168)$$

Wie wir im Kapitel 4 sehen werden, implizieren die Vertauschungsregeln (2.166) [und (2.167)] sowohl kontinuierliche Eigenwertspektren der \hat{q}_α und \hat{p}_α als auch die Ortsdarstellung (2.43) der \hat{p}_α und die analoge Impulsdarstellung der \hat{q}_α .

Der Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik kann also so vollzogen werden, daß den (vom Typ her kartesischen) Koordinaten q_α und Impulsen p_α hermitesche Hilbert-Raum-Operatoren \hat{q}_α und \hat{p}_α zugeordnet werden, die den Vertauschungsregeln (2.166) und (2.167) genügen.¹⁷ Man spricht in diesem Zusammenhang von kanonischer Quantisierung. Diese schließt offensichtlich eng an die kanonische Formulierung (Poisson-Klammer-Formalismus) der klassischen Mechanik an:

$$\begin{aligned} \{q_\alpha, p_{\alpha'}\} = \delta_{\alpha\alpha'} & \quad \rightarrow \quad \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] = \delta_{\alpha\alpha'} \\ \{q_\alpha, q_{\alpha'}\} = \{p_\alpha, p_{\alpha'}\} = 0 & \quad \rightarrow \quad \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{q}_{\alpha'}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] = 0 \end{aligned}$$

(2.169)

Man überzeugt sich unschwer, daß klassische Poisson-Klammern und quantenmechanische Kommutatoren die gleichen algebraischen Relationen erfüllen, wobei jedoch im Gegensatz zu den c -Zahlen in den Poisson-Klammerausdrücken die Reihenfolge der Operatoren in den Kommutatorausdrücken nicht mehr beliebig ist. Es seien A, B, C, \dots gewisse Systemgrößen und $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ die ihnen zugeordneten Opera-

¹⁷Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß dies nur für solche Koordinaten und Impulse als Basisvariablen zutrifft, die wie die orthogonalen kartesischen Koordinaten uneingeschränkt alle reellen Werte annehmen können.

toren:¹⁸

$$\{A, B\} = -\{B, A\} \quad \longleftrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}], \quad (2.170)$$

$$\begin{aligned} \{A + B, C\} &= \{A, C\} + \{B, C\} \\ \longleftrightarrow \quad [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}], \end{aligned} \quad (2.171)$$

$$\begin{aligned} \{AB, C\} &= A\{B, C\} + B\{A, C\} \\ \longleftrightarrow \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}, \end{aligned} \quad (2.172)$$

$$\begin{aligned} \{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} &= 0 \\ \longleftrightarrow \quad [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0. \end{aligned} \quad (2.173)$$

Die Quantisierungsvorschrift (2.169) sichert somit, daß einer Systemgröße, die in der klassischen Mechanik in Form einer Poisson-Klammer (zweier anderer Größen) gegeben ist, in der Quantenmechanik der entsprechende (durch $i\hbar$ dividierte) Kommutator zuzuordnen ist:

$$C = \{A, B\} \quad \rightarrow \quad \hat{C} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \quad (2.174)$$

Es gilt

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha^n] = n\hat{p}_\alpha^{n-1} = \frac{\partial \hat{p}_\alpha^n}{\partial \hat{p}_\alpha}. \quad (2.175)$$

Der Beweis kann mittels vollständiger Induktion unschwer geführt werden. Offensichtlich ist die Behauptung für $n = 0$ richtig. Um zu zeigen, daß sie für $n + 1$ richtig ist, wenn sie für n richtig ist, machen wir von (2.172) Gebrauch und schreiben

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha^{n+1}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha^n \hat{p}_\alpha] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha^n] \hat{p}_\alpha + \frac{1}{i\hbar} \hat{p}_\alpha^n [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha], \quad (2.176)$$

¹⁸Die Gleichungen (2.173) sind auch unter dem Namen Jacobi-Identität bekannt.

woraus mit (2.175)

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha^{n+1}] = n\hat{p}_\alpha^{n-1}\hat{p}_\alpha + \hat{p}_\alpha^n = (n+1)\hat{p}_\alpha^n \quad (2.177)$$

wird und somit die Behauptung (2.175) bewiesen ist. Da Koordinatenoperatoren mit Impulsoperatoren vertauschen, wenn es sich nicht um kanonisch konjugierte Paare handelt, kann anstelle von (2.175) auch

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}^n] = n\hat{p}_\alpha^{n-1}\delta_{\alpha\alpha'} = \frac{\partial \hat{p}_{\alpha'}^n}{\partial \hat{p}_\alpha} \quad (2.178)$$

geschrieben werden. Es sei \hat{A} eine Funktion der \hat{q}_α und \hat{p}_α , $\hat{A} = f(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha)$, wobei wir annehmen wollen, daß die Funktion über Potenzreihenentwicklungen erklärt ist. Anwendung von (2.178) liefert dann¹⁹

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_\alpha, \hat{A}] = \frac{\partial \hat{A}}{\partial \hat{p}_\alpha}. \quad (2.179)$$

In völliger Analogie kann die Gültigkeit der Gleichung

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_\alpha, \hat{A}] = -\frac{\partial \hat{A}}{\partial \hat{q}_\alpha} \quad (2.180)$$

gezeigt werden. Die Gleichungen (2.179) und (2.180) entsprechen offensichtlich den klassischen Gleichungen

$$\{q_\alpha, A\} = \frac{\partial A}{\partial p_\alpha}, \quad (2.181)$$

$$\{p_\alpha, A\} = -\frac{\partial A}{\partial q_\alpha}. \quad (2.182)$$

Wir verwenden (2.179) und (2.180) und können die quantenmechanischen Mittelwertgleichungen (2.138) und (2.139) in die Form

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{q}_\alpha \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_\alpha} \right\rangle, \quad (2.183)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p}_\alpha \rangle = -\left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_\alpha} \right\rangle \quad (2.184)$$

¹⁹Beachte, daß die Koordinatenoperatoren untereinander vertauschen.

bringen. Erwartungsgemäß korrespondieren diese Gleichungen zu den klassischen kanonischen Gleichungen

$$\frac{dq_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad (2.185)$$

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}. \quad (2.186)$$

Die kanonischen Gleichungen bleiben also im Sinne von Gleichungen für Mittelwerte gültig, wenn der Hamilton-Operator bis auf die Anordnung die gleiche funktionale Abhängigkeit von den Koordinaten- und Impulsoperatoren besitzt wie die klassische Hamilton-Funktion von den Koordinaten und Impulsen. Dies trifft dann natürlich auch auf die Bewegungsgleichungen abgeleiteter Größen zu. Es ist klar, daß die Koordinaten- und Impulsoperatoren im Hamilton-Operator so angeordnet werden müssen, daß dieser hermitesch ist, was sich gegebenenfalls durch Symmetrisieren der klassischen Hamilton-Funktion erreichen läßt.

2.8 Vollständige Sätze verträglicher Observablen

Wir sind nunmehr in der Lage, den bisher mehr verbal definierten und verwendeten Begriff des vollständigen Satzes verträglicher Observablen zu quantifizieren. Dazu betrachten wir wieder zwei Observablen A und B , denen die hermiteschen Operatoren \hat{A} und \hat{B} entsprechen. Entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation (2.163) ist es unmöglich, die beiden Größen gleichzeitig scharf zu messen, wenn die Operatoren \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren.

Wir nehmen an, daß sich das betrachtete System (zu einem gewissen Zeitpunkt t) in einem Zustand mit der Wellenfunktion $\psi(q)$ befindet. An dem System wird zunächst eine Messung der Größe A vorgenommen, wobei der Meßwert a_n registriert wird.²⁰ Im Ergebnis dieser (Einzel-)Messung befindet sich das System in einem Zustand

²⁰Wir nehmen der Bequemlichkeit halber diskrete Spektren an.

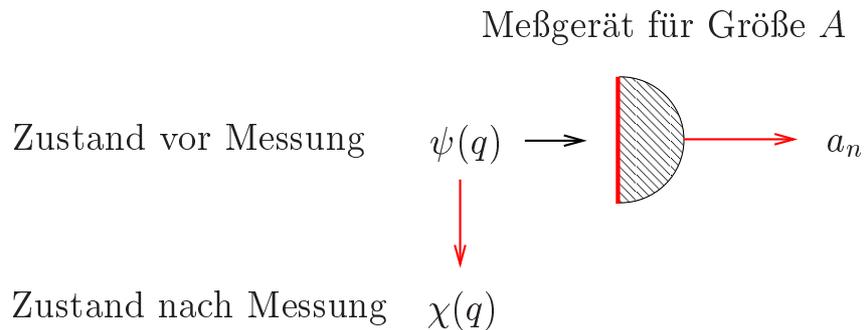


Abbildung 2.3: Messung einer Observablen A .

$\chi(q)$, dessen Wellenfunktion eine Eigenfunktion von \hat{A} ist,

$$\hat{A}\chi(q) = a_n\chi(q). \quad (2.187)$$

Wird die Messung der Größe A in dem Zustand mit der Wellenfunktion $\chi(q)$ wiederholt, ergibt sich immer wieder der gleiche Meßwert a_n . Wird an dem System, daß sich in dem Zustand mit der Wellenfunktion $\chi(q)$ befindet, eine Messung der Größe B vorgenommen, in deren Ergebnis der Meßwert b_l registriert wird, befindet sich das System nunmehr in

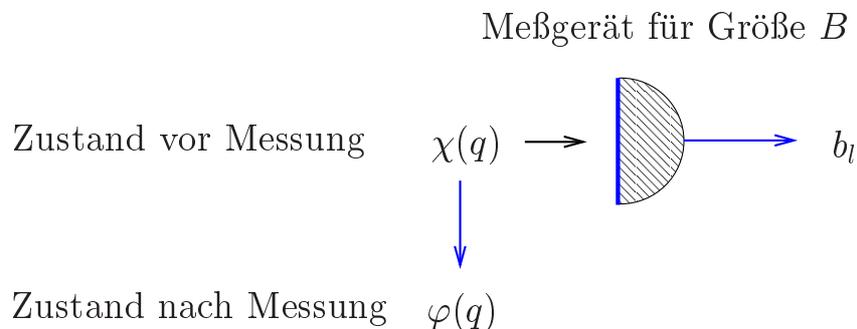


Abbildung 2.4: Messung einer Observablen B unmittelbar nach der Messung der Observablen A in Abb. 2.3.

einem Zustand, dessen Wellenfunktion $\varphi(q)$ Eigenfunktion von \hat{B} ist,

$$\hat{B}\varphi(q) = b_l\varphi(q). \quad (2.188)$$

Folgemessungen von B in dem Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi(q)$ liefern dann immer den gleichen Meßwert b_l .

Liefern Folgemessungen von A und B in dem Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi(q)$ immer die gleichen Meßwerte a_n und b_l , bedeutet

dies, daß die beiden Größen gleichzeitig wohldefinierte Werte annehmen können und somit gleichzeitig scharf meßbar sind.²¹ Die Funktion $\varphi(q)$ muß also sowohl Eigenfunktion von \hat{A} und \hat{B} sein,

$$\hat{A}\varphi(q) = a_n\varphi(q), \quad \hat{B}\varphi(q) = b_l\varphi(q). \quad (2.189)$$

Mit anderen Worten, sind zwei Observablen gleichzeitig scharf meßbar, müssen die ihnen zugeordneten hermiteschen Operatoren ein gemeinsames Eigenfunktionensystem besitzen. Notwendige und hinreichende Bedingung dafür ist die Vertauschbarkeit von \hat{A} und \hat{B} :

$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \iff$	gemeinsames Eigenfunktionensystem
-------------------------------------	--------------------------------------

Zum Beweis entwickeln wir die Wellenfunktion $\psi(q)$ nach Eigenfunktionen $\varphi_n(q)$ des vollständigen Satzes von Observablenoperatoren, zu denen \hat{B} gehört,

$$\psi(q) = \sum_n \psi_n \varphi_n(q), \quad (2.190)$$

$$\hat{B}\varphi_n(q) = b_n\varphi_n(q). \quad (2.191)$$

Ferner entwickeln wir die Wellenfunktionen $\hat{A}\varphi_n(q)$ ebenfalls nach den $\varphi_n(q)$,

$$\hat{A}\varphi_n(q) = \sum_m A_{mn}\varphi_m(q). \quad (2.192)$$

Wir wenden $\hat{A}\hat{B}$ auf $\psi(q)$ an und erhalten mit (2.190) – (2.192)

$$\begin{aligned} \hat{A}\hat{B}\psi(q) &= \sum_n \psi_n \hat{A}\hat{B}\varphi_n(q) \\ &= \sum_n b_n \psi_n \hat{A}\varphi_n(q) = \sum_{m,n} b_n A_{mn} \psi_n \varphi_m(q) \end{aligned} \quad (2.193)$$

²¹Anstatt zunächst die Größe A durch eine Messung festzulegen, kann natürlich auch mit der Festlegung der Größe B begonnen werden.

Analog ergibt sich für die Anwendung von $\hat{B}\hat{A}$ auf $\psi(q)$

$$\begin{aligned}\hat{B}\hat{A}\psi(q) &= \sum_n \psi_n \hat{B}\hat{A}\varphi_n(q) \\ &= \sum_{m,n} A_{mn} \psi_n \hat{B}\varphi_m(q) = \sum_{m,n} b_m A_{mn} \psi_n \varphi_m(q).\end{aligned}\quad (2.194)$$

Wir bilden die Differenz der beiden letzten Gleichungen und erhalten

$$[\hat{A}, \hat{B}]\psi(q) = \sum_{m,n} (b_n - b_m) A_{mn} \psi_n \varphi_m(q).\quad (2.195)$$

Gemäß (2.195) folgt aus

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0\quad (2.196)$$

die Gleichung

$$\sum_{m,n} (b_n - b_m) A_{mn} \psi_n \varphi_m(q) = 0,\quad (2.197)$$

d.h.

$$A_{mn} = 0 \quad \text{für} \quad b_n \neq b_m.\quad (2.198)$$

Damit lautet (2.192)

$$\hat{A}\varphi_n(q) = \sum_{\substack{m \\ b_m=b_n}} A_{mn} \varphi_m(q).\quad (2.199)$$

Sind die Eigenwerte von \hat{B} nicht entartet, reduziert sich die Gleichung (2.199) auf

$$\hat{A}\varphi_n(q) = \underbrace{A_{nn}}_{a_n} \varphi_n(q),\quad (2.200)$$

d.h., die Eigenfunktionen $\varphi_n(q)$ von \hat{B} sind auch die Eigenfunktionen von \hat{A} . Im Falle von Entartung liefert die Anwendung von \hat{A} auf ein $\varphi_n(q)$ gemäß (2.199) eine Linearkombination der Eigenfunktionen, die zum Eigenwert b_n gehören. Der (betrachtete) Eigenwert b_n sei k -fach entartet, und die k Eigenfunktionen seien $\varphi_{ni}(q)$ ($i = 1, 2, \dots, k$). Jede Funktion

$$\varphi_n(q) = \sum_{i=1}^k c_i \varphi_{ni}(q)\quad (2.201)$$

ist dann ebenfalls Eigenfunktion von \hat{B} zum Eigenwert b_n . Insbesondere können solche Linearkombinationen der $\varphi_{ni}(q)$ gewählt werden, die auch Eigenfunktionen von \hat{A} sind:

$$\hat{A} \sum_{i=1}^k c_i \varphi_{ni}(q) = \sum_{i=1}^k a c_i \varphi_{ni}(q). \quad (2.202)$$

Wir multiplizieren beide Seiten dieser Gleichung mit $\varphi_{nj}^*(q)$, integrieren über q ,

$$\sum_{i=1}^k \underbrace{\left[\int dq \varphi_{nj}^*(q) \hat{A} \varphi_{ni}(q) \right]}_{A_{ji}} c_i = \sum_{i=1}^k \underbrace{\left[\int dq \varphi_{nj}^*(q) \varphi_{ni}(q) \right]}_{\delta_{ji}} a c_i, \quad (2.203)$$

und erhalten folgendes lineares, homogenes Gleichungssystem für die Bestimmung der c_i ,

$$\sum_{j=1}^k (A_{ij} - a \delta_{ij}) c_j = 0. \quad (2.204)$$

Das Verschwinden der Koeffizientendeterminante als Lösbarkeitsbedingung liefert die Bestimmungsgleichung für die Eigenwerte a von \hat{A} . Damit ist der erste Teil der Behauptung gezeigt, nämlich daß vertauschbare Operatoren in jedem Fall ein gemeinsames Eigenfunktionensystem besitzen.

Der zweite Teil der Behauptung, daß ein gemeinsames Eigenfunktionensystem Vertauschbarkeit der Operatoren impliziert, ist schnell gezeigt. In diesem Fall ist

$$A_{mn} = \delta_{mn} a_n. \quad (2.205)$$

Folglich verschwindet die rechte Seite der Gleichung (2.195) und damit der Kommutator auf der linken Seite dieser Gleichung.

Als verträglich hatten wir zwei Observablen A und B bezeichnet, wenn sie gleichzeitig wohldefinierte Werte annehmen können und somit gleichzeitig scharf meßbar sind. Wir können nunmehr zwei (unabhängige) Observablen A und B als verträglich bezeichnen, wenn die

ihnen zugeordneten (hermiteschen) Operatoren vertauschen: $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Dementsprechend sprechen wir von nichtverträglichen Observablen, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ ist. Es sei $\hat{G} \hat{=} G^{(1)}, G^{(2)}, \dots, G^{(n)}$ ein vollständiger Satz verträglicher (unabhängiger) Observablen, denen die Operatoren $\hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$ zugeordnet sind. Verträglichkeit und Vollständigkeit können dann wie folgt charakterisiert werden:

Verträglichkeit: $[\hat{G}^{(i)}, \hat{G}^{(j)}] = 0$ für alle i, j .

Vollständigkeit: Existiert eine weitere Observable F mit $[\hat{F}, \hat{G}^{(i)}] = 0$ für alle i , so muß $\hat{F} = f(\hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)})$ sein.

Anmerkung

- Wird im Falle eines konservativen Systems ein vollständiger Satz von Observablen verwendet, zu dem die Energie gehört, $\hat{G}^{(1)} = \hat{H}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$ und hängen die $\hat{G}^{(i)}$ ($i = 2, 3, \dots, n$) nicht explizit von der Zeit ab (was in der Regel der Fall ist), so repräsentieren [nach (2.137)] alle Größen eines solchen vollständigen Satzes Erhaltungsgrößen des Systems,

$$[\hat{G}^{(i)}, \hat{H}] = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{G}^{(i)} \rangle = 0. \quad (2.206)$$

2.9 Stationäre Zustände

Die zeitliche Entwicklung quantenmechanischer Erwartungswerte wird durch die Gleichung (2.137) bestimmt. Genaugenommen handelt es sich nicht um eine Gleichung, sondern wegen des quantenstatistischen Charakters um eine ganze Hierarchie von (in der Regel unendlich vielen) gekoppelten Gleichungen, so daß eine direkte Lösung recht schwierig sein kann. Auf den ersten Blick einfacher erscheint deshalb die Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.124) und die nachträgliche Berechnung der Erwartungswerte der interessierenden Systemgrößen.

Im Falle eines konservativen Systems hängt der Hamilton-Operator des Systems nicht explizit von der Zeit ab, und folglich ist die Energie eine Erhaltungsgröße,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{H} \rangle = 0. \quad (2.207)$$

Befindet sich das System speziell in einem Zustand mit einem wohldefinierten (scharfen) Energiewert, so bleibt dieser Wert für alle Zeiten ungeändert. Solche Zustände werden auch als stationäre Zustände bezeichnet. Die möglichen Energiewerte dieser Zustände zusammen mit den dazugehörigen Wellenfunktionen werden offensichtlich durch die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators bestimmt:²²

$$\boxed{\hat{H}\varphi_n(q) = E_n\varphi_n(q)} \quad (2.208)$$

Die Gleichung (2.208) heißt auch **zeitfreie Schrödinger-Gleichung**. Es ist klar, daß sie als Bestimmungsgleichung für die $\varphi_n(q)$ und E_n aufgefaßt durch die Bedingung der Normierbarkeit der $\varphi_n(q)$ ergänzt werden muß, d.h.

$$\int dq \varphi_n^*(q)\varphi_n(q) = 1. \quad (2.209)$$

Ist das Energieeigenwertproblem gelöst, kann die Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.124) etwa wie folgt konstruiert werden. Formale Integration der Schrödinger-Gleichung liefert

$$\psi(q, t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')\right]\psi(q, t'), \quad (2.210)$$

wobei der unitäre Operator

$$\hat{U}(t, t') \equiv \hat{U}(t-t') = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')\right], \quad \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1} \quad (2.211)$$

auch als **Zeitentwicklungsoperator** bezeichnet wird. Wir entwickeln [gemäß (2.8)] $\psi(q, t')$ nach den Energieeigenfunktionen,²³

$$\psi(q, t') = \sum_n \psi_n(t')\varphi_n(q), \quad (2.212)$$

²²Wir nehmen der Bequemlichkeit halber ein diskretes Energiespektrum an.

²³Genaugenommen nach den Eigenfunktionen eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen, der die Energie enthält.

so daß (2.210) in

$$\begin{aligned}
 \psi(q, t) &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t')\right] \sum_n \psi_n(t') \varphi_n(q) \\
 &= \sum_n \psi_n(t') \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t')\right] \varphi_n(q) \\
 &= \sum_n \psi_n(t') \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n(t - t')\right] \varphi_n(q) \quad (2.213)
 \end{aligned}$$

übergeht, und folglich die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung in der Form

$$\psi(q, t) = \sum_n \psi_n(t') \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n(t - t')\right] \varphi_n(q) \quad (2.214)$$

geschrieben werden kann. Sie bestimmt die Wellenfunktion zu jedem Zeitpunkt t , wenn sie zu einem gewissen Zeitpunkt t' bekannt ist. Es ist unschwer zu sehen [Gleichung (2.15)], daß die Entwicklungskoeffizienten $\psi_n(t')$ durch $\psi(q, t')$ gemäß

$$\psi_n(t') = \int dq \varphi_n^*(q) \psi(q, t') \quad (2.215)$$

festgelegt sind.

Die Gleichung (2.214) kann als Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(q, t)$ nach den Wellenfunktionen stationärer Zustände gemäß

$$\psi(q, t) = \sum_n \psi_n(t') \psi_n(q, t - t') \quad (2.216)$$

aufgefaßt werden, wobei die Wellenfunktionen der stationären Zustände durch

$$\psi_n(q, t) = e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n(q) \quad (2.217)$$

gegeben sind. Befindet sich das System in einem stationären Zustand, so ist offensichtlich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Konfigurationsraum zeitlich konstant,

$$|\psi_n(q, t)|^2 = |\varphi_n(q)|^2. \quad (2.218)$$

Mehr noch, der Erwartungswert jeder nicht explizit zeitabhängigen Systemgröße A ist zeitlich konstant,

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int dq \psi_n^*(q, t) \hat{A} \psi_n(q, t) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0, \quad (2.219)$$

wie sofort durch Einsetzen von $\psi_n(q, t)$ aus (2.217) in (2.219) zu sehen ist,

$$\int dq \psi_n^*(q, t) \hat{A} \psi_n(q, t) = \int dq \varphi_n^*(q) \hat{A} \varphi_n(q). \quad (2.220)$$

Kapitel 3

Ein Teilchen im konservativen Kraftfeld

Wir wollen die allgemeine Theorie auf den einfachsten Fall anwenden, nämlich die Bewegung eines nichtrelativistischen (Punkt-)Teilchens in einem konservativen Kraftfeld, d.h. in einem (äußeren) zeitlich konstanten Potential $V(\mathbf{r})$. Die klassische 1-Teilchen-Hamilton-Funktion lautet bekanntlich

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

bzw. ausführlich

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \quad (3.2)$$

Da keine aus Ort und Impuls gemischten Glieder auftreten, ist die Konstruktion des Hamilton-Operators denkbar einfach:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}). \quad (3.3)$$

Offensichtlich ist \hat{H} hermitesch, und mit den Vertauschungsregeln

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar\mathbf{I}, \quad (3.4)$$

speziell

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar, \quad (3.5)$$

sowie

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{r}}] = [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}] = 0 \quad (3.6)$$

wird der Anschluß an die kanonischen Gleichungen hergestellt.

Die Aufgabe besteht in der Regel darin, das Eigenwertproblem des Hamilton-Operators zu lösen und die stationären Zustände zu bestimmen, deren Überlagerung dann die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Wir wollen die Rechnungen in der Ortsdarstellung durchführen. Im Abschnitt 2.3 hatten wir bereits über die de Broglie-Hypothese im Vorgriff die Impulseigenfunktionen in der Ortsdarstellung eingeführt und mit deren Hilfe die Ortsdarstellung des Impulsoperators gefunden. Hier wollen wir zunächst zeigen, daß die Herleitung der Ortsdarstellung des Impulsoperators nicht unbedingt an die Kenntnis der Impulseigenfunktionen geknüpft ist, sondern daß sie auch aus anderen Überlegungen gefunden werden kann.

3.1 Ortsdarstellung des Impulsoperators

Bekanntlich ist in der Ortsdarstellung der Ortsoperator rein multiplikativ,

$$\hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.7)$$

Um $\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t)$ zu bestimmen, bemerken wir zunächst, daß auf Grund der Abgeschlossenheit des Systems der Hamilton-Operator nicht von \mathbf{r} abhängt, so daß er sich insbesondere bei einer infinitesimal kleinen räumlichen Verschiebung

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \delta\mathbf{r} \quad (3.8)$$

nicht ändert, während die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ in die transformierte Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}, t) &= \psi(\mathbf{r}, t) + \delta\mathbf{r} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}, t) \\ &= (1 + \delta\mathbf{r} \cdot \nabla)\psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.9)$$

übergeht. Wir schreiben die Transformation (3.9) in der Form

$$\psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}, t) = \hat{D}\psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.10)$$

wobei der Operator \hat{D} der infinitesimal kleinen Parallelverschiebung durch

$$\hat{D} = 1 + \delta \mathbf{r} \cdot \nabla \quad (3.11)$$

definiert ist. Da der Hamilton-Operator bei einer infinitesimal kleinen Parallelverschiebung unverändert bleibt, muß die Transformation der Wellenfunktion $\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t)$ das gleiche Ergebnis liefern wie die Anwendung von \hat{H} auf die transformierte Funktion $\psi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}, t)$. Es muß also

$$\hat{D}\hat{H}\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}\hat{D}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.12)$$

gelten, und da $\psi(\mathbf{r}, t)$ eine beliebige Wellenfunktion ist, muß sogar

$$\hat{D}\hat{H} = \hat{H}\hat{D} \quad \rightsquigarrow \quad [\hat{D}, \hat{H}] = 0 \quad (3.13)$$

gelten. Mit (3.11) lautet (3.13)

$$[1, \hat{H}] + \delta \mathbf{r} \cdot [\nabla, \hat{H}] = \delta \mathbf{r} \cdot [\nabla, \hat{H}] = 0, \quad (3.14)$$

woraus

$$[\nabla, \hat{H}] = 0 \quad (3.15)$$

folgt, da $\delta \mathbf{r}$ beliebig wählbar ist.

Die Gleichung (3.15) impliziert, daß die zu dem Operator $\sim \nabla$ gehörende Größe eine Erhaltungsgröße sein muß. Die Größe, die als Erhaltungsgröße aus der Homogenität des Raumes folgt, ist bekanntlich der Impuls. Die Gleichung (3.15) kann daher als die Gleichung angesehen werden, die die Impulserhaltung zum Ausdruck bringt, so daß der Operator ∇ bis auf einen konstanten Faktor mit dem Impulsoperator übereinstimmen sollte,

$$\hat{\mathbf{p}} = \alpha \nabla. \quad (3.16)$$

Der Faktor α kann dann aus der Vertauschungsregel

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = -\alpha \mathbf{I} = i\hbar \mathbf{I} \quad (3.17)$$

zu $\alpha = -i\hbar$ bestimmt werden. Die die Gleichung (3.7) für die Wirkung des Ortsoperators auf Wellenfunktionen ergänzende Gleichung für die Wirkung des Impulsoperators lautet somit:

$$\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.18)$$

3.2 Schrödinger-Gleichung und Mittelwerte

Mit (3.18) erhalten wir für den Hamilton-Operator (3.7) in der Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

so daß die Schrödinger-Gleichung (2.124) die Gestalt

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.20)$$

annimmt. Dementsprechend nimmt die zeitfreie Schrödinger-Gleichung (2.208) die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

an, wobei nur solche Lösungsfunktionen $\varphi(\mathbf{r})$ gefragt sind, die quadratisch integrierbar sind, d.h.

$$\int d^3r |\varphi(\mathbf{r})|^2 = N \quad (3.22)$$

mit $N < \infty$, wobei der Grenzfall $N \rightarrow \infty$ im Sinne von δ -Singularitäten noch erlaubt ist.

Ist die Schrödinger-Gleichung (3.20) gelöst und somit die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ bekannt, kann bekanntlich die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte beliebiger Größen berechnet werden. Es sei $\hat{A} = f(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}})$ eine solche Größe. Ihre zeitliche Entwicklung ist dann durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) f\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.23)$$

gegeben. Ist

$$\hat{A} \equiv \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] = g(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}), \quad (3.24)$$

so ergibt sich [gemäß (2.137)] die zeitliche Änderung

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \quad (3.25)$$

der betrachteten Größe als¹

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) g\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.26)$$

3.2.1 Ehrenfestsche Sätze

Die Ehrenfestschen Sätze machen Aussagen über die zeitliche Änderung der Mittelwerte von Teilchenort und -impuls. Sie folgen unmittelbar aus den allgemein gültigen Gleichungen (2.183) und (2.184). So gilt gemäß (2.183)

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{\mathbf{p}}} \right\rangle. \quad (3.27)$$

Mit

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{\mathbf{p}}} = \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{p}}} \left(\frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \right) = \frac{1}{m} \hat{\mathbf{p}} \quad (3.28)$$

geht (3.27) in

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle} \quad (3.29)$$

über, so daß sich speziell in der Ortsdarstellung für die zeitliche Änderung der mittleren Teilchenposition

$$\boxed{\frac{d}{dt} \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{r} = \frac{1}{m} \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}, t)} \quad (3.30)$$

¹Wenn die Größe explizit von der Zeit abhängt, muß natürlich die explizite Zeitableitung ergänzt werden [siehe (2.137)].

ergibt.

Desweiteren gilt gemäß (2.184)

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = -\left\langle\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{\mathbf{r}}}\right\rangle. \quad (3.31)$$

Da im vorliegenden Fall

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{\mathbf{r}}} = \frac{\partial\hat{V}}{\partial\hat{\mathbf{r}}} \quad (3.32)$$

ist, lautet die Gleichung (3.31)

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \langle\hat{\mathbf{F}}\rangle \quad (3.33)$$

mit:

$$\hat{\mathbf{F}} = -\frac{\partial\hat{V}}{\partial\hat{\mathbf{r}}} \quad (3.34)$$

Der Operator $\hat{\mathbf{F}}$ ist offensichtlich derjenige Operator, der der auf das Teilchen wirkenden Kraft entspricht. Speziell in der Ortsdarstellung gilt also für die zeitliche Änderung des mittleren Teilchenimpulses:

$$\frac{d}{dt}\int d^3r \psi^*(\mathbf{r},t)\frac{\hbar}{i}\nabla\psi(\mathbf{r},t) = -\int d^3r |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.35)$$

Die Kombination der Gleichungen (3.29) und (3.33) liefert schließlich die Newtonsche Bewegungsgleichung als quantenmechanische Mittelwertgleichung:

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\hat{\mathbf{r}}\rangle = \langle\hat{\mathbf{F}}\rangle \quad (3.36)$$

Speziell in der Ortsdarstellung gilt also:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{r} = - \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \nabla V(\mathbf{r}) \quad (3.37)$$

3.2.2 Kontinuitätsgleichung

Die Normierungsbedingung

$$\int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 1 \quad (3.38)$$

impliziert

$$\frac{d}{dt} \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = 0. \quad (3.39)$$

Die Gleichungen (3.38) und (3.39) sind Ausdruck der Tatsache, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit eine Erhaltungsgröße ist – das Teilchen sich also mit Sicherheit irgendwo im Raum befinden muß. Folglich erwarten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.40)$$

eine lokale Bilanzgleichung von der Art der Kontinuitätsgleichung der Elektrodynamik.

Wir bilden die zeitliche Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte und finden unter Berücksichtigung der Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial w(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial \psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) + \psi^*(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[-\psi(\mathbf{r}, t) \hat{H} \psi^*(\mathbf{r}, t) + \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Da (in der betrachteten Ortsdarstellung) der Operator der potentiellen Energie rein multiplikativ ist, hebt er sich in der zweiten Zeile von (3.41) heraus und es verbleibt der Operator der kinetischen Energie

$$\hat{T} = \hat{\mathbf{p}}^2 / (2m),$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \left[-\psi(\mathbf{r}, t) \hat{T} \psi^*(\mathbf{r}, t) + \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{T} \psi(\mathbf{r}, t) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2im} [\psi(\mathbf{r}, t) \Delta \psi^*(\mathbf{r}, t) - \psi^*(\mathbf{r}, t) \Delta \psi(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Wegen

$$\psi \Delta \psi^* = \nabla \cdot \psi \nabla \psi^* - (\nabla \psi) \cdot \nabla \psi^* \quad (3.43)$$

und der komplex konjugierten Gleichung gilt

$$\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi = \nabla \cdot (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi), \quad (3.44)$$

und die Gleichung (3.42) kann in die Form

$$\frac{\partial w(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar}{2im} \nabla \cdot [\psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t) - \psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t)] \quad (3.45)$$

gebracht werden. Mit

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)] \quad (3.46)$$

als der **Wahrscheinlichkeitsstromdichte** erhalten wir die gesuchte Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial w(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.47)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(\mathbf{r}, t)$ kann ebenfalls als Erwartungswert einer Observablen $\hat{\sigma}(\mathbf{r})$ aufgefaßt werden,

$$w(\mathbf{r}, t) = \langle \hat{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.48)$$

wobei

$$\hat{\sigma}(\mathbf{r}) = \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \quad (3.49)$$

ist. Offensichtlich gilt

$$\begin{aligned}\langle \hat{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle &= \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}', t) \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}', t) \\ &= \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}', t) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}', t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2.\end{aligned}\quad (3.50)$$

Somit beschreibt die Kontinuitätsgleichung (3.47) die zeitliche Änderung der 1-Teilchen-**Anzahldichte** im Sinne einer üblichen quantenmechanischen Mittelwertgleichung:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\sigma}(\mathbf{r}), \hat{H}] \rangle \quad (3.51)$$

3.3 Kräftefreie Bewegung

Beginnen wir mit der einfachsten Bewegung eines Teilchens, nämlich der kräftefreien Bewegung. In diesem Fall reduziert sich der Hamilton-Operator einfach auf den Operator der kinetischen Energie,

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2), \quad (3.52)$$

so daß in der Ortsdarstellung

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.53)$$

geschrieben werden kann und die zeitfreie Schrödinger-Gleichung auf das Energieeigenwertproblem

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.54)$$

führt. Wegen

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = 0 \quad (3.55)$$

besitzen \hat{H} und $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ ein gemeinsames Eigenfunktionensystem. Da überdies \hat{H} eine Funktion von \hat{p}_x, \hat{p}_y und \hat{p}_z ist, genügt es, das Impulseigenwertproblem zu lösen. Da die Energieeigenwerte proportional zu den Betragsquadraten der vektoriellen Impulseigenwerte sind,

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (3.56)$$

erwarten wir hochgradig entartete Energieeigenzustände und somit hochgradig entartete stationäre Zustände.

Die Impulseigenfunktionen sind Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\hat{\mathbf{p}}\varphi(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\varphi(\mathbf{r}) \quad \rightsquigarrow \quad \nabla\varphi(\mathbf{r}) = \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\varphi(\mathbf{r}) \quad (3.57)$$

bzw.

$$\nabla\varphi(\mathbf{r}) = i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{r}), \quad (3.58)$$

wobei

$$\boxed{\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}} \quad (3.59)$$

gilt. Die Lösungen von (3.58) sind ebene Wellen,

$$\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.60)$$

wobei die Komponenten des Wellenzahlvektors \mathbf{k} und somit die Komponenten des Impulses offensichtlich beliebig reell sein können. Dementsprechend sind die Funktionen $\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ auf δ -Funktionen zu normieren,

$$\int d^3r \varphi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\varphi(\mathbf{k}', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (3.61)$$

so daß

$$\boxed{\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \quad (3.62)$$

gilt.² Erwartungsgemäß wird die Energieeigenwertgleichung (3.54) durch die Impulseigenfunktionen $\varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ gelöst, wobei in Übereinstimmung mit (3.56) Energie und Wellenzahlvektor bzw. Impuls durch die Beziehung

$$\boxed{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \quad (3.63)$$

miteinander verknüpft sind.

Gemäß (2.217) lauten die Wellenfunktionen der stationären Lösungen³

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (3.64)$$

wobei die Teilchenenergie E mit der (Kreis-)Frequenz ω der ebenen Welle über die Beziehung

$$\boxed{E = \hbar\omega} \quad (3.65)$$

verknüpft ist und somit gemäß (3.63) die Dispersionsrelation

$$\boxed{\omega = \frac{\hbar}{2m} \mathbf{k}^2} \quad (3.66)$$

gilt.

Entsprechend (2.216) kann dann die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.67)$$

²Wird anstelle des Wellenzahlvektors \mathbf{k} der Impuls \mathbf{p} als Variable verwendet, so ist aus (3.61) unschwer zu sehen, daß die Funktionen $\hbar^{-3/2} \varphi(\mathbf{p}/\hbar, \mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ (als Funktionen von \mathbf{p} aufgefaßt) auf $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ normiert sind [vgl. (2.38)].

³Beachte daß im Gegensatz zu der Annahme in (2.217) das Energiespektrum im vorliegenden Fall kontinuierlich ist.

als Wellenpaket

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \psi(\mathbf{k}, t') e^{-i[\omega(t-t') - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]} \quad (3.68)$$

bzw.

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3k f(\mathbf{k}) e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (3.69)$$

mit einer geeignet zu wählenden Funktion $f(\mathbf{k})$ und der Dispersionsrelation (3.66) dargestellt werden.

3.4 Eindimensionale Bewegung

Im eindimensionalen Fall reduziert sich die zeitfreie Schrödinger-Gleichung (3.21) auf

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x). \quad (3.70)$$

Aus der partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung ist eine gewöhnliche Differentialgleichung geworden, wobei aus der Lösungsmannigfaltigkeit nur die gemäß (3.22) quadratisch integrierbaren Funktionen $\varphi(x)$ von physikalischem Interesse sind, also speziell für diskrete Energieeigenzustände

$$\int dx |\varphi(x)|^2 = 1 \quad (3.71)$$

gesetzt werden kann.

3.4.1 Allgemeine Aspekte

Wir wollen uns einen qualitativen Überblick über die erlaubten Energien und die dazugehörigen Wellenfunktionen (und damit über die möglichen stationären Zustände des Systems) verschaffen und schreiben die Gleichung (3.70) in der Form

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \varphi(x). \quad (3.72)$$

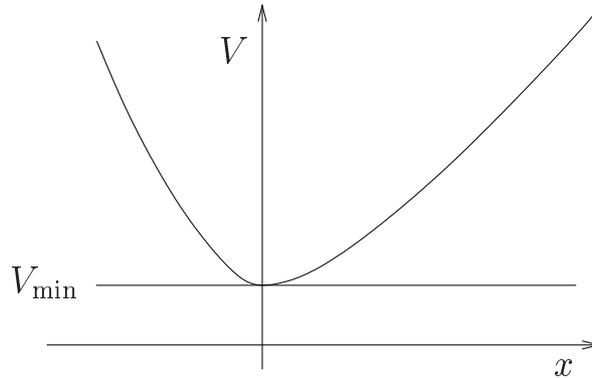


Abbildung 3.1: Eindimensionales Potential.

Bekanntlich bestimmt $d^2\varphi(x)/dx^2$ die Krümmung der Kurve $\varphi(x)$. Aus (3.72) lesen wir folgendes ab:

$$\left. \begin{array}{l} E > V(x) \quad \text{und} \quad \varphi(x) > 0 \\ E < V(x) \quad \text{und} \quad \varphi(x) < 0 \end{array} \right\} \rightsquigarrow \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} < 0, \quad (3.73)$$

$$\left. \begin{array}{l} E < V(x) \quad \text{und} \quad \varphi(x) > 0 \\ E > V(x) \quad \text{und} \quad \varphi(x) < 0 \end{array} \right\} \rightsquigarrow \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} > 0. \quad (3.74)$$

Das Vorzeichen der Krümmung wechselt also bei gegebenem Vorzeichen von $\varphi(x)$, wenn ein Wechsel

$$E > V(x) \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{array} \quad E < V(x) \quad (3.75)$$

eintritt, und es wechselt bei gegebenem Vorzeichen von $E - V(x)$, wenn ein Wechsel

$$\varphi(x) > 0 \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{array} \quad \varphi(x) < 0 \quad (3.76)$$

eintritt.

Fall A:

Betrachten wir zunächst ein Potential etwa von der Form wie in Abb. 3.2 skizziert. Wir wollen also insbesondere annehmen, daß

$$V(x) \rightarrow \infty \quad \text{für} \quad |x| \rightarrow \infty \quad (3.77)$$

gilt. In der klassischen Mechanik gibt ein solches Potential zu einer periodischen Bewegung Anlaß, wobei alle Energiewerte mit

$$E \geq V_{\min} \quad (3.78)$$

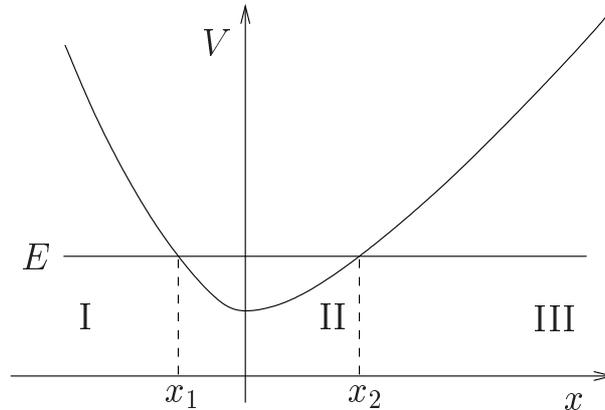


Abbildung 3.2: Eindimensionales Potential: Fall A.

erlaubt sind.

Wie in der klassischen Mechanik kann auch in der Quantenmechanik der Fall $E < V_{\min}$ ausgeschlossen werden. Da für $E < V_{\min}$ generell $E < V(x)$ ist, gilt gemäß (3.73) und (3.74)

$$\begin{aligned} \varphi(x) < 0 &\rightsquigarrow \frac{d^2\varphi}{dx^2} < 0, \\ \varphi(x) > 0 &\rightsquigarrow \frac{d^2\varphi}{dx^2} > 0. \end{aligned} \tag{3.79}$$

Wenn also für irgendein $x = x_1$ $\varphi(x_1) > 0$ ist, ist dies wegen der positiven Krümmung für alle $x > x_1$ der Fall, so daß $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi(x) = \infty$ folgt. Analog findet man für $\varphi(x_1) < 0$, daß $\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi(x) = -\infty$ folgt. Es ist klar, daß derartige Funktionen $\varphi(x)$ mit Sicherheit nicht normierbar sind und deshalb ausgeschlossen werden müssen.

Wenden wir uns nunmehr dem Fall $E \geq V_{\min}$ zu. Drei verschiedene Bereiche sind zu unterscheiden: $-\infty < x < x_1$ (I), $x_1 \leq x \leq x_2$ (II), $x_2 < x < \infty$ (III). Für die quadratische Integrierbarkeit der gesuchten Funktionen $\varphi(x)$ ist ihr Verhalten für $|x| \rightarrow \infty$ entscheidend, d.h. das Verhalten in den Bereichen I und III. Wir können deshalb ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß sich die gesuchten Funktionen $\varphi(x)$ im Bereich I für $x \rightarrow -\infty$ hinreichend schnell an die x -Achse anschmiegen. Ferner können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß sie in diesem Bereich positiv sind, so daß gemäß (3.74) dort $d^2\varphi(x)/dx^2 > 0$ gilt.

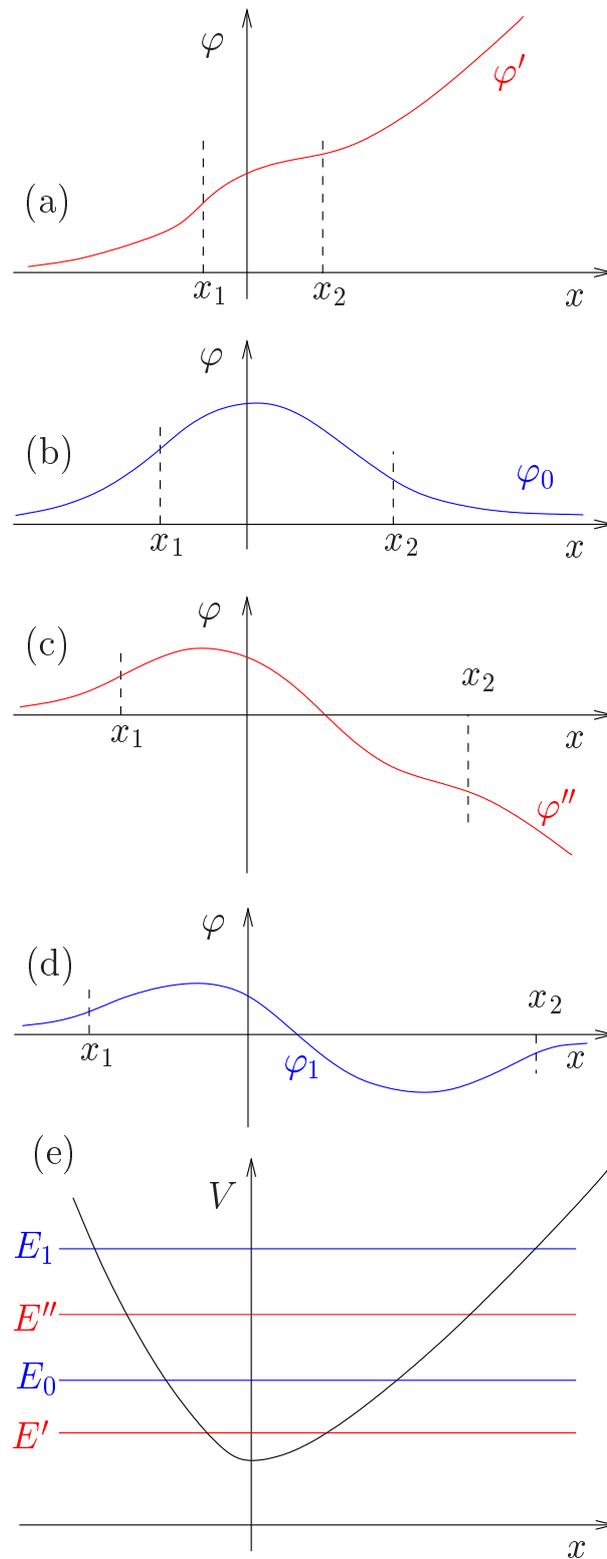


Abbildung 3.3: Energieeigenwerte und -eigenfunktionen gebundener Zustände im eindimensionalen Potential.

Beginnen wir mit einem Energiewert E' knapp oberhalb V_{\min} [(a) und (e) in Abb. 3.3]. Der Bereich II ist noch zu klein, um das bei $x = x_1$ einsetzende konkave Verhalten der Funktion $\varphi(x)$ so weit auszudehnen, daß sich die Funktion im Bereich III auf Grund des bei $x = x_2$ einsetzenden konvexen Verhaltens (wieder von oben) an die x -Achse schmiegen kann. Die Funktion divergiert im Bereich III und führt auf eine nicht normierbare Lösung $\varphi'(x)$ der Eigenwertgleichung (3.72), d.h., Energiewerte E' unmittelbar oberhalb V_{\min} sind (im Gegensatz zur klassischen Mechanik) nicht erlaubt.⁴

Mit wachsender Energie wird es dann einen Energiewert E_0 geben, für den die Ausdehnung des Bereiches II gerade ausreichend ist, damit der Krümmungsumschlag bei $x = x_2$ zu einem Anschmiegen der Funktion $\varphi(x)$ an die x -Achse führt [(b) und (e) in Abb. 3.3]. Im Ergebnis entsteht die erste normierbare Funktion $\varphi_0(x)$; E_0 ist somit der erste erlaubte Energiewert.

Wird die Energie weiter vergrößert, so entsteht im Bereich II offenbar eine Nullstelle, die ihrerseits zu einer Krümmungsänderung Anlaß gibt. Liegt der gewählte Energiewert E'' nicht weit genug oberhalb E_0 [(c) und (e) in Abb. 3.3], so ist der verbleibende Bereich II zu klein, als daß die erneute Krümmungsänderung bei $x = x_2$ zu einer sich im Bereich III (nunmehr von unten) an die x -Achse anschmiegenden Funktion Anlaß zu geben kann. Im Ergebnis entsteht eine nicht normierbare Funktion $\varphi''(x)$, und folglich entsteht oberhalb E_0 (im Gegensatz zur klassischen Mechanik) zunächst wieder ein verbotener Energiebereich.

Mit noch größer werdender Energie und somit größerer Ausdehnung des Bereiches II wird bei einem gewissen Energiewert E_1 die Nullstelle gerade so weit links in diesem Bereich liegen, daß sich wieder eine normierbare Funktion $\varphi_1(x)$ ergibt. Damit ist der zweite erlaubte Energiewert bestimmt.

Es ist klar, daß die Überlegungen beliebig fortgeführt werden können. Im Ergebnis erhält man einen diskreten Satz von erlaubten Energiewerten E_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) und die dazugehörigen Wellenfunktionen $\varphi_n(x)$. Die Überlegungen zeigen auch, daß n gerade die Anzahl der Nullstellen von $\varphi_n(x)$ im Bereich II – dem klassisch erlaubten Be-

⁴Offenbar würde die starke räumliche Lokalisierung entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation zu einer derart großen impulsmäßigen Delokalisierung (Unschärfe) führen, die eine wesentlich größere Energie als E' erfordert.

reich zwischen den Umkehrpunkten x_1 und x_2 – ist. Diese Nullstellen werden auch als **Knoten** bezeichnet, und der genannte Sachverhalt heißt auch **Knotensatz**.

Es ist bemerkenswert, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\varphi_n(x)|^2$ auch außerhalb des klassisch erlaubten Bereiches von Null verschieden ist. In der Regel ist sie in diesem Bereich jedoch sehr klein, da sie für $|x| \rightarrow \infty$ sehr schnell gegen Null strebt.

Fall B:

In unseren bisherigen Überlegungen haben wir angenommen, daß das Potential $V(x)$ für endliches $|x|$ ebenfalls endlich ist und erst in der Grenze $|x| \rightarrow \infty$ unendlich groß wird. Betrachten wir nunmehr den Fall,

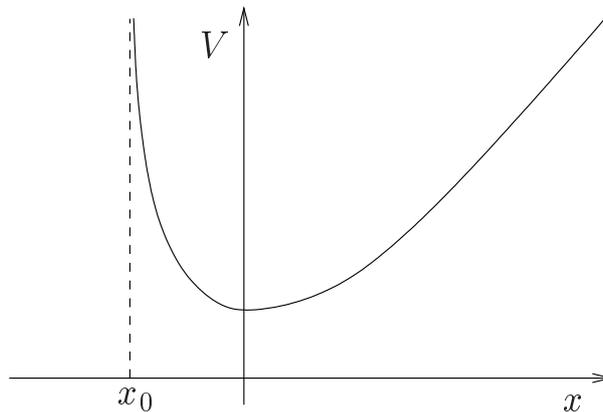


Abbildung 3.4: Eindimensionales Potential: Fall B.

daß $V(x)$ bereits für ein gewisses (endliches) x_0 unendlich groß wird. Die obigen Überlegungen bleiben alle sinngemäß richtig mit der Einschränkung, daß $\varphi(x)$ bei $x = x_0$ verschwinden muß und die Differentialgleichung (3.72) nunmehr unter dieser Randbedingung (zusammen mit der Normierungsbedingung) zu lösen ist.⁵

Fall C:

Ein anderer wichtiger Potentialtyp ist der in Abb. 3.5 gezeigte. Sein wesentliches Merkmal ist, daß V für $|x| \rightarrow \infty$ endlich bleibt,

⁵ Andernfalls würde $V(x)\varphi(x)$ bei $x = x_0$ divergieren und die Differentialgleichung (3.72) verlöre ihren Sinn.

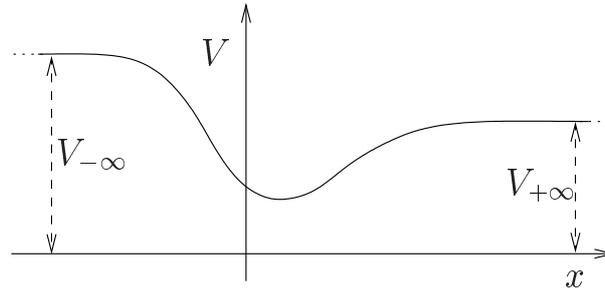


Abbildung 3.5: Eindimensionales Potential: Fall C.

$$V(x) \rightarrow \begin{cases} V_{-\infty} & \text{für } x \rightarrow -\infty, \\ V_{+\infty} & \text{für } x \rightarrow +\infty. \end{cases} \quad (3.80)$$

Aus den obigen Überlegungen ist klar, daß für den Fall, daß die Potentialdifferenz $V_{-\infty} - V_{+\infty}$ hinreichend groß ist, in dem Energiebereich zwischen V_{\min} und $V_{+\infty}$ diskrete Energieniveaus vorhanden sein können. Im Gegensatz dazu ist jeder beliebige Energiewert zwischen $V_{+\infty}$ und $V_{-\infty}$ möglich. Es sei E ein solcher Wert, d.h. $V_{+\infty} < E < V_{-\infty}$, wobei $V(x_1) = E$ gelten möge. Eine sich im Bereich $x < x_1$ für $x \rightarrow -\infty$ an die x -Achse anschmiegende Funktion nimmt nach der ersten Krümmungsänderung an der Stelle $x = x_1$ und den dann folgenden, mit Krümmungsänderungen verbundenen Nulldurchgängen im Bereich $x > x_1$ einen oszillatorischen Charakter an. Sie sind zwar nicht im üblichen Sinn quadratisch integrierbar, lassen sich aber, da sie nicht divergieren, im Sinne von δ -Funktionen normieren. Für $E > V_{-\infty}$ bleibt das Energiespektrum natürlich kontinuierlich, wobei jeder Energiewert nunmehr zweifach entartet ist – entsprechend den zwei linear unabhängigen Lösungen der Differentialgleichung (3.72).

Das Energiekontinuum kann als Grenzfall eines Quasikontinuums (mit beliebig kleinen Energieniveauabständen) aufgefaßt werden, wobei die zu den diskreten Energien des Quasikontinuums gehörenden Wellenfunktionen wieder im üblichen Sinne normierbar sind. Zu diesem Zweck hat man das Potential links und rechts zunächst durch zwei unendlich hohe Potentialwände zu begrenzen und diese dann nach links bzw. rechts ins Unendliche zu verschieben.⁶

⁶Man beachte, daß man es in der experimentellen Praxis immer nur mit endlichen räumlichen Bereichen zu tun hat.

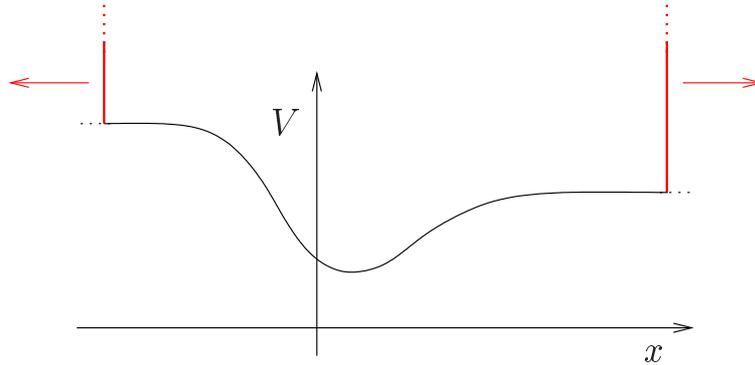


Abbildung 3.6: Potential mit Energiekontinuum als Grenzfall eines Potentials mit Quasikontinuum.

So macht beispielsweise im einfachsten Fall einer freien Bewegung die Einführung von unendlich hohen Wänden aus dieser Bewegung eine Bewegung in einem Kastenpotential

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x \leq x_1, \\ 0 & \text{für } x_1 < x < x_2 \\ \infty & \text{für } x \geq x_2, \end{cases} \quad (3.81)$$

und die zeitfreie Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E\varphi(x) \quad (x_1 < x < x_2) \quad (3.82)$$

ist unter den Randbedingungen

$$\varphi(x_1) = \varphi(x_2) = 0 \quad (3.83)$$

zu lösen. Die allgemeine Lösung von (3.82) lautet bekanntlich

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = a \sin(kx + b) \quad (3.84)$$

mit

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \rightsquigarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.85)$$

[vgl. (3.63)]. Wegen $\varphi(x_1) = 0$ muß $b = -kx_1$ sein, so daß aus (3.84)

$$\varphi(x) = a \sin[k(x - x_1)] \quad (3.86)$$

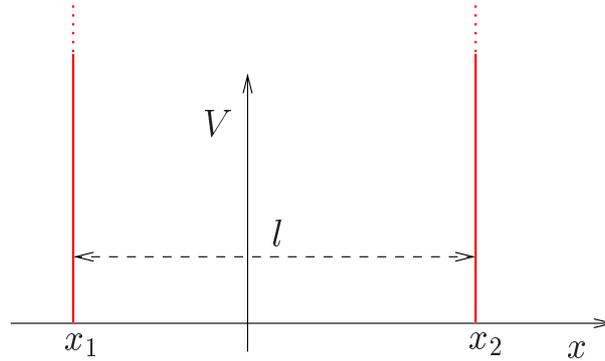


Abbildung 3.7: Eindimensionaler unendlich hoher Kasten.

wird. Die Forderung $\varphi(x_2) = 0$ impliziert dann

$$k(x_2 - x_1) = kl = n\pi \quad \rightsquigarrow \quad k \rightarrow k_n = n \frac{\pi}{l} \quad (3.87)$$

und somit die diskreten Energien

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad (3.88)$$

($n = 1, 2, \dots$).⁷ Man überzeugt sich unschwer davon, daß für $a = \sqrt{2/l}$ die Eigenfunktionen

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin[k_n(x - x_1)] \quad (3.89)$$

auf eins normiert sind. Wir sehen, daß auf Grund der (unendlich hohen) Potentialwände der (im vorliegenden Fall eindimensionale) Wellenzahlvektor k nur bestimmte diskrete Werte k_n annehmen kann, deren Abstand

$$\Delta k = k_{n+1} - k_n = \frac{\pi}{l} \quad (3.90)$$

mit wachsendem Abstand l der Wände beliebig klein wird,

$$l \rightarrow \infty \quad \rightsquigarrow \quad \Delta k \rightarrow 0. \quad (3.91)$$

⁷Im Sinne des Knotensatzes kann natürlich $n \rightarrow n+1$ gesetzt werden, so daß nunmehr $n = 0, 1, 2, \dots$ gilt.

Dementsprechend wird der Abstand benachbarter Energiewerte

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{n+1}^2 - k_n^2) \simeq \frac{\hbar^2 k_n}{m} \Delta k \quad (3.92)$$

mit wachsendem l ebenfalls beliebig klein, so daß sich für $l \rightarrow \infty$ ein kontinuierliches Spektrum ergibt. Mit wachsendem l wird die Wahrscheinlichkeit

$$W = \int_{\Delta x} dx |\varphi_n(x)|^2, \quad (3.93)$$

das Teilchen in einem x -Bereich mit einer (endlichen) Breite Δx anzutreffen, beliebig klein im Vergleich zu der Wahrscheinlichkeit, es in dem restlichen (großen) x -Bereich anzutreffen.

Fall D:

Falls die Bewegung in einem Potential erfolgt, das sich an einer gewissen Stelle $x = x_0$ nahezu sprunghaft ändert, ist es üblich, das Modell eines Potentials mit Sprungstelle zu verwenden. In diesem Fall kann

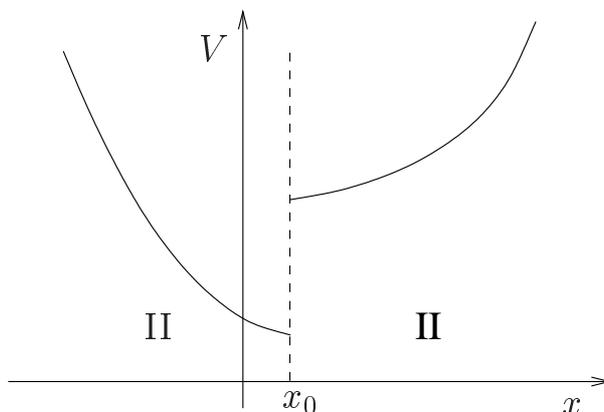


Abbildung 3.8: Stückweise stetiges Potential.

die Differentialgleichung (3.72) in den Bereichen I und II separat gelöst werden. Die Lösungen $\varphi(x) = \varphi_{\text{I}}(x)$ (im Bereich I) und $\varphi(x) = \varphi_{\text{II}}(x)$ (im Bereich II) sind dann so miteinander zu verknüpfen, daß $\varphi(x)$ und $d\varphi(x)/dx$ an der Sprungstelle stetig sind,

$$\varphi_{\text{I}}(x)|_{x=x_0} = \varphi_{\text{II}}(x)|_{x=x_0}, \quad (3.94)$$

$$\left. \frac{d\varphi_{\text{I}}(x)}{dx} \right|_{x=x_0} = \left. \frac{d\varphi_{\text{II}}(x)}{dx} \right|_{x=x_0}. \quad (3.95)$$

Es ist klar, daß sowohl die Wahrscheinlichkeitsdichte als auch die Wahrscheinlichkeitsstromdichte an der Sprungstelle stetig ist.

3.4.2 Stückweise konstante Potentiale

Wir wollen die gemachten Aussagen an einigen einfachen Beispielen mit stückweise konstanten Potentialen illustrieren.

3.4.2.1 Ein Teilchen an einer Potentialstufe

Beginnen wir mit einer Potentialstufe

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0, \\ V_0 > 0 & \text{für } x \geq 0. \end{cases} \quad (3.96)$$

Wir lösen die zeitfreie Schrödinger-Gleichung (3.72) zunächst in den

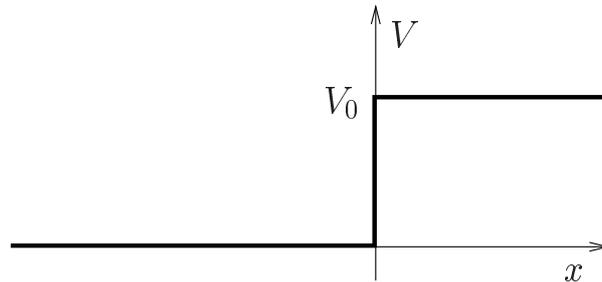


Abbildung 3.9: Eindimensionale Potentialstufe.

Bereichen $x < 0$ und $x > 0$ separat. Es ist unschwer zu sehen, daß für

$$0 < E < V_0 \quad (3.97)$$

die allgemeine Lösung

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < 0, \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (3.98)$$

lautet, wobei

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad \rightsquigarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.99)$$

und

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |V_0 - E|} = \frac{1}{l_0} \sqrt{\left|1 - \frac{E}{V_0}\right|} \quad (3.100)$$

$[l_0 = \sqrt{\hbar^2/(2mV_0)}]$ ist und A, B, C, D zunächst willkürliche Konstanten sind. Da $\varphi(x)$ für $x \rightarrow \infty$ nicht divergieren darf, muß offensichtlich

$$C = 0 \quad (3.101)$$

gesetzt werden. Aus den Übergangsbedingungen (Stetigkeit von $\varphi(x)$ und $d\varphi(x)/dx$) bei $x = 0$,

$$A + B = D, \quad (3.102)$$

$$ik(A - B) = -\kappa D, \quad (3.103)$$

folgt für die noch unbestimmten Koeffizienten A, B, D

$$\frac{B}{A} = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad (3.104)$$

und

$$\frac{D}{A} = \frac{2k}{k + i\kappa}. \quad (3.105)$$

Da alle Energien E mit $0 < E < V_0$ erlaubt sind und sich somit ein kontinuierliches Spektrum ergibt, sind die resultierenden Energieeigenfunktionen⁸ nicht auf eins, sondern auf die δ -Funktion normierbar.

Im Bereich $x < 0$ setzt sich $\varphi(k, x)$ aus einer einlaufenden Welle Ae^{ikx} und einer auslaufenden (reflektierten) Welle Be^{-ikx} zusammen. Es ist leicht nachzurechnen, daß die Wahrscheinlichkeitsstromdichte [Gleichung (3.46)] für ein Teilchen in einem stationären Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi(k, x)e^{-iEt/\hbar}$

$$\begin{aligned} j(x) &= \frac{\hbar}{2im} \left[\varphi^*(k, x) \frac{d\varphi(k, x)}{dx} - \varphi(k, x) \frac{d\varphi^*(k, x)}{dx} \right] \\ &= j_{\text{ein}}(x) + j_{\text{refl}}(x) \quad (x < 0) \end{aligned} \quad (3.106)$$

⁸Man beachte, daß für eine endliche Potentialstufe das Teilchen auch in dem klassisch nicht erlaubten Bereich $x > 0$ mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Im Grenzfall einer unendlich hohen Potentialstufe $V_0 \rightarrow \infty$ und somit $\kappa \rightarrow \infty$ folgt aus (3.104) und (3.105) $B/A \rightarrow -1$ und $D/A \rightarrow 0$, und der Bereich $x > 0$ ist dem Teilchen nicht mehr zugänglich.

lautet, wobei

$$j_{\text{ein}}(x) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \quad (3.107)$$

und

$$j_{\text{refl}}(x) = \frac{\hbar k}{m} |B|^2 \quad (3.108)$$

als die Wahrscheinlichkeitsstromdichten für ein einlaufendes und ein reflektiertes Teilchen angesehen werden können. Offensichtlich ist im vorliegenden Fall

$$R \equiv \frac{|j_{\text{refl}}(x)|}{|j_{\text{ein}}(x)|} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1, \quad (3.109)$$

wobei R als **Reflexionskoeffizient** bezeichnet wird. Da die mit der im Bereich $x > 0$ gültigen Wellenfunktion $De^{-\kappa x}$ verknüpfte Wahrscheinlichkeitsstromdichte $j_{\text{trans}}(x)$ für ein in die Potentialstufe eindringendes (transmittiertes) Teilchen offensichtlich verschwindet,

$$j(x) = j_{\text{trans}}(x) = 0 \quad (x > 0), \quad (3.110)$$

verschwindet erwartungsgemäß der **Transmissionskoeffizient** T ,

$$T \equiv \frac{|j_{\text{trans}}(x)|}{|j_{\text{ein}}(x)|} = 0 \quad (0 < x < \infty), \quad (3.111)$$

denn T und R müssen (in Übereinstimmung mit der Kontinuitätsgleichung) der Bedingung

$$R + T = 1 \quad (3.112)$$

genügen.

Betrachten wir nunmehr den Fall

$$V_0 < E, \quad (3.113)$$

für den [bei Gültigkeit von (3.99) und (3.100)] aus (3.98)

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < 0, \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (3.114)$$

wird. Das Energiespektrum bleibt kontinuierlich, wobei für jeden Energiewert nunmehr zwei linear unabhängige Lösungen existieren (z. B. die

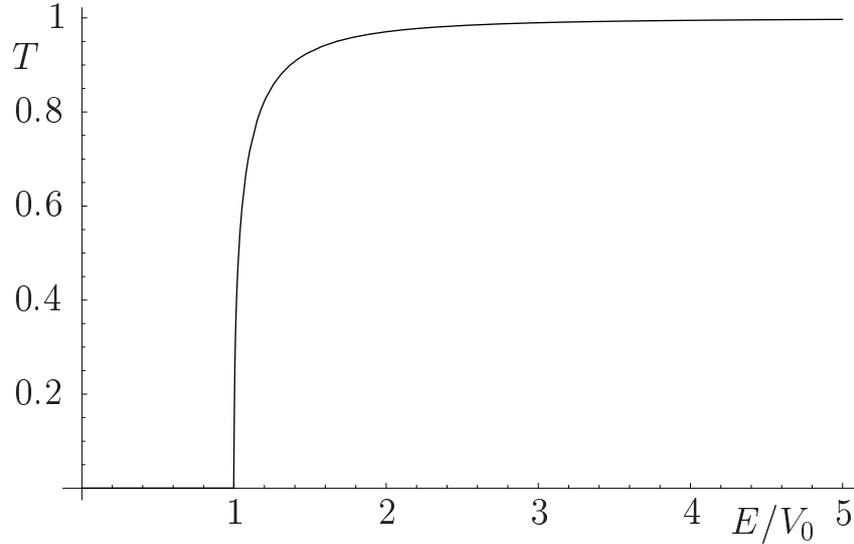


Abbildung 3.10: Transmission an der Potentialstufe in Abb. 3.9.

eine für $D = 0$ und die andere für $A = 0$) und somit eine zweifache Entartung auftritt. Nehmen wir beispielsweise die Lösungen, die jeweils einer einlaufenden Welle Ae^{ikx} von links, einer reflektierten Welle Be^{-ikx} und einer nach rechts auslaufenden (transmittierten) Welle Ce^{ikx} entsprechen [$D = 0$ in (3.114)]. Anstelle von (3.104) und (3.105) erhalten wir nunmehr

$$\frac{B}{A} = \frac{k - \kappa}{k + \kappa} \quad (3.115)$$

und

$$\frac{C}{A} = \frac{2k}{k + \kappa}. \quad (3.116)$$

Die entsprechenden Stromdichten lauten

$$j_{\text{ein}}(x) = \frac{\hbar k}{m} |A|^2, \quad (3.117)$$

$$j_{\text{refl}}(x) = \frac{\hbar k}{m} |B|^2 = \frac{\hbar k}{m} |A|^2 \left(\frac{k - \kappa}{k + \kappa} \right)^2, \quad (3.118)$$

$$j_{\text{trans}}(x) = \frac{\hbar \kappa}{m} |C|^2 = \frac{\hbar \kappa}{m} |A|^2 \left(\frac{2k}{k + \kappa} \right)^2, \quad (3.119)$$

woraus sich für den Reflexionskoeffizienten

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k - \kappa}{k + \kappa} \right)^2 \quad (3.120)$$

und für den Transmissionskoeffizienten

$$T = \frac{\kappa |C|^2}{k |A|^2} = \frac{\kappa}{k} \left(\frac{2k}{k + \kappa} \right)^2, \quad (3.121)$$

ergibt und natürlich (3.112) gilt.⁹

3.4.2.2 Ein Teilchen an einem Potentialwall (Tunneleffekt)

Wie wir gesehen haben, kann ein auf eine Potentialstufe auftreffendes quantenmechanisches Teilchen, dessen Energie unterhalb der Stufenenergie liegt, diese Barriere überwinden und bis zu einer gewissen (kleinen) Tiefe in die Potentialstufe eindringen. Im Falle einer Potentialbarriere endlicher Ausdehnung kann deshalb erwartet werden, daß ein quantenmechanisches Teilchen diese (für ein klassisches Teilchen unüberwindbare) Barriere durchqueren kann. Betrachten wir der Ein-

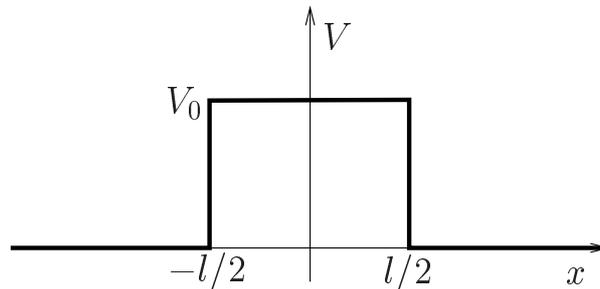


Abbildung 3.11: Eindimensionaler Potentialwall.

fachheit wegen einen rechteckigen Potentialwall

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| > l/2, \\ V_0 > 0 & \text{für } |x| \leq l/2. \end{cases} \quad (3.122)$$

Für

$$0 < E < V_0 \quad (3.123)$$

⁹Es ist ein spezifisches Resultat der Quantentheorie, daß ein Teilchen mit einer Energie $E > V_0$ mit einer von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit reflektiert werden kann. Bekanntlich ist dies klassisch nicht möglich.

lautet die allgemeine Lösung der zeitfreien Schrödinger-Gleichung (3.72) [anstelle von (3.122)] nunmehr

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < -l/2, \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & \text{für } -l/2 < x < l/2, \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{für } x > l/2, \end{cases} \quad (3.124)$$

wobei für k und κ wieder die Gleichungen (3.99) und (3.100) gelten und A, B, C, D, F, G zunächst willkürliche Konstanten sind. Betrachten wir wieder den Fall von links einlaufenden Wellen und setzen dementsprechend $G = 0$.¹⁰ Bis auf A sind dann die restlichen vier Konstanten B, C, D, F durch die vier Übergangsbedingungen bei $x = \pm l/2$ festgelegt. Eine einfache aber etwas längliche Rechnung liefert das lineare, inhomogene Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} e^{ikl/2} & -e^{-\kappa l/2} & -e^{\kappa l/2} & 0 \\ 0 & e^{\kappa l/2} & e^{-\kappa l/2} & -e^{ikl/2} \\ -ike^{ikl/2} & -\kappa e^{-\kappa l/2} & \kappa e^{\kappa l/2} & 0 \\ 0 & \kappa e^{\kappa l/2} & -\kappa e^{-\kappa l/2} & -ike^{ikl/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \\ D \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -e^{-ikl/2}A \\ 0 \\ -ike^{-ikl/2}A \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.125)$$

dessen Lösung auf

$$\frac{B}{A} = \frac{-\frac{1}{2}i(k/\kappa - \kappa/k) \sinh(\kappa l) e^{-ikl}}{\cosh(\kappa l) - \frac{1}{2}i(k/\kappa - \kappa/k) \sinh(\kappa l)}, \quad (3.126)$$

und

$$\frac{F}{A} = \frac{e^{-ikl}}{\cosh(\kappa l) - \frac{1}{2}i(k/\kappa - \kappa/k) \sinh(\kappa l)}, \quad (3.127)$$

führt. Somit gilt:¹¹

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \alpha^2} \quad (3.128)$$

¹⁰ $A = 0$ entspricht dann wieder dem Fall von rechts einlaufenden Wellen. Offensichtlich sind die Energien zweifach entartet.

¹¹ Die zugrunde liegenden Stromdichten $j_{\text{ein}}(x)$ und $j_{\text{ref}}(x)$ beziehen sich auf die einlaufende Welle Ae^{ikx} und die reflektierte Welle Be^{-ikx} im Bereich $x < -l/2$, während sich die Stromdichte $j_{\text{trans}}(x)$ auf die auslaufende Welle Fe^{ikx} im Bereich $x > l/2$ bezieht.

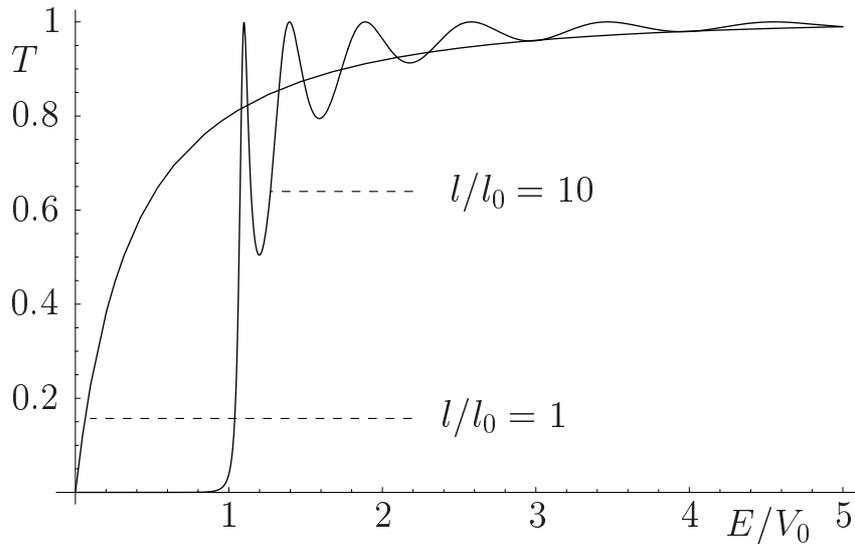


Abbildung 3.12: Transmission am Potentialwall in Abb. 3.11.

$$R = 1 - T = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad (3.129)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right) \sinh(\kappa l) \quad (3.130)$$

Das Resultat zeigt, daß ein (von links) auf den Potentialwall einfallendes Teilchen nicht nur reflektiert werden kann, sondern es wird auch immer mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den Wall durchtunneln, auch wenn seine Energie niedriger ist als die Wallhöhe (klassisch müßte in diesem Fall $R = 1$ und $T = 0$ gelten). Obwohl in realen Systemen die Potentialverhältnisse wesentlich komplizierter sind als hier angenommen, macht das einfache Modell zum Tunneleffekt bereits eine Reihe physikalischer Effekte prinzipiell verständlich, wie das Phänomen der Radioaktivität, wenn sich z.B. Kerne höherer Ordnungszahl durch Emission von Alpha-Teilchen in andere umwandeln. Die Alpha-Teilchen befinden sich anschaulich im Potential des jeweiligen Kerns, können aber durch dieses hindurchtunneln und sich dann außerhalb des Kerns wegen der Coulomb-Abstoßung von diesem entfernen.

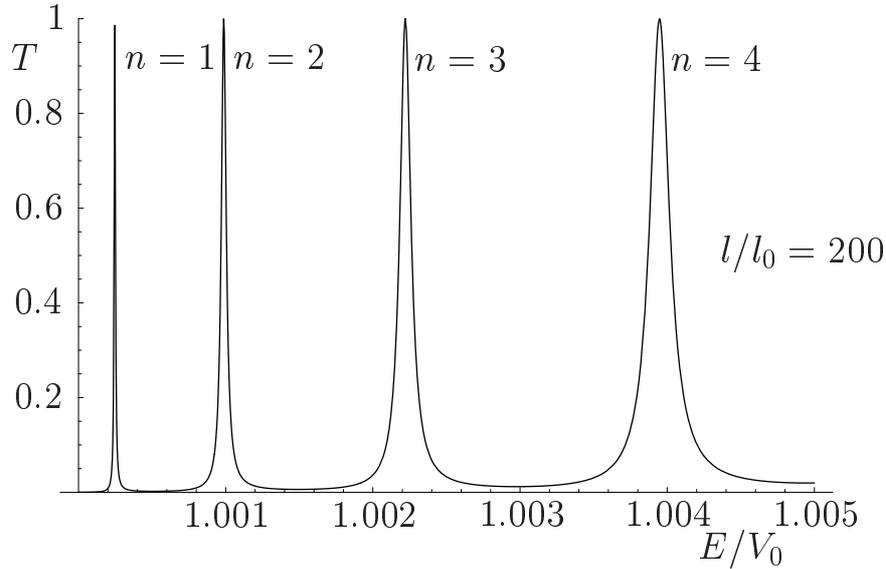


Abbildung 3.13: Transmission am Potentialwall in Abb. 3.11.

Für $E > V_0$ gehen die Exponentialfunktionen $e^{\pm\kappa x}$ in (3.124) offensichtlich in $e^{\pm i\kappa x}$ über, so daß die weiteren Rechnungen mit der Ersetzung $\kappa \rightarrow i\kappa$ durchzuführen sind. Die Energien bleiben zweifach entartet und die Gleichung (3.127) nimmt [nach Ersetzung von κ durch $i\kappa$ in (3.130)] die Gestalt

$$\frac{F}{A} = \frac{e^{-ikl}}{\cos(\kappa l) - \frac{1}{2}i(k/\kappa + \kappa/k)\sin(\kappa l)} \quad (3.131)$$

an. Dementsprechend bleiben die Gleichungen (3.128) und (3.129) weiterhin gültig, wobei jedoch jetzt

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k} \right) \sin(\kappa l) \quad (3.132)$$

ist. Aus (3.128) zusammen mit (3.132) ist ersichtlich, daß für

$$\kappa l = n\pi \quad \rightsquigarrow \quad \kappa = \kappa_n = n \frac{\pi}{l} \quad (3.133)$$

(n - natürliche Zahl)

$$T = 1 \quad \longleftrightarrow \quad R = 0 \quad (3.134)$$

ist und somit das Teilchen (bis auf einen Phasenfaktor) den Potentialtopf ungehindert passiert (siehe dazu auch die Anmerkungen auf Seite 94). Die Teilchenenergien (Resonanzenergien), für die dies möglich ist, ergeben sich aus (3.100) zusammen mit (3.133) als¹²

$$E = \mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} + V_0 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} + V_0. \quad (3.135)$$

3.4.2.3 Ein Teilchen in einem Potentialtopf

Wir betrachten ein Teilchen in einem Kraftfeld mit der potentiellen Energie

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| > l/2, \\ -V_0 < 0 & \text{für } |x| < l/2. \end{cases} \quad (3.136)$$

Für

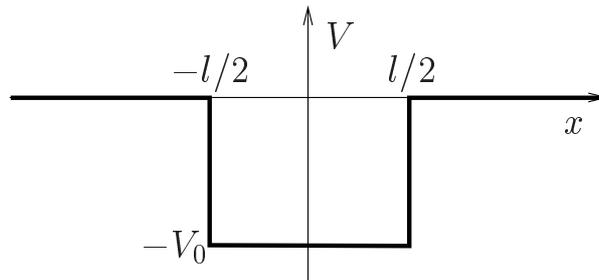


Abbildung 3.14: Eindimensionaler Potentialtopf.

$$-V_0 < E < 0 \quad (3.137)$$

lautet die allgemeine Lösung der zeitfreien Schrödinger-Gleichung (3.72)

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} + Be^{-kx} & \text{für } x < -l/2, \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} & \text{für } -l/2 < x < l/2, \\ Fe^{kx} + Ge^{-kx} & \text{für } x > l/2, \end{cases} \quad (3.138)$$

wobei

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E|}, \quad (3.139)$$

¹²Beachte, daß die Energien $V_0 + \mathcal{E}_n$ gerade die Energieeigenwerte (3.88) eines Teilchens in einem Kasten mit unendlich hohen Wänden sind.

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} = \frac{1}{l_0} \sqrt{1 + \frac{E}{V_0}} \quad (3.140)$$

gilt. Offensichtlich muß

$$B = F = 0 \quad (3.141)$$

gesetzt werden, damit $\varphi(x)$ für $|x| \rightarrow \infty$ nicht divergiert. Die Übergangsbedingungen bei $|x| = l/2$ liefern dann das homogene, lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} e^{-kl/2} & -e^{-i\kappa l/2} & -e^{i\kappa l/2} & 0 \\ 0 & e^{i\kappa l/2} & e^{-i\kappa l/2} & -e^{-kl/2} \\ ke^{-kl/2} & -i\kappa e^{-i\kappa l/2} & i\kappa e^{i\kappa l/2} & 0 \\ 0 & i\kappa e^{i\kappa l/2} & -i\kappa e^{-i\kappa l/2} & ke^{-kl/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ C \\ D \\ G \end{pmatrix} = 0, \quad (3.142)$$

zur Bestimmung der restlichen Konstanten A, C, D, G , das nur dann eine nichttriviale Lösung besitzt, wenn die Koeffizientendeterminante

$$\det = 2ie^{kl} [k^2 - \kappa^2 + 2k\kappa \cot(\kappa l)] \quad (3.143)$$

verschwindet, d.h., wenn die Gleichung

$$k^2 - \kappa^2 + 2k\kappa \cot(\kappa l) = 0 \quad (3.144)$$

erfüllt ist, die für

$$k = \kappa \tan(\kappa l/2) \quad (3.145)$$

auf

$$D = C = \frac{e^{-kl/2}}{2 \cos(\kappa l/2)} A, \quad G = A \quad (3.146)$$

$[\varphi(x) = \varphi(-x)]$ und für

$$k = -\kappa \cot(\kappa l/2) \quad (3.147)$$

auf

$$D = -C = \frac{e^{-kl/2}}{2i \sin(\kappa l/2)} A, \quad G = -A \quad (3.148)$$

$[\varphi(x) = -\varphi(-x)]$ führt.

Was noch bleibt, ist die Auswertung der Gleichungen (3.145) und (3.147) hinsichtlich der erlaubten Energiewerte. Führen wir die dimensionslosen Größen

$$\epsilon = \frac{|E|}{V_0}, \quad (3.149)$$

$$\lambda = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} V_0}, \quad (3.150)$$

$$\xi = \kappa l/2 = \lambda \sqrt{1 - \epsilon}, \quad (3.151)$$

$$\eta = kl/2 = \lambda \sqrt{\epsilon} \quad (3.152)$$

ein, dann lesen sich die Gleichungen (3.145) und (3.147) als

$$\eta = \xi \tan \xi \quad (3.153)$$

und

$$\eta = -\xi \cot \xi, \quad (3.154)$$

wobei jeweils

$$\xi^2 + \eta^2 = \lambda^2 \quad (3.155)$$

gilt. Mit Hilfe der Gleichung (3.155) kann in (3.153) [bzw. (3.154)] η oder ξ eliminiert werden, so daß die ϵ -Abhängigkeit nur noch über ξ oder η in die transzendente Bestimmungsgleichung für ϵ (und somit E) eingeht.

Am einfachsten läßt sich das Problem numerisch-graphisch lösen. Dazu stellen wir in einem ξ - η -Koordinatensystem für gegebenes λ (d.h. gegebenes Potential) die Funktionen (3.153) (in Abb. 3.15 rot), (3.154) (in Abb. 3.15 blau) und (3.155) (in Abb. 3.15 grün) dar, wobei nur positive Werte von ξ und η von Interesse sind. Die Schnittpunkte des

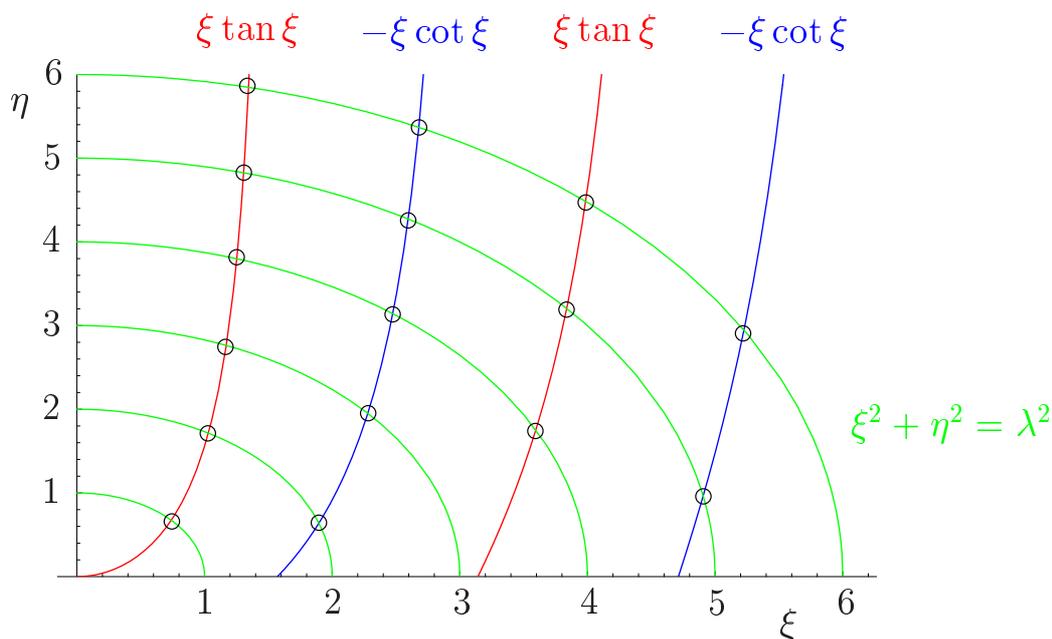


Abbildung 3.15: Graphische Auswertung der Gleichungen (3.153) – (3.155).

jeweiligen Viertelkreises mit den Funktionen (3.153) und (3.154) legen dann gemäß (3.151) oder (3.152) [zusammen mit (3.149)] die erlaubten (diskreten) Energiewerte $E = E_n$ fest. Wie aus Abb. 3.15 zu ersehen ist, existiert mindestens ein erlaubter Energiewert, insgesamt jedoch nur eine endliche Anzahl. Beginnend mit einer symmetrischen Wellenfunktion für den tiefsten Energiewert E_0 wechseln sich mit wachsender Energie symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen in regelmäßiger Folge ab. Die Zahl der diskreten Energieeigenwerte wird durch den Potentialparameter λ bestimmt und ergibt sich zu $[2\lambda/\pi]_+$, wobei $[2\lambda/\pi]_+$ die nächste auf $2\lambda/\pi$ folgende natürliche Zahl ist. Je größer also λ ist, d.h. je breiter und je tiefer der Potentialtopf ist, um so größer ist die Anzahl der diskreten Energieeigenwerte.¹³

Für

$$E > 0 \quad (3.156)$$

¹³Wird der Potentialtopf immer schmaler, jedoch gleichzeitig immer höher, so daß $a = lV_0$ konstant bleibt, gelangen wir in der Grenze $l \rightarrow 0$ zu einem δ -Potential $V(x) = -a\delta(x)$. Wegen $\lambda = \sqrt{l} \sqrt{ma}/(2\hbar^2)$ kann es für $l \rightarrow 0$ nur einen gebundenen Zustand geben. Aus (3.151) – (3.153) folgt $\sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 - \epsilon} \tan(\lambda\sqrt{1 - \epsilon})$, so daß für hinreichend kleines l mittels Entwicklung $\sqrt{\epsilon} \approx \sqrt{1 - \epsilon} \lambda \sqrt{1 - \epsilon}$ schreiben können, d.h. $\sqrt{\epsilon} \approx \lambda$ und somit $\epsilon \approx \lambda^2 = lma/(2\hbar^2)$. Damit erhalten wir aus (3.149) für $l \rightarrow 0$ den gesuchten Energiewert als $E = -|E| = -ma^2/(2\hbar^2)$ bzw. $E = -\hbar^2 k^2/(2m)$ mit $k = ma/\hbar^2$.

erhalten wir anstelle von (3.138)

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < -l/2, \\ Ce^{i\kappa x} + De^{-i\kappa x} & \text{für } -l/2 < x < l/2, \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx} & \text{für } x > l/2. \end{cases} \quad (3.157)$$

Dies ist jedoch genau die Gleichung (3.124), wenn dort κ durch $i\kappa$ und V_0 in (3.100) durch $-V_0$ ersetzt wird. Dementsprechend folgt für den Transmissionskoeffizienten T das Ergebnis (3.128) und für den Reflexionskoeffizienten R das Ergebnis (3.129) mit α aus (3.132) [und κ aus (3.140)]. Insbesondere erreicht die Transmission maximal wieder den (klassischen) Wert $T=1$ wenn $\kappa l = n\pi$ (n - natürliche Zahl) ist. Die entsprechenden Energien ergeben sich gemäß (3.135) (mit der Ersetzung $V_0 \rightarrow -V_0$) als

$$E = \mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} - V_0 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} - V_0, \quad (3.158)$$

wobei im Gegensatz zu (3.135) n hinreichend groß sein muß:

$$E > 0 \quad \rightsquigarrow \quad n > \sqrt{\frac{8ml^2 V_0}{\hbar^2}}. \quad (3.159)$$

Anmerkungen

- Gemäß (3.131) ergibt sich für $E > 0$ die komplexe Amplitude der transmittierten Welle als

$$\mathcal{T} = \frac{F}{A} = \frac{e^{-ikl}}{\cos(\kappa l) - \frac{1}{2}i(k/\kappa + \kappa/k) \sin(\kappa l)}, \quad (3.160)$$

wobei gemäß (3.139) und (3.140)

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}, \quad (3.161)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E)} \quad (3.162)$$

gilt. Fassen wir \mathcal{T} als Funktion von E in der komplexen \mathcal{T} - E -Ebene auf, so besitzt diese Funktion eine Reihe interessanter Eigenschaften. Die Pole dieser Funktion ergeben sich durch Nullsetzen des Nenners,

$$\cos(\kappa l) = \frac{1}{2}i \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right) \sin(\kappa l) \quad (3.163)$$

bzw.

$$\cot(\kappa l/2) - \tan(\kappa l/2) = \frac{i\kappa}{k} + \frac{ik}{\kappa}. \quad (3.164)$$

Diese Gleichung ist entweder für

$$\tan(\kappa l/2) = -\frac{ik}{\kappa} \quad (3.165)$$

oder

$$\cot(\kappa l/2) = \frac{ik}{\kappa} \quad (3.166)$$

erfüllt. Betrachten wir zunächst reelles E . Ist $E > 0$, dann sind k und κ reell, und es gibt keine Lösungen von (3.163) und (3.164). Ist $E < -V_0$, dann sind k und κ rein imaginär, und es gibt ebenfalls keine Lösungen von (3.163) und (3.164). Anders sieht es in dem Bereich $-V_0 < E < 0$ aus, in dem k imaginär und κ reell ist. Mit $E = |E|e^{i\phi}$ und $\sqrt{E} = \sqrt{|E|}e^{i\phi/2}$ ergibt sich aus (3.161) für $\phi = \pi$, d.h. $E < 0$,

$$k \rightarrow ik, \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E|} \quad (3.167)$$

und somit gehen die Gleichungen (3.161) und (3.162) exakt in die Gleichungen (3.145) und (3.147) zur Bestimmung der Energieeigenwerte der gebundenen Zustände über. Die Funktion $\mathcal{T}(E)$ hat also an den Stellen der Energien E_n der gebundenen Zustände Pole.

- Betrachten wir

$$\mathcal{T}(E) = \frac{e^{-ikl}}{\cos(\kappa l)} \frac{1}{1 - \frac{1}{2}i(k/\kappa + \kappa/k) \tan(\kappa l)} \quad (3.168)$$

in der Nähe einer Resonanzenergie \mathcal{E}_n , wenn $\kappa l = n\pi$ ist und somit

$$\cos(\kappa l)|_{\mathcal{E}_n} = (-1)^n \quad (3.169)$$

und

$$\tan(\kappa l)|_{\mathcal{E}_n} = 0 \quad (3.170)$$

gilt. Wir verwenden die Taylor-Entwicklung

$$\frac{1}{2} \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right) \tan(\kappa l) = \frac{2}{\gamma_n} (E - \mathcal{E}_n) + \dots \quad (3.171)$$

und sehen, daß $\mathcal{T}(E)e^{ikl}$ in der Nähe von \mathcal{E}_n die Gestalt

$$\mathcal{T}(E)e^{ikl} = (-1)^n \frac{i\gamma_n/2}{E - \mathcal{E}_n + i\gamma_n/2} \quad (3.172)$$

annimmt, wobei

$$\frac{2}{\gamma_n} = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\kappa}{k} \right) \frac{d\kappa l}{dE} \Big|_{E=\mathcal{E}_n} \quad (3.173)$$

gilt. Die Funktion $\mathcal{R}(E)$ besitzt also Pole bei den komplexen Energiewerten¹⁴

$$E = \mathcal{E}_n - i\gamma_n/2. \quad (3.174)$$

Da die Funktion \sqrt{E} (gemäß unserer Festlegung) längs der positiven reellen Achse einen Verzweigungsschnitt besitzt, besitzt die Funktion $\mathcal{T}(E)$ als Funktion von \sqrt{E} ebenfalls diesen Verzweigungsschnitt. Die Pole (3.174) gehören folglich zur analytischen Fortsetzung von $\mathcal{T}(E)$ in das zweite Riemannsche Blatt. Mit (3.139) und (3.140) wird aus (3.173)

$$\frac{2}{\gamma_n} = \frac{l}{4} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{2\mathcal{E}_n + V_0}{\sqrt{\mathcal{E}_n(\mathcal{E}_n + V_0)}}. \quad (3.175)$$

Speziell für

$$\mathcal{E}_n \ll V_0 \quad (3.176)$$

¹⁴Eine genauere Bestimmung dieser Pole zeigt, daß der Realteil etwas kleiner als \mathcal{E}_n ist.

(tiefer Potentialtopf) ergibt sich

$$\frac{2}{\gamma_n} \approx \frac{l}{4} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}_n}} \rightsquigarrow \gamma_n = 8 \frac{l_0}{l} \sqrt{V_0 \mathcal{E}_n}, \quad (3.177)$$

d.h., für Resonanzenergien knapp oberhalb des Potentialtopfs (und hinreichend großes l) kann γ_n sehr klein werden.

- Die Ausgangsgleichung (3.160) gilt auch für einen Potentialwall ($E > V_0$), wenn [in (3.140)] V_0 durch $-V_0$ ersetzt wird. In diesem Fall besitzt $\mathcal{T}(E)$ für reelles E offensichtlich keine Pole, sondern nur für die komplexen Energiewerte gemäß (3.174) mit \mathcal{E}_n aus (3.135) und

$$\frac{2}{\gamma_n} = \frac{l}{4} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{2\mathcal{E}_n - V_0}{\sqrt{\mathcal{E}_n(\mathcal{E}_n - V_0)}}. \quad (3.178)$$

[Gleichung (3.175) mit $V_0 \rightarrow -V_0$]. Speziell für

$$\mathcal{E}_n - V_0 \ll V_0 \quad (3.179)$$

(hoher Potentialwall) erhalten wir

$$\frac{2}{\gamma_n} \approx \frac{l}{4} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{\sqrt{V_0}}{\mathcal{E}_n - V_0} \rightsquigarrow \gamma_n \approx 8 \frac{l_0}{l} (\mathcal{E}_n - V_0), \quad (3.180)$$

so daß knapp oberhalb des Potentialwalls γ_n sehr klein werden kann (siehe die Abbildung auf Seite 89).

- Das Transmissionskoeffizient in der Nähe der \mathcal{E}_n lautet

$$T = |\mathcal{T}(E)|^2 = \frac{(\gamma_n/2)^2}{(E - \mathcal{E}_n)^2 + (\gamma_n/2)^2}. \quad (3.181)$$

Die Funktion (3.181) stellt eine **Lorentz-Kurve** dar. Die Breite der Resonanzstelle wird durch γ_n bestimmt. Für hinreichend kleines γ_n approximiert die Lorentz-Kurve im Bereich der Resonanz das exakte Verhalten sehr genau (siehe Abb. 3.16, die das Resonanzverhalten am Potentialwall für $n = 3$ zeigt; schwarze Kurve - exaktes Resultat aus Abb. 3.13, rote Kurve - Lorentz-Kurve).

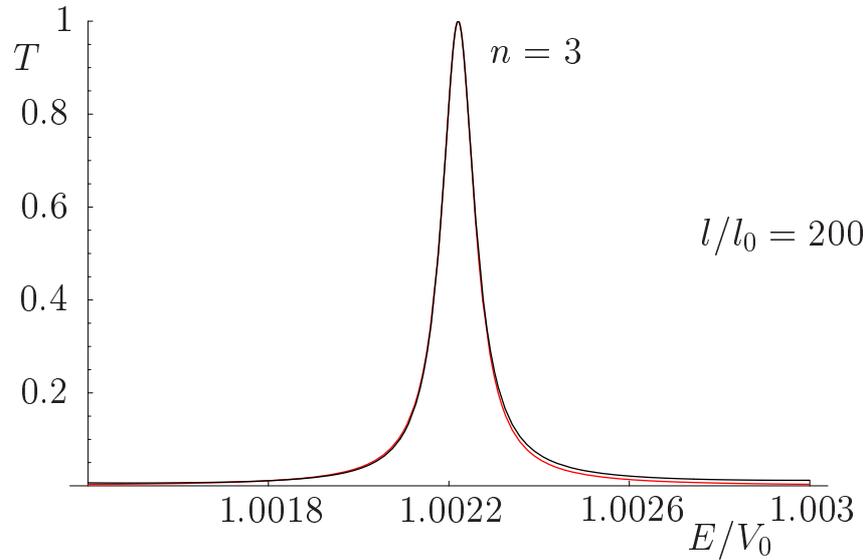


Abbildung 3.16: Transmission am Potentialwall in Abb. 3.14 (exakte Kurve schwarz, Lorentz-Kurve rot).

Derartige Resonanzen treten auch in realen Streuproblemen auf und spielen eine große Rolle. Sie deuten auf die Bildung einer Art gebundener Zustände hin, die jedoch nicht stabil sind, sondern im Mittel nach einer endlichen Zeit $\sim \gamma_n^{-1}$ – der **Lebensdauer** – wieder zerfallen. Stellt man $\mathcal{T}(E)$ in der Form

$$\mathcal{T}(E) = |\mathcal{T}(E)| e^{i\delta(E) - i\kappa l} \quad (3.182)$$

dar, so folgt aus (3.168), daß

$$\tan[\delta(E)] = \frac{\text{Im}[\mathcal{T}(E)e^{i\kappa l}]}{\text{Re}[\mathcal{T}(E)e^{i\kappa l}]} = \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \right) \tan(\kappa l) \quad (3.183)$$

ist. Mit (3.171) ergibt sich in Resonanznähe

$$\tan[\delta(E)] = \frac{2}{\gamma_n} (E - \mathcal{E}_n), \quad (3.184)$$

d.h. der für Resonanzphänomene typische Verlauf.

3.4.3 Linearer harmonischer Oszillator

Harmonische Oszillatoren spielen in der Physik bekanntlich eine große Rolle. Das Potential

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (3.185)$$

($\omega^2 = k/m$) ist vom gleichen Typ wie das Potential in der Abbildung auf Seite 73. Wir erwarten folglich ein diskretes Energiespektrum. Mit (3.185) nimmt die zeitfreie Schrödinger-Gleichung (3.70) [bzw. (3.72)] die Gestalt

$$\boxed{\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right) \varphi(x) = 0} \quad (3.186)$$

an, und es besteht die Aufgabe, quadratisch integrierbare Lösungen zu finden, die gemäß

$$\int dx |\varphi(x)|^2 = 1 \quad (3.187)$$

normiert werden können.

Wir versuchen zunächst, die Differentialgleichung (3.186) mittels einer Variablensubstitution

$$\xi = x/x_0 \quad (3.188)$$

etwas zu vereinfachen. In der neuen Variablen lautet die Differentialgleichung

$$\frac{1}{x_0^2} \frac{d^2\varphi}{d\xi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{m\omega^2}{2} x_0^2 \xi^2 \right] \varphi = 0 \quad (3.189)$$

bzw.

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} \frac{m\omega^2}{2} x_0^4}_{= 1 \text{ setzen!}} \left[\frac{2E}{m\omega^2 x_0^2} - \xi^2 \right] \varphi = 0, \quad (3.190)$$

so daß mit

$$\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2} x_0^4 = 1 \quad \rightsquigarrow \quad x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \quad (3.191)$$

und der abkürzenden Bezeichnung

$$\lambda = \frac{2E}{m\omega^2 x_0^2} = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (3.192)$$

die Differentialgleichung in der Form

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\varphi = 0 \quad (3.193)$$

geschrieben werden kann.

Für die Normierbarkeit einer Funktion $\varphi(\xi)$ ist ihr asymptotisches Verhalten für

$$\xi \rightarrow \pm\infty \quad \rightsquigarrow \quad \xi^2 \rightarrow \infty \quad (3.194)$$

wesentlich. Aus der asymptotischen Form der Differentialgleichung (3.193),

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} = \xi^2\varphi, \quad (3.195)$$

folgt die asymptotische Form der Lösungen

$$\varphi(\xi) \sim e^{\pm\xi^2/2}. \quad (3.196)$$

Es ist klar, daß nur die Lösung mit der abklingenden Exponentialfunktion physikalisch relevant ist.

Dementsprechend gehen wir mit dem Ansatz

$$\varphi(\xi) = v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (3.197)$$

in die Differentialgleichung (3.193) ein. Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{d\xi} &= e^{-\xi^2/2}(-\xi)v + e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} \\ &= -\xi\varphi + e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} \end{aligned} \quad (3.198)$$

und folglich ist

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} &= -\varphi - \xi \frac{d\varphi}{d\xi} - \xi e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} + e^{-\xi^2/2} \frac{d^2v}{d\xi^2} \\
&= -e^{-\xi^2/2}v + \xi^2 e^{-\xi^2/2}v - \xi e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} - \xi e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} + e^{-\xi^2/2} \frac{d^2v}{d\xi^2} \\
&= (\xi^2 - 1)ve^{-\xi^2/2} - 2\xi e^{-\xi^2/2} \frac{dv}{d\xi} + e^{-\xi^2/2} \frac{d^2v}{d\xi^2}. \tag{3.199}
\end{aligned}$$

Wir setzen (3.199) in (3.193) ein und erhalten folgende Differentialgleichung für $v(\xi)$:

$$\frac{d^2v}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dv}{d\xi} + (\lambda - 1)v = 0. \tag{3.200}$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind natürlich bekannt. Wäre dies nicht der Fall, könnte die Differentialgleichung gemäß der allgemeinen Theorie gewöhnlicher Differentialgleichungen gelöst werden. So kann im vorliegenden Fall die Lösung in Form einer Potenzreihe angesetzt werden,

$$v(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \xi^{\nu}. \tag{3.201}$$

Mit

$$\frac{dv}{d\xi} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu c_{\nu} \xi^{\nu-1} \quad \rightsquigarrow \quad \xi \frac{dv}{d\xi} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu c_{\nu} \xi^{\nu}, \tag{3.202}$$

und

$$\frac{d^2v}{d\xi^2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu(\nu-1)c_{\nu} \xi^{\nu-2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (\nu+1)(\nu+2)c_{\nu+2} \xi^{\nu} \tag{3.203}$$

wird aus (3.200)

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \underbrace{[(\nu+1)(\nu+2)c_{\nu+2} - (2\nu - \lambda + 1)c_{\nu}]}_0 \xi^{\nu} = 0. \tag{3.204}$$

Da diese Gleichung für beliebiges ξ gelten soll, muß für jedes ν der Vorfaktor von ξ^{ν} verschwinden,

$$(\nu+1)(\nu+2)c_{\nu+2} - (2\nu - \lambda + 1)c_{\nu} = 0, \tag{3.205}$$

was auf die Rekursionsformel

$$\frac{c_{\nu+2}}{c_\nu} = \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu + 1)(\nu + 2)} \quad (3.206)$$

führt. Bei Vorgabe von c_0 bzw. c_1 lassen sich daraus in einfacher Weise sämtliche Koeffizienten c_ν der Potenzreihe (3.201) berechnen. Insbesondere entsteht von c_0 ausgehend eine gerade und von c_1 ausgehend eine ungerade Funktion in ξ .

Bis jetzt ist der Parameter λ und folglich die Energie E [siehe (3.192)] noch beliebig. Wir erwarten jedoch, daß die gefundenen Funktionen nur für ganz bestimmte Energiewerte normierbar sind und somit die gesuchten Lösungen des Problems darstellen. Um die Frage nach der Normierbarkeit zu beantworten, haben wir das Verhalten der Potenzreihe (3.201) für großes $|\xi|$ zu untersuchen, wobei die hohen Potenzen ($\nu \rightarrow \infty$) die entscheidenden sind. Aus (3.206) ist ersichtlich, daß

$$\frac{c_{\nu+2}}{c_\nu} \rightarrow \frac{2}{\nu} \quad \text{für } \nu \rightarrow \infty \quad (3.207)$$

gilt. Wie unschwer zu sehen ist, verhielte sich somit $v(\xi)$ asymptotisch wie e^{ξ^2} bzw. ξe^{ξ^2} , so daß wegen (3.197) $\varphi(\xi)$ nicht normierbar wäre. Offensichtlich wird $\varphi(\xi)$ nur dann normierbar, wenn die Potenzreihe (3.201) bei einem gewissen $\nu = n$ abbricht und folglich $v(\xi) \rightarrow v_n(\xi)$ ein Polynom n -ter Ordnung darstellt. Gemäß (3.206) ist dies aber nur für einen ganz bestimmten λ -Wert möglich, nämlich denjenigen, für den c_{n+2} verschwindet,

$$c_{n+2} = 2n - \lambda + 1 = 0, \quad (3.208)$$

d.h.

$$\lambda \rightarrow \lambda_n = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (3.209)$$

Nach (3.192) bedeutet dies jedoch, daß nur die diskreten Energiewerte

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.210)$$

($n = 0, 1, 2, \dots$) möglich sind. Bemerkenswert ist ihre äquidistante Lage mit dem Abstand $\hbar\omega$ sowie die Grundzustandsenergie (Nullpunktsenergie) $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Die Polynome $\sim v_n(\xi)$ sind unter dem Namen Hermitesche Polynome bekannt und werden üblicherweise mit dem Symbol $H_n(\xi)$ bezeichnet, so daß die gesuchten Energieeigenfunktionen in der Form (3.197)

$$\varphi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (3.211)$$

($n = 0, 1, 2, \dots$) angegeben werden können, wobei N_n ein noch zu bestimmender Normierungsfaktor ist.

Gemäß (3.200) und (3.209) lautet die definierende Differentialgleichung der Hermiteschen Polynome

$$\frac{d^2 H_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} + 2n H_n(\xi) = 0. \quad (3.212)$$

Wie wir gleich zeigen werden, gilt [wenn über die noch unbestimmten Koeffizienten c_0 und c_1 (in Abhängigkeit von n) entsprechend verfügt wird]

$$S(\xi, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_n(\xi) = \exp[\xi^2 - (z - \xi)^2], \quad (3.213)$$

wobei $S(\xi, z)$ als Funktion von z auch erzeugende Funktion heißt, da die $H_n(\xi)$ durch (einfache) Differentiation von $S(\xi, z)$ nach z gemäß der Regel

$$H_n(\xi) = \left. \frac{\partial^n S(\xi, z)}{\partial z^n} \right|_{z=0} \quad (3.214)$$

erzeugt werden können. Unter Berücksichtigung von

$$\frac{\partial^n S(\xi, z)}{\partial z^n} = e^{\xi^2} \frac{\partial^n}{\partial z^n} e^{-(z-\xi)^2} = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-(z-\xi)^2} \quad (3.215)$$

folgt aus (3.214)¹⁵

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{\partial^n}{\partial \xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (3.216)$$

¹⁵Die Gleichung (3.216) kann somit als Definition der Hermiteschen Polynome aufgefaßt werden. Die ersten fünf Polynome lauten $H_0(\xi) = 1$, $H_1(\xi) = 2\xi$, $H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$, $H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$, $H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$.

Zum Beweis von (3.213) bemerken wir zunächst, daß die Exponentialfunktion

$$S(\xi, z) = \exp[\xi^2 - (z - \xi)^2] = \exp(-z^2 + 2\xi z) \quad (3.217)$$

als Funktion von z immer in eine Potenzreihe gemäß (3.213) entwickelt werden kann, wobei die als noch unbekannt anzusehenden Koeffizienten $H_n(\xi)$ Polynome in ξ sind. Daß es sich um die Hermiteschen Polynome handelt, sieht man wie folgt. So gilt einerseits

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\xi, z)}{\partial \xi} &= 2ze^{-z^2+2\xi z} = 2z \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_n(\xi) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} 2 \frac{z^{n+1}}{n!} H_n(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} 2n \frac{z^n}{n!} H_{n-1}(\xi) \end{aligned} \quad (3.218)$$

und andererseits

$$\frac{\partial S(\xi, z)}{\partial \xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \frac{dH_n(\xi)}{d\xi}, \quad (3.219)$$

woraus durch Koeffizientenvergleich

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \quad (3.220)$$

folgt. Analog muß sowohl

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(\xi, z)}{\partial z} &= (-2z + 2\xi)e^{-z^2+2\xi z} = (-2z + 2\xi) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_n(\xi) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [-2nH_{n-1}(\xi) + 2\xi H_n(\xi)] \frac{z^n}{n!} \end{aligned} \quad (3.221)$$

als auch

$$\frac{\partial S(\xi, z)}{\partial z} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{z^{n-1}}{n!} H_n(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_{n+1}(\xi) \quad (3.222)$$

gelten, woraus durch Koeffizientenvergleich

$$H_{n+1}(\xi) = 2\xi H_n(\xi) - 2nH_{n-1}(\xi) \quad (3.223)$$

folgt. Eliminieren wir hier $2nH_{n-1}(\xi)$ mittels (3.220), so erhalten wir

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2\xi H_n(\xi) - H_{n+1}(\xi). \quad (3.224)$$

Differentiation dieser Gleichung liefert dann

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2} = 2H_n(\xi) + 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} - \frac{dH_{n+1}(\xi)}{d\xi}, \quad (3.225)$$

woraus mit (3.220) die Differentialgleichung

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2} = 2H_n(\xi) + 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} - 2(n+1)H_n(\xi) \quad (3.226)$$

bzw.

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} + 2nH_n(\xi) = 0 \quad (3.227)$$

wird, d.h. genau die Differentialgleichung (3.212).

Mit Hilfe von (3.216) und n -maliger partieller Integration kann der noch unbekannte Normierungsfaktor N_n in (3.211) unschwer berechnet werden. Wir finden zunächst

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\xi |\varphi_n(\xi)|^2 = N_n^2 \int d\xi e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) \\ &= (-1)^n N_n^2 \int d\xi H_n(\xi) \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \\ &= N_n^2 \int d\xi \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \end{aligned} \quad (3.228)$$

Die n -te Ableitung von $H_n(\xi)$ ist offensichtlich durch die n -te Ableitung des Terms mit ξ^n gegeben. Wie aus (3.216) zu ersehen ist, ist dieser gerade $2^n \xi^n$, folglich gilt

$$\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} = 2^n n!, \quad (3.229)$$

und aus (3.228) wird

$$1 = N_n^2 2^n n! \underbrace{\int d\xi e^{-\xi^2}}_{\sqrt{\pi}} = N_n^2 2^n n! \sqrt{\pi}, \quad (3.230)$$

d.h.

$$N_n^2 = \frac{1}{2^n n! \pi^{1/2}}. \quad (3.231)$$

Damit lauten die Eigenfunktionen (3.211)

$$\varphi_n(\xi) = \frac{e^{-\xi^2/2}}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/2}}} H_n(\xi) \quad (3.232)$$

bzw. unter Berücksichtigung von (3.188) und (3.191)

$$\varphi_n(x) = \frac{e^{-\frac{1}{2}(x/x_0)^2}}{\sqrt{2^n n! \pi^{1/2} x_0}} H_n(x/x_0) \quad (3.233)$$

mit $x_0 = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ [siehe (3.191)]. Da $H_n(x/x_0)$ n verschiedene reelle Nullstellen besitzt, besitzt $\varphi_n(x)$ – als Ausdruck des Knotensatzes – ebenfalls n verschiedene reelle Nullstellen. Die Extrema von $\varphi_n(x)$ und damit die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $w_n(x) = |\varphi_n(x)|^2$ befinden sich innerhalb der klassischen Grenzen (d.h. zwischen den klassischen Umkehrpunkten), jedoch mit (kleinen) Ausläufern nach außerhalb. Mit wachsendem n entsprechen die absolut größten Werte der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte mehr und mehr den klassischen Umkehrpunkten.

Gemäß (2.217) lauten die Wellenfunktionen der stationären Zustände

$$\psi_n(x, t) = e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} \varphi_n(x). \quad (3.234)$$

Entsprechend (2.32) ist dann die zeitliche Entwicklung eines beliebigen Zustands durch eine Wellenfunktion

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t') e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega(t-t')} \varphi_n(x) \quad (3.235)$$

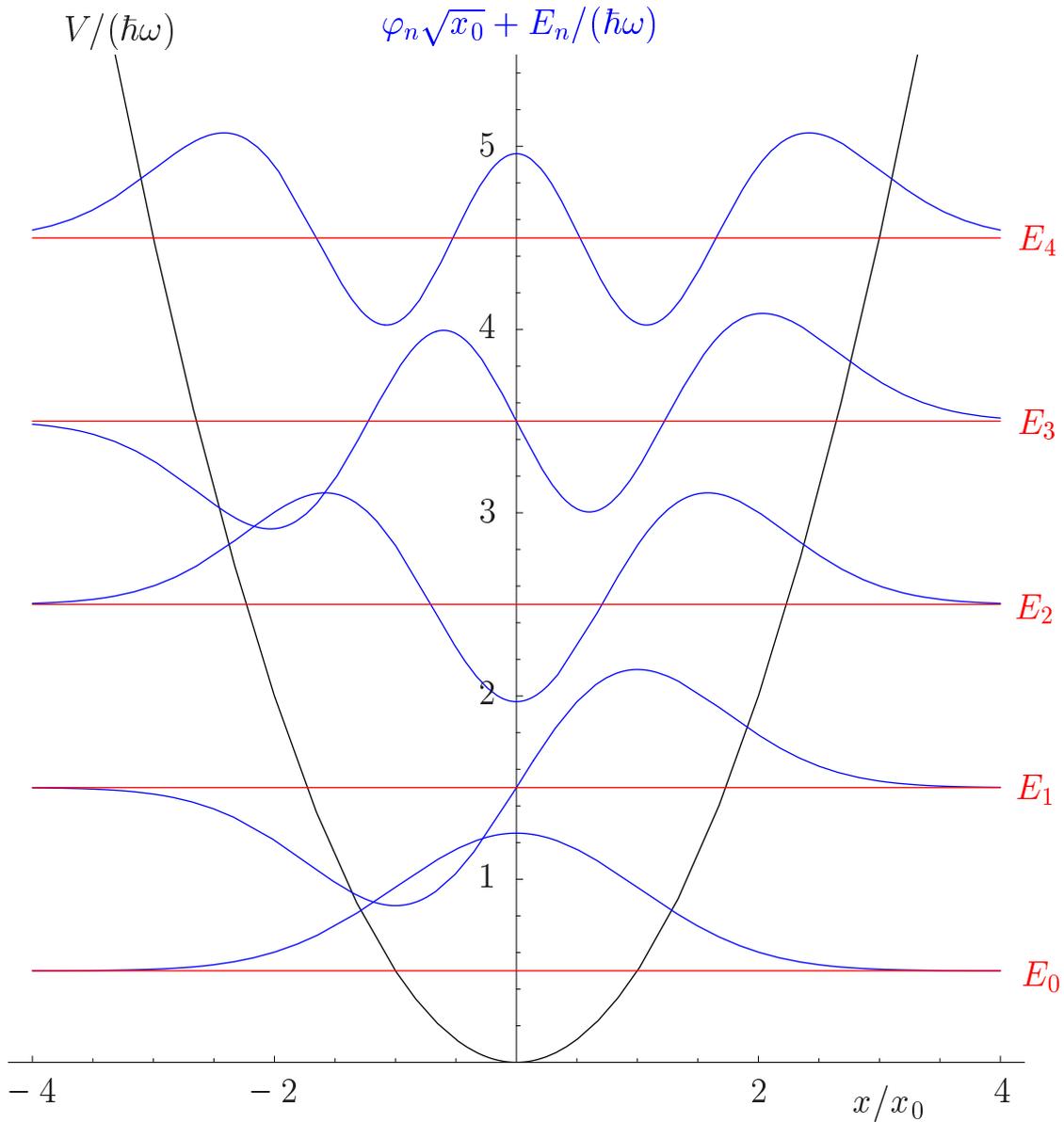


Abbildung 3.17: Energieeigenwerte und -eigenfunktionen des linearen harmonischen Oszillators.

gegeben, wobei

$$\psi(x, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t') \varphi_n(x) \quad (3.236)$$

die Wellenfunktion des Zustands ist, in dem sich der Oszillator zu dem gewählten (Anfangs-)Zeitpunkt t' befindet.

Es ist oft zweckmäßig, anstelle der hermiteschen Orts- und Impuls-

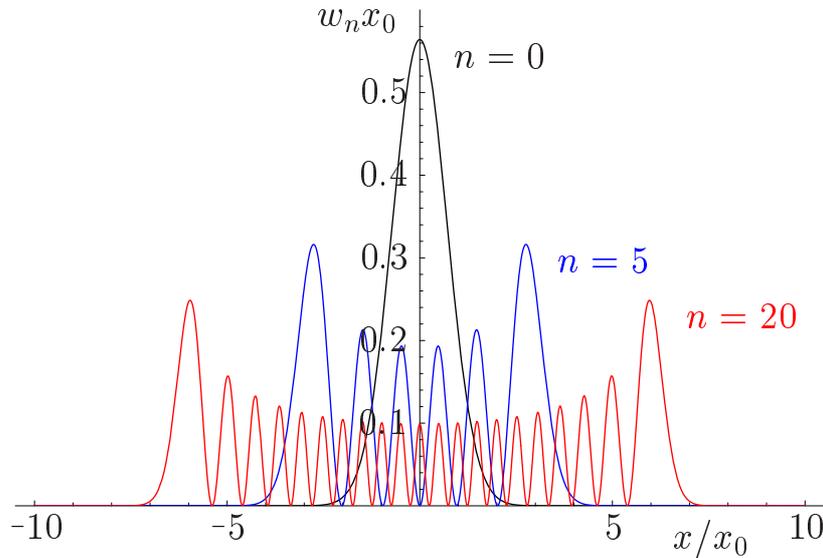


Abbildung 3.18: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der Energieeigenzustände des linearen harmonischen Oszillators.

operatoren die nicht hermiteschen Operatoren

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{x_0} + \frac{i}{\hbar} x_0 \hat{p} \right) \quad (3.237)$$

und

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{x_0} - \frac{i}{\hbar} x_0 \hat{p} \right) \quad (3.238)$$

zu verwenden, wobei in der Ortsdarstellung

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad (3.239)$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right) \quad (3.240)$$

gilt. Die Umkehrung von (3.237) – (3.240) lautet

$$\hat{x} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad \rightsquigarrow \quad \frac{x}{x_0} = \xi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad (3.241)$$

$$\frac{i}{\hbar} \hat{p} = \frac{1}{x_0 \sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \rightsquigarrow x_0 \frac{d}{dx} = \frac{d}{d\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \quad (3.242)$$

Aus (3.237) und (3.238) folgt

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2} \left[\frac{\hat{x}}{x_0} + \frac{i}{\hbar} x_0 \hat{p}, \frac{\hat{x}}{x_0} - \frac{i}{\hbar} x_0 \hat{p} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\hat{x}, -\frac{i}{\hbar} \hat{p} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{i}{\hbar} \hat{p}, \hat{x} \right] = \left[\hat{x}, -\frac{i}{\hbar} \hat{p} \right] = \underbrace{\frac{1}{i\hbar} [\hat{x}, \hat{p}]}_{\hat{I}}, \end{aligned} \quad (3.243)$$

d.h., es gilt:

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I}} \quad (3.244)$$

Wir wenden \hat{a} auf $\varphi_n(\xi)$ [Gleichung (3.232)] an und finden unter Berücksichtigung von (3.220)

$$\begin{aligned} \hat{a}\varphi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi\varphi_n(\xi) + \frac{d\varphi_n(\xi)}{d\xi} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\xi\varphi_n(\xi) - \xi\varphi_n(\xi) + N_n e^{-\xi^2/2} \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} \right) \\ &= \frac{2n}{\sqrt{2}} N_n e^{-\xi^2/2} H_{n-1}(\xi), \end{aligned} \quad (3.245)$$

woraus wegen

$$\frac{2n}{\sqrt{2}} N_n = \sqrt{n} N_{n-1} \quad (3.246)$$

$$\boxed{\hat{a}\varphi_n(\xi) = \sqrt{n} \varphi_{n-1}(\xi)} \quad (3.247)$$

folgt. Eine analoge Rechnung zeigt, daß

$$\boxed{\hat{a}^\dagger \varphi_n(\xi) = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1}(\xi)} \quad (3.248)$$

gilt. Es ist dann sofort zu sehen, daß die Anwendung des hermiteschen Operators

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (3.249)$$

auf $\varphi_n(\xi)$ gerade $n\varphi_n(\xi)$ ergibt:¹⁶

$$\hat{n}\varphi_n(\xi) = n\varphi_n(\xi) \quad (3.250)$$

Aus den Gleichungen (3.247) und (3.248) leitet sich für \hat{a} die Bezeichnung **Vernichtungsoperator** und für \hat{a}^\dagger die Bezeichnung **Erzeugungsoperator** her. Entsprechend heißt der Operator $\hat{a}^\dagger \hat{a}$, dessen Eigenwerte gerade die Anzahlen n der Energiequanten $\hbar\omega$ in den erlaubten Energieeigenzuständen des harmonischen Oszillators sind, **Anzahloperator**. Da der Anzahloperator und der Hamilton-Operator ein gemeinsames Eigenfunktionensystem besitzen, vertauschen sie also. Es ist [unter Zuhilfenahme von (3.241) und (3.242)] leicht nachzurechnen, daß

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.251)$$

gilt.

Anmerkungen

- Aus (3.233) ist ersichtlich, daß

$$\varphi_n(-x) = (-1)^n \varphi_n(x) \quad (3.252)$$

gilt, d.h.

$$\varphi_n(-x) = \begin{cases} \varphi_n(x) & \text{für } n \text{ gerade} & \rightsquigarrow & \text{Parität } +1, \\ -\varphi_n(x) & \text{für } n \text{ ungerade} & \rightsquigarrow & \text{Parität } -1. \end{cases} \quad (3.253)$$

¹⁶Es ist klar, daß die Gleichungen (3.247) – (3.248) auch für $\varphi_n(x)$ gelten.

Betrachten wir ganz allgemein eine Spiegelung am Koordinatenursprung, bei der eine beliebige Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ in die transformierte Wellenfunktion

$$\psi'(\mathbf{r}) = \hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \quad (3.254)$$

übergeht. Es ist sofort klar, daß der so definierte Operator \hat{P} – der **Paritätsoperator** – ein linearer Operator ist, der überdies hermitesch ist,

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P}. \quad (3.255)$$

Da ferner

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}[\hat{P}\psi(\mathbf{r})] = \hat{P}\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (3.256)$$

gilt, muß \hat{P}^2 der Einheitsoperator sein,

$$\hat{P}^2 = \hat{I}, \quad (3.257)$$

d.h., \hat{P} kann nur die beiden Eigenwerte ± 1 besitzen. Liegt ein spiegelsymmetrisches System vor, so daß der Hamilton-Operator bei einer Spiegelung unverändert bleibt, muß [völlig analog zu (3.13)] der Hamilton-Operator mit dem Paritätsoperator vertauschen,

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0 \quad (3.258)$$

und somit müssen \hat{H} und $[\hat{P}$ ein gemeinsames Eigenfunktionensystem besitzen. Es ist klar, daß der behandelte lineare harmonische Oszillator ein Beispiel für ein spiegelsymmetrisches System ist.¹⁷ Die Gleichung (3.252 [bzw. (3.253)] besagt folglich, daß die Energieeigenfunktionen $\varphi_n(x)$ auch Eigenfunktionen der Parität sind, und zwar für gerades n zum Paritätseigenwert $+1$ gehörig und für ungerades n zum Paritätseigenwert -1 gehörig. Offensichtlich gilt

$$\hat{P} = (-1)^{\hat{n}} = (-1)^{\hat{a}^\dagger \hat{a}}. \quad (3.259)$$

- Die vom klassischen Standpunkt aus nicht erklärable (von Null verschiedene) Grundzustandsenergie $E_0 = \hbar\omega/2$ kann als eine unmittelbare Konsequenz der Heisenbergschen Unschärferelation

¹⁷Ein anderes Beispiel ist der im Abschnitt 3.4.2.3 behandelte Potentialtopf.

zwischen Ort und Impuls angesehen werden. Wir wollen die mittleren Schwankungsquadrate von Ort und Impuls in einem Energieeigenzustand mit der Wellenfunktion $\varphi_n(x)$ berechnen. Aus (3.241) und (3.242) zusammen mit (3.247) und (3.248) sowie der Orthogonalität der $\varphi_n(x)$ folgt sofort

$$\langle \hat{x} \rangle_n = \langle \hat{p} \rangle_n = 0, \quad (3.260)$$

und somit ist

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_n = \langle \hat{x}^2 \rangle_n \quad (3.261)$$

und

$$\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle_n = \langle \hat{p}^2 \rangle_n. \quad (3.262)$$

Gemäß (3.241) und (3.242) sowie unter Berücksichtigung der Vertauschungsregel (3.244) können wir zunächst

$$\begin{aligned} 2 \frac{\hat{x}^2}{x_0^2} &= \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger} \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^{\dagger} \\ &= \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 + 2\hat{a}^{\dagger} \hat{a} + \hat{I} \end{aligned} \quad (3.263)$$

und

$$\begin{aligned} 2x_0^2 \left(\frac{i}{\hbar} \hat{p} \right)^2 &= \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 - \hat{a}^{\dagger} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^{\dagger} \\ &= \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}^2 - 2\hat{a}^{\dagger} \hat{a} - \hat{I} \end{aligned} \quad (3.264)$$

schreiben. Wenden wir die Beziehungen (3.247) – (3.250) an, und berücksichtigen wir ferner die Orthonormiertheit der $\varphi_n(x)$, so erhalten wir für die gesuchten Erwartungswerte

$$\frac{2}{x_0^2} \langle \hat{x}^2 \rangle_n = \langle 2\hat{a}^{\dagger} \hat{a} + \hat{I} \rangle_n = 2n + 1, \quad (3.265)$$

$$-2x_0^2 \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \langle \hat{p}^2 \rangle_n = \langle 2\hat{a}^{\dagger} \hat{a} + \hat{I} \rangle_n = 2n + 1, \quad (3.266)$$

d.h. [mit (3.261) und (3.262)]

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_n = \langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{x_0^2}{2} (2n + 1), \quad (3.267)$$

$$\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle_n = \langle \hat{x}^2 \rangle_n = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} (2n + 1). \quad (3.268)$$

Somit gilt [mit (3.261) und (3.262)] in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_n \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle_n = \frac{\hbar^2}{4} (2n + 1)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (3.269)$$

Das Gleichheitszeichen und damit das kleinstmögliche Unschärfeprodukt überhaupt wird offensichtlich im Grundzustand mit der Energie $E_0 = \hbar\omega/2$ realisiert,

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_0 \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle_0 = \frac{\hbar^2}{4}. \quad (3.270)$$

- Man könnte annehmen, daß sich die stationären Zustände $\psi_n(x, t)$ [Gleichung (3.234)] für hinreichend großes n , wenn der Energieniveauabstand hinreichend klein im Vergleich zur Energie wird ($\hbar\omega \ll E_n$), nahezu klassisch verhalten. Das Gegenteil ist der Fall; der Oszillator verhält sich extrem nichtklassisch. So kann von einer Bahnkurve der Art

$$x = \tilde{x} \cos(\omega t + \phi) \quad (3.271)$$

mit einem (im Sinne eines quantenmechanischen Mittelwerts) von Null verschiedenen \tilde{x} auch nicht näherungsweise die Rede sein, denn gemäß (3.260) und (3.267) gilt bekanntlich für den mittleren Ort

$$\langle \hat{x} \rangle_n = 0 \quad (3.272)$$

sowie für die mittlere Ortsunschärfe

$$\sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_n} = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \sqrt{2n + 1}. \quad (3.273)$$

Wie wir sehen, nimmt diese mit wachsendem n zu und macht etwas mehr als ein Drittel des (für gegebenes n) klassisch erlaubten Bereichs

$$\Delta x_{\text{cl}} = 2x_0 \sqrt{2n + 1} \quad (3.274)$$

aus.¹⁸

Zustände, die nahezu klassisch beschreibbar sind, müssen also Überlagerungen von stationären Zuständen sein. Betrachten wir die als **kohärente Zustände** bezeichneten Überlagerungen

$$\psi_{\text{coh}}(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) \varphi_n(x) \quad (3.275)$$

mit

$$\psi_n(t) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-|\alpha|^2/2}, \quad (3.276)$$

wobei die Zeitphase ωt in der Phase des komplexen Parameter α inbegriffen ist,

$$\alpha = |\alpha| e^{i \arg \alpha}, \quad -\arg \alpha = \omega t + \phi. \quad (3.277)$$

Wir wenden \hat{a} auf $\psi_{\text{coh}}(x, t)$ und finden mit Hilfe von (3.247)

$$\begin{aligned} \hat{a}\psi_{\text{coh}}(x, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) \hat{a}\varphi_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) \sqrt{n} \varphi_{n-1}(x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\psi_{n+1}(t) \sqrt{n+1}}_{\alpha \psi_n(t)} \varphi_n(x) = \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(t) \varphi_n(x), \end{aligned} \quad (3.278)$$

d.h., die kohärenten Zustände sind die Eigenzustände von \hat{a} ,

$$\hat{a}\psi_{\text{coh}}(x, t) = \alpha \psi_{\text{coh}}(x, t). \quad (3.279)$$

Unter Berücksichtigung von (3.241) ergibt sich somit für den mittleren Ort

$$\langle \hat{x} \rangle_{\text{coh}} = \underbrace{\sqrt{2}|\alpha|x_0}_{\tilde{x}} \cos(\omega t + \phi), \quad (3.280)$$

d.h. eine Gleichung, die formal der klassischen Gleichung (3.271) entspricht, wenn die Größe $\sqrt{2}|\alpha|x_0$ mit der klassischen Amplitude \tilde{x} der Schwingung identifiziert wird. Ob sie tatsächlich im Sinne einer klassischen Bahnkurve interpretierbar ist, entscheidet die

¹⁸Analoge Aussagen gelten natürlich auch für den Impuls.

Größe der Schwankung um den Mittelwert. Berücksichtigen wir (3.263), so finden wir unschwer, daß die mittlere Ortsunschärfe eines in einem beliebigen kohärenten Zustand angeregten Oszillators immer durch die mittlere Ortsunschärfe für den Grundzustand [Gleichung (3.273) für $n = 0$] gegeben ist:

$$\sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_{\text{coh}}} = \sqrt{\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle_0} = \frac{x_0}{\sqrt{2}}. \quad (3.281)$$

Mit anderen Worten, je größer die mittlere Amplitude des Oszillators wird (und somit auch seine mittlere Energie), desto kleiner wird ihre relative Schwankung, so daß sie schließlich bei einer makroskopischen Betrachtungsweise vernachlässigbar wird.

3.5 Teilchen im Zentralkraftfeld

Im Falle der Bewegung eines Teilchens in einem Zentralkraftfeld lautet der Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(|\hat{\mathbf{r}}|) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \quad (3.282)$$

und dementsprechend die zeitfreie Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (3.283)$$

Wie wir wissen, stellt der Drehimpuls für die Bewegung eines Teilchens in einem Zentralkraftfeld im Rahmen der klassischen Beschreibung eine Erhaltungsgröße dar, was für die Lösung des Problems sehr nützlich ist. Ähnliches erwarten wir auch für die quantenmechanische Beschreibung. Ehe wir uns der Lösung der Schrödinger-Gleichung im einzelnen zuwenden, wollen wir deshalb zunächst die Frage nach der Drehimpulserhaltung in der Quantenmechanik beantworten.

3.5.1 Bahndrehimpuls

Da der Drehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ als Vektorprodukt aus \mathbf{r} und \mathbf{p} nur Ortskoordinaten x_j und Impulskomponenten p_k mit $j \neq k$ verknüpft,

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k, \quad (3.284)$$

die in kommutierende Operatoren übergehen, kann die klassische Definitionsgleichung unmittelbar als quantenmechanische Operatorgleichung übernommen werden:

$$\boxed{\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}} \quad (3.285)$$

In kartesischen Komponenten:

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k \quad \rightsquigarrow \quad \hat{L}_i = \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k, \quad (3.286)$$

ausführlich:

$$\hat{L}_x = \hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y, \quad (3.287)$$

$$\hat{L}_y = \hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z, \quad (3.288)$$

$$\hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x. \quad (3.289)$$

Wir bestimmen zunächst – ausgehend von den Vertauschungsregeln für Ort und Impuls – die Vertauschungsregeln für die Drehimpulskomponenten untereinander. Eine einfache Rechnung zeigt, daß

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y, \hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z] \\ &= [\hat{y} \hat{p}_z, \hat{z} \hat{p}_x] - [\hat{y} \hat{p}_z, \hat{x} \hat{p}_z] - [\hat{z} \hat{p}_y, \hat{z} \hat{p}_x] + [\hat{z} \hat{p}_y, \hat{x} \hat{p}_z] \\ &= \hat{y} [\hat{p}_z, \hat{z} \hat{p}_x] + \underbrace{[\hat{y}, \hat{z} \hat{p}_x]}_0 \hat{p}_z - \hat{y} \underbrace{[\hat{p}_z, \hat{x} \hat{p}_z]}_0 - \underbrace{[\hat{y}, \hat{x} \hat{p}_z]}_0 \hat{p}_z \\ &\quad - \hat{z} \underbrace{[\hat{p}_y, \hat{z} \hat{p}_x]}_0 - \underbrace{[\hat{z}, \hat{z} \hat{p}_x]}_0 \hat{p}_y + \hat{z} \underbrace{[\hat{p}_y, \hat{x} \hat{p}_z]}_0 + [\hat{z}, \hat{x} \hat{p}_z] \hat{p}_y \\ &= -i\hbar \hat{y} \hat{p}_x + i\hbar \hat{x} \hat{p}_y = i\hbar (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x) = i\hbar \hat{L}_z \end{aligned} \quad (3.290)$$

ist und folglich ganz allgemein

$$\boxed{[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k} \quad (3.291)$$

gilt. Da die drei Drehimpulskomponenten nicht miteinander vertauschen, besitzen sie kein gemeinsames Eigenfunktionensystem und können nicht gleichzeitig definierte (d.h. schwankungsfreie) Werte annehmen. Damit können die drei Drehimpulskomponenten nicht ein und demselben vollständigen Satz verträglicher Observablen angehören.

Betrachten wir als nächstes die Kommutatoren des Drehimpulsquadrates

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_i^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (3.292)$$

mit den Drehimpulskomponenten. Wir berücksichtigen (3.291) und finden

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = \underbrace{[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x]}_0 + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\ &= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z = 0, \end{aligned} \quad (3.293)$$

d.h.:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad (3.294)$$

Das Quadrat des Drehimpulsbetrags und eine der drei Komponente des Drehimpulses können also gleichzeitig definierte Werte annehmen und als Elemente eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen zur Charakterisierung eines Quantenzustands herangezogen werden.

Die obigen Vertauschungsregeln sind natürlich unabhängig von der gewählten Darstellung gültig. Speziell in der Ortsdarstellung nimmt der Drehimpulsoperator die Gestalt

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla \quad (3.295)$$

an, in kartesischen Komponenten

$$\hat{L}_i = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k}. \quad (3.296)$$

Im Zusammenhang mit kugelsymmetrischen Problemen ist es zweckmäßig, von kartesischen Koordinaten zu Kugelkoordinaten überzugehen, d.h.

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad (3.297)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi, \quad (3.298)$$

$$z = r \cos \theta \quad (3.299)$$

und umgekehrt

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (3.300)$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (3.301)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}. \quad (3.302)$$

Mit (3.296) können die drei kartesischen Komponenten des Drehimpulsoperators in Kugelkoordinaten gemäß der Regel

$$\hat{L}_i = \frac{\hbar}{i} \epsilon_{ijk} x_j \left(\frac{\partial r}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.303)$$

berechnet werden. Wie unschwer nachzurechnen ist, ergeben sich die gesuchten Ableitungen wie folgt:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta, \quad (3.304)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}, \quad (3.305)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0. \quad (3.306)$$

Wir setzen (3.297) – (3.299) sowie (3.304) – (3.306) in (3.303) ein und finden

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad (3.307)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.308)$$

sowie

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (3.309)$$

Damit wird aus (3.292)

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3.310)$$

Bekanntlich lautet der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (3.311)$$

Vergleichen wir (3.310) mit (3.311), so sehen wir, daß der Operator des Drehimpulsquadrats bis auf den Faktor $-\hbar^2$ mit dem winkelabhängigen Anteil

$$\Delta_{\theta\phi} = \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3.312)$$

des Laplace-Operators übereinstimmt,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\theta\phi}. \quad (3.313)$$

Folglich kann der Operator der kinetischen Energie in die Form

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] \quad (3.314)$$

gebracht werden.

Aus (3.314) zusammen mit (3.309) und (3.313) ist sofort ersichtlich, daß \hat{T} sowohl mit \hat{L}_z als auch \hat{L}^2 vertauscht,

$$[\hat{T}, \hat{L}_z] = [\hat{T}, \hat{L}^2] = 0. \quad (3.315)$$

Im Falle eines kugelsymmetrischen Potentials, vertauscht natürlich auch \hat{V} mit \hat{L}_z und \hat{L}^2 ,

$$[\hat{V}, \hat{L}_z] = [\hat{V}, \hat{L}^2] = 0. \quad (3.316)$$

In diesem Fall bilden also die Energie, das Quadrat des Drehimpulsbetrags und eine beliebig gewählte Komponente des Drehimpulses (hier die z -Komponente) einen vollständigen Satz verträglicher Observablen:

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0} \quad (3.317)$$

3.5.2 Separationsansatz

Aus der zeitfreien Schrödinger-Gleichung (3.283) in Kugelkoordinaten,

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta\phi} \right] \varphi(r, \theta, \phi) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] \varphi(r, \theta, \phi), \quad (3.318)$$

erhalten wir mit dem Separationsansatz

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (3.319)$$

die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] Y(\theta, \phi) + \frac{1}{r^2} R(r) \Delta_{\theta\phi} Y(\theta, \phi) \\ = \frac{2m}{\hbar^2} [V(r) - E] R(r) Y(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.320)$$

Wir multiplizieren beide Seiten dieser Gleichung mit r^2 , dividieren sie durch $R(r)Y(\theta, \phi)$ und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 \\ = -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \Delta_{\theta\phi} Y(\theta, \phi) = \text{const.} = \lambda_1. \end{aligned} \quad (3.321)$$

Da die linke Seite eine Funktion allein von r ist und die rechte Seite eine Funktion allein von θ und ϕ , müssen beide Seiten konstant sein, wobei die (hier mit λ_1 bezeichnete) Separationskonstante noch nicht weiter spezifiziert ist. Aus (3.321) folgen somit die zwei Differentialgleichungen

$$\Delta_{\theta\phi} Y(\theta, \phi) = -\lambda_1 Y(\theta, \phi), \quad (3.322)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) - \frac{\lambda_1}{r^2} R(r) = 0, \quad (3.323)$$

wobei letztere nunmehr eine gewöhnliche Differentialgleichung ist.

Wegen (3.313) stellt die (mit $-\hbar^2$ multiplizierte) Gleichung (3.322) gerade die Eigenwertgleichung für das Quadrat des Drehimpulsbetrags dar:

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = -\hbar^2 \Delta_{\theta\phi} Y(\theta, \phi) = L^2 Y(\theta, \phi) \quad (L^2 = \lambda_1 \hbar^2) \quad (3.324)$$

Zur Lösung der Differentialgleichung (3.324) kann ebenfalls ein Separationsansatz gemacht werden, nämlich

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi). \quad (3.325)$$

Damit geht diese Gleichung [zusammen mit (3.312)] in die Gleichung

$$\frac{\Phi(\phi)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -\lambda_1 \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (3.326)$$

über, woraus nach Multiplikation mit $\sin^2 \theta$ und Division durch $\Theta(\theta) \Phi(\phi)$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + \lambda_1 \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = \text{const.} = \lambda_2 \quad (3.327)$$

wird. Die Argumentation ist die gleiche wie oben. Da die linke Seite der Gleichung (3.327) eine Funktion allein von θ ist und die rechte Seite eine Funktion allein von ϕ , müssen beide Seiten konstant sein, wobei auch hier die (mit λ_2 bezeichnete) Separationskonstante zunächst noch unbestimmt ist. Wir erhalten somit aus (3.327) die zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -\lambda_2 \Phi(\phi), \quad (3.328)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right] + \lambda_1 \Theta(\theta) - \frac{\lambda_2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) = 0. \quad (3.329)$$

Zusammen mit (3.323) haben wir also insgesamt drei gewöhnliche Differentialgleichungen zu lösen, wobei für gebundene Zustände die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin \theta R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = 1 \quad (3.330)$$

erfüllt sein muß.

Wir beginnen mit der Differentialgleichung (3.328). Mögliche Lösungen sind

$$\Phi(\phi) \sim e^{\pm i\sqrt{\lambda_2}\phi}. \quad (3.331)$$

Wegen der Eindeutigkeitsbedingung

$$\Phi(2\pi) = \Phi(0) \quad \rightsquigarrow \quad e^{\pm 2\pi i\sqrt{\lambda_2}} = 1 \quad (3.332)$$

muß offenbar über die Separationskonstante λ_2 so verfügt werden, daß nur die Werte

$$\sqrt{\lambda_2} = 0, 1, 2, \dots \quad (3.333)$$

zulässig sind. Wir erhalten also $[\Phi(\phi) \rightarrow \Phi_m(\phi), m = \pm\sqrt{\lambda_2}]$

$$\Phi_m(\phi) \sim e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.334)$$

Wegen (3.309) gilt

$$\hat{L}_z \Phi_m(\phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{d\Phi_m(\phi)}{d\phi} = \frac{\hbar}{i} (im) \Phi_m(\phi). \quad (3.335)$$

Die komplexwertig gewählten Lösungen $\Phi(\phi)$ der Differentialgleichung 2. Ordnung (3.328) sind also gerade die Eigenfunktionen der z -Komponente des Drehimpulses:

$$\hat{L}_z \Phi_m(\phi) = m\hbar \Phi_m(\phi) \quad (3.336)$$

Die gemäß

$$\int_0^{2\pi} d\phi \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) = \delta_{mm'} \quad (3.337)$$

orthonormierten Eigenfunktionen von \hat{L}_z lauten somit

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3.338)$$

und die dazugehörigen Eigenwerte von \hat{L}_z sind die ganzzahligen Vielfachen von \hbar :

$$L_z = m\hbar \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.339)$$

Wenden wir uns als nächstes der Differentialgleichung (3.329) zur Bestimmung von $\Theta(\theta)$ zu, in der wir nunmehr $\lambda_2 = m^2$ setzen können, so daß $[\Theta(\theta) \rightarrow \Theta_m(\theta)]$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d\Theta_m(\theta)}{d\theta} \right] + \lambda_1 \Theta_m(\theta) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta_m(\theta) = 0 \quad (3.340)$$

gilt. Mit der Variablensubstitution

$$\sin \theta = \sqrt{1 - \xi^2} \quad \Leftrightarrow \quad \cos \theta = \xi \quad (3.341)$$

und folglich

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d\xi}{d\theta} \frac{d}{d\xi} = -\sqrt{1 - \xi^2} \frac{d}{d\xi} \quad (3.342)$$

wird daraus die Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d\Theta_m(\xi)}{d\xi} \right] + \left(\lambda_1 - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta_m(\xi) = 0. \quad (3.343)$$

Diese gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung kann mit Standardmethoden [etwa über einen Potenzreihenansatz ähnlich wie im Abschnitt 3.4.3 für den Fall der Differentialgleichung (3.193)] gelöst werden. Ihre Lösungen sind natürlich seit langem bekannt und hinreichend ausführlich untersucht und tabelliert.

Mittels des Ansatzes

$$\Theta_m(\xi) = (1 - \xi^2)^{m/2} v_m(\xi) \quad (m \geq 0) \quad (3.344)$$

wird die Differentialgleichung (3.343) zunächst auf die Differentialgleichung

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 v_m(\xi)}{d\xi^2} - 2(m+1)\xi \frac{dv_m(\xi)}{d\xi} + [\lambda_1 - m(m+1)] v_m(\xi) = 0 \quad (3.345)$$

zurückgeführt. Wie unschwer zu sehen ist, führt die Differentiation beider Seiten dieser Differentialgleichung nach ξ auf eine Differentialgleichung für $dv_m/d\xi$, die von der gleichen Struktur wie die Ausgangsdifferentialgleichung ist, jedoch mit $m+1$ anstelle von m :

$$\begin{aligned} & -2\xi \frac{d^2 v_m(\xi)}{d\xi^2} + (1 - \xi^2) \frac{d^3 v_m(\xi)}{d\xi^3} - 2(m+1) \frac{dv_m(\xi)}{d\xi} \\ & \quad - 2(m+1)\xi \frac{d^2 v_m(\xi)}{d\xi^2} + [\lambda_1 - m(m+1)] \frac{dv_m(\xi)}{d\xi} \\ & = (1 - \xi^2) \frac{d^3 v_m(\xi)}{d\xi^3} - 2(m+2)\xi \frac{d^2 v_m(\xi)}{d\xi^2} \\ & \quad + [\lambda_1 - (m+1)(m+2)] \frac{dv_m(\xi)}{d\xi}. \end{aligned} \quad (3.346)$$

Wie können also

$$\frac{dv_m(\xi)}{d\xi} \sim v_{m+1}(\xi) \quad (3.347)$$

und somit

$$v_m(\xi) \sim \frac{d^m v_0(\xi)}{d\xi^m} \quad (3.348)$$

setzen. Folglich reduziert sich das Problem auf die Lösung der Differentialgleichung (3.345) für $m=0$, d.h.

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 v_0(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dv_0(\xi)}{d\xi} + \lambda_1 v_0(\xi) = 0. \quad (3.349)$$

Die einzigen Lösungen dieser Differentialgleichung, die bei $\xi = \pm 1$ beschränkt sind, sind die Polynomlösungen, die sich für

$$\lambda_1 = l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.350)$$

ergeben. Diese Polynome werden als Legendre-Polynome $P_l(\xi)$ bezeichnet, und somit gilt

$$v_0(\xi) \rightsquigarrow v_{0l}(\xi) \sim P_l(\xi). \quad (3.351)$$

Gemäß (3.349) und (3.350) lautet die definierende Differentialgleichung der Legendre-Polynome

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 P_l(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dP_l(\xi)}{d\xi} + l(l+1)P_l = 0. \quad (3.352)$$

Wie man sich durch Einsetzen in diese Gleichung überzeugen kann, lassen sie sich in der Form

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l \quad (3.353)$$

angeben,¹⁹ und man kann zeigen, daß sie der Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-1}^1 d\xi P_l(\xi) P_{l'}(\xi) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (3.354)$$

genügen.

Aus den Legendre-Polynomen $P_l(\xi)$ lassen sich gemäß (3.344) und (3.348) die zugeordneten (verallgemeinerten) Legendre-Funktionen $P_l^m(\xi)$ (auch Kugelfunktionen genannt) als Lösungen von (3.343) [mit λ_1 gemäß (3.350)] gewinnen [$\Theta_m(\xi) \rightarrow P_l^m(\xi)$]:

$$P_l^m(\xi) = (-1)^m (1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(\xi)}{d\xi^m}, \quad (3.355)$$

$$P_l^m(\xi) = (-1)^m (1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\xi^2 - 1)^l. \quad (3.356)$$

¹⁹ $P_0(\xi) = 1, P_1(\xi) = \xi, P_2(\xi) = \frac{3}{2}\xi^2 - \frac{1}{2}.$

Gemäß (3.343) lautet die definierende Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{dP_l^m(\xi)}{d\xi} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] P_l^m(\xi) = 0. \quad (3.357)$$

Wenn $P_l(\xi)$ ein Polynom l -ten Grades in ξ ist, so ist entsprechend (3.356) $P_l^m(\xi)$ ein Polynom $(l - m)$ -ten Grades in ξ multipliziert mit $(-1)^m (1 - \xi^2)^{m/2}$. Für gegebenes l kann also m maximal l sein, d.h. $m = 0, 1, 2, \dots, l$.

Da in die Differentialgleichung (3.357) nur m^2 eingeht, müssen die Lösungen für negatives m proportional zu denen für positives m sein,

$$P_l^{-m}(\xi) \sim P_l^m(\xi) \quad (3.358)$$

Üblicherweise wird

$$P_l^{-m}(\xi) = (-1)^m \frac{(l - m)!}{(l + m)!} P_l^m(\xi) \quad (3.359)$$

gesetzt, so daß die Gleichung (3.356) sowohl für positives als auch negatives m gültig ist, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$. Die Verallgemeinerung der Orthogonalitätsrelation (3.354) lautet

$$\int_{-1}^1 d\xi P_l^m(\xi) P_{l'}^m(\xi) = \frac{2}{2l + 1} \frac{(l + m)!}{(l - m)!} \delta_{ll'}. \quad (3.360)$$

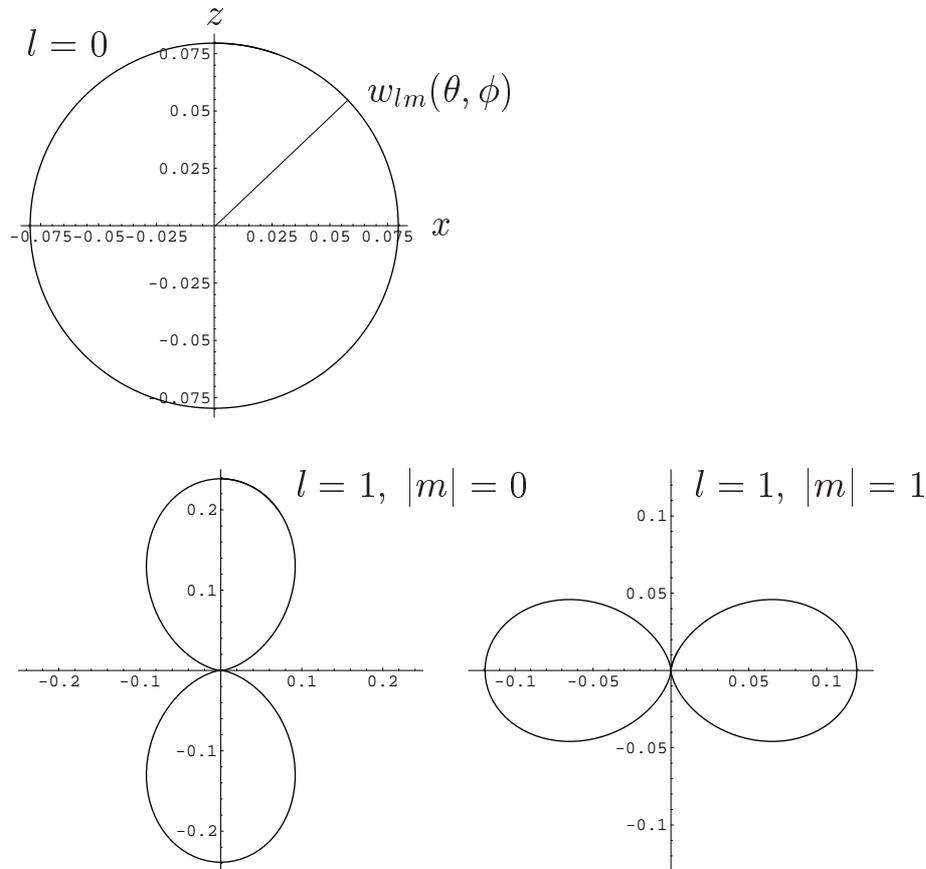
Wir fassen zusammen und sehen, daß die $(2l + 1)$ -fach entarteten, normierten Eigenfunktionen (3.325) des Quadrats des Drehimpulsbetrags, die Kugelflächenfunktionen,

$$Y(\theta, \phi) \rightarrow Y_{lm}(\theta, \phi) \sim P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (3.361)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (3.362)$$

die Gestalt

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l + 1)(l - m)!}{4\pi(l + m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (3.363)$$

Abbildung 3.19: $w_{lm}(\theta, \phi)$ [Gleichung (3.368)].

besitzen, wobei gilt:

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.364)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (3.365)$$

Die Quantenzahl l heißt üblicherweise **Bahndrehimpulsquantenzahl** (oder auch **Nebenquantenzahl**) und m **magnetische Quantenzahl**.²⁰ Gemäß (3.364) und (3.365) kann das Quadrat des Bahndrehimpulsbetrags also nur die diskreten Werte $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$

²⁰Diese Entartung wird in einem in z -Richtung orientierten Magnetfeld aufgehoben.

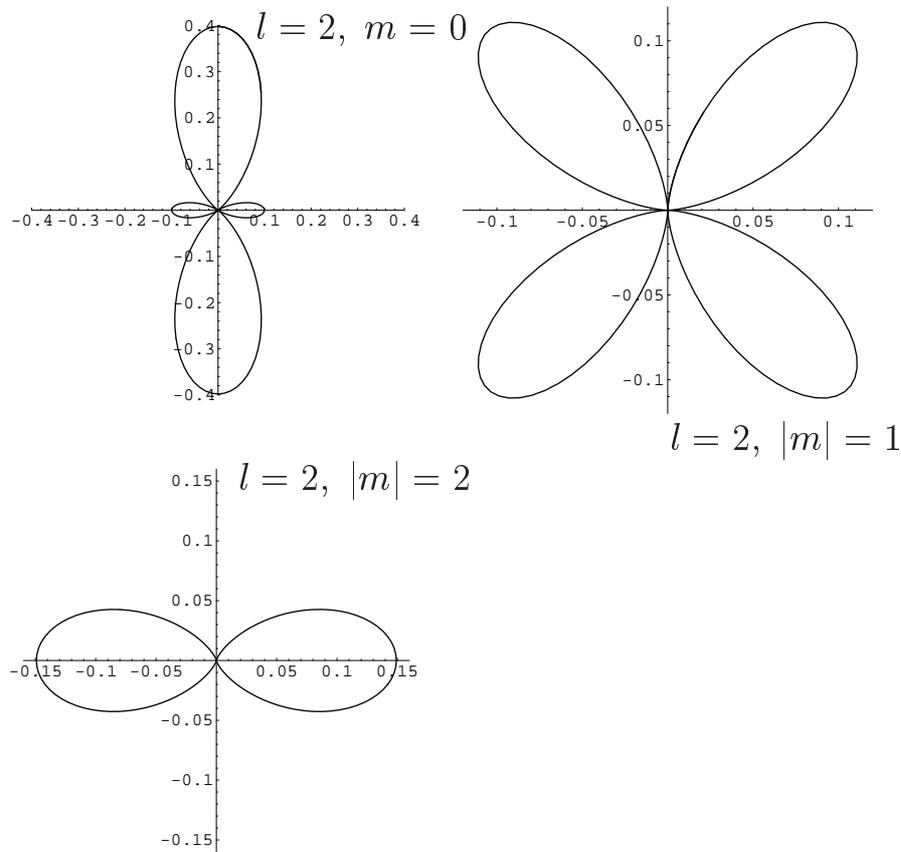


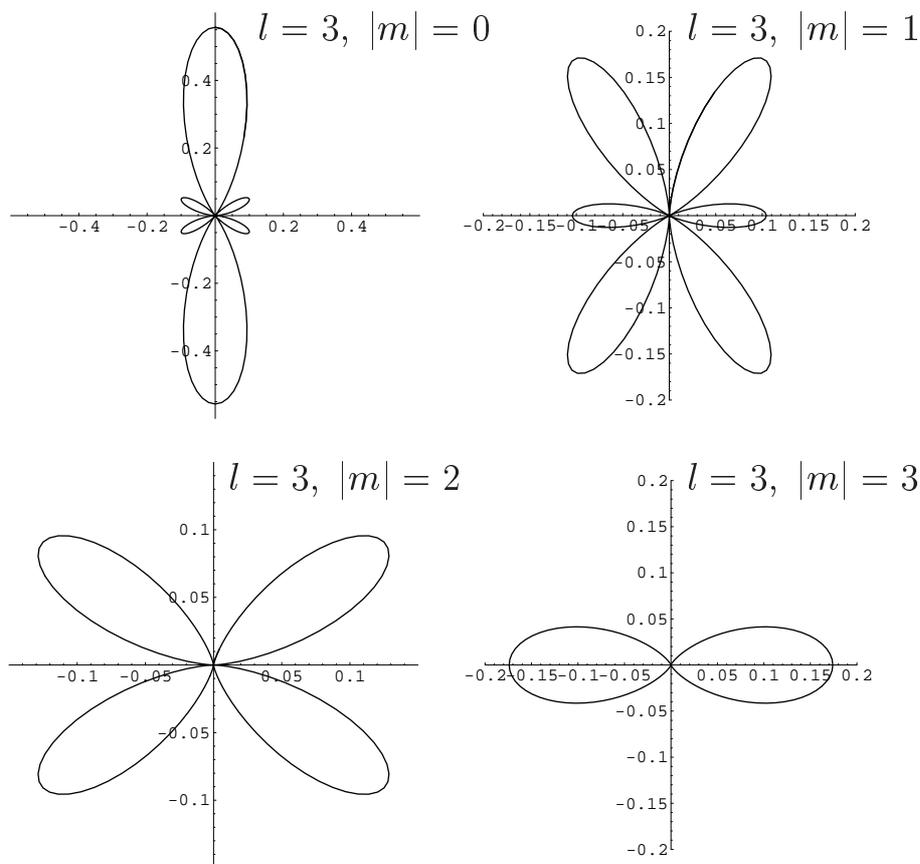
Abbildung 3.20: $w_{lm}(\theta, \phi)$ [Gleichung (3.368)].

($l=0, 1, 2, \dots$) annehmen.²¹ Die Projektion des Drehimpulses auf eine gewählte Vorzugsrichtung (hier die z -Achse) kann ebenfalls nur diskrete Werte annehmen, nämlich bei gegebenem l gemäß (3.336) [bzw. (3.339)] und (3.365) die Werte $L_z = -\hbar l, -\hbar(l-1), \dots, \hbar(l-1), \hbar l$. Dieser Zusammenhang wird auch als Richtungsquantelung bezeichnet. Insbesondere gilt

$$L_{z \max} = l\hbar \leq L = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \quad (3.366)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem Drehimpulseigenzustand mit der Wellenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ im Raumwinkelement

²¹Man beachte, daß für hinreichend großes l , wenn $\hbar^2 l(l+1)$ als das Quadrat $(\hbar l)^2$ angesehen werden darf, L in $\hbar l$ übergeht.

Abbildung 3.21: $w_{lm}(\theta, \phi)$ [Gleichung (3.368)].

$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ anzutreffen, ist [mit (3.363)]

$$\begin{aligned} dW_{lm}(\theta, \phi) &= |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} |P_l^m(\cos \theta)|^2 \sin \theta d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (3.367)$$

Erwartungsgemäß hängt die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w_{lm}(\theta, \phi) = \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} |P_l^m(\cos \theta)|^2 \quad (3.368)$$

nicht von ϕ ab, und es gilt $w_{lm}(\theta, \phi) = w_{l|m|}(\theta, \phi)$. Beispiele für $w_{lm}(\theta, \phi)$ sind in Abb. 3.19 – 3.21 angegeben.

Nach der Lösung des Drehimpulseigenwertproblems und damit des Eigenwertproblems des winkelabhängigen Teils der kinetischen Energie

verbleibt die Differentialgleichung (3.323), die mit (3.350) nunmehr

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) = 0 \quad (3.369)$$

bzw.

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_l(r)] R(r) = 0 \quad (3.370)$$

lautet, wobei

$$V_l(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (3.371)$$

als effektives (l -abhängiges) Potential angesehen werden kann.

3.5.3 Wasserstoffatom

Betrachten wir speziell die Bewegung eines geladenen Teilchens in einem anziehenden Coulomb-Potential, wie es für die Bewegung des Elektrons im Wasserstoffatom bzw. in einem wasserstoffähnlichen Ion typisch ist. Das Potential eines Elektrons (Ladung $-e$, Masse m_e) im Feld eines Kerns (Ladung Ze) lautet bekanntlich

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (3.372)$$

Mit

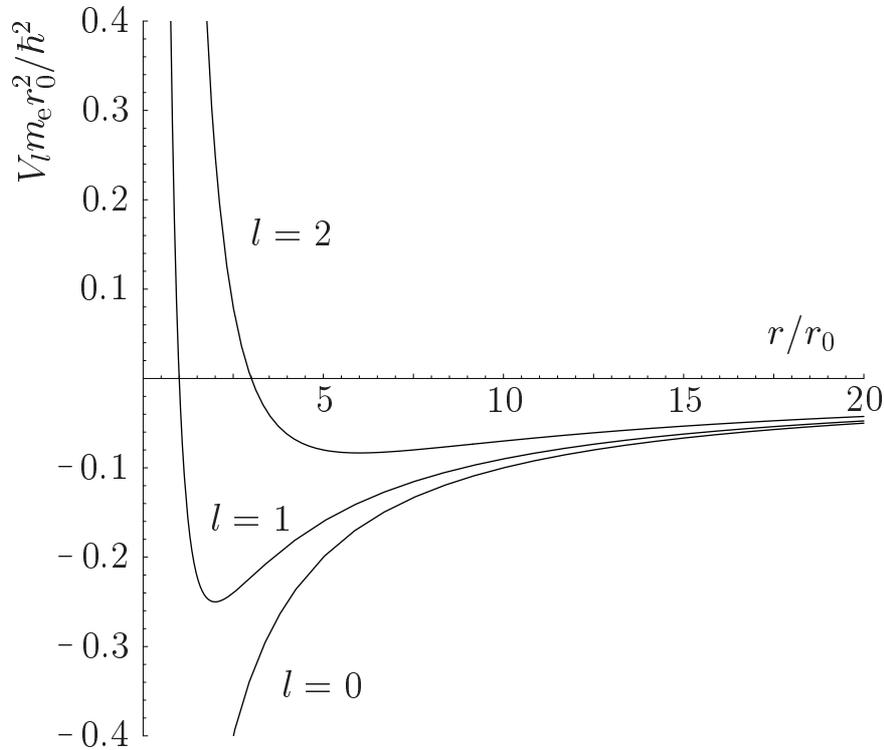
$$r_0 = \frac{1}{Z} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \simeq \frac{0.53 \text{ \AA}}{Z} \quad (3.373)$$

lautet das Potential (3.371)

$$V_l(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[-\frac{2}{r_0 r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \quad (3.374)$$

und die Eigenwertgleichung (3.370) geht in

$$\frac{d^2 R_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l(r)}{dr} + \left[-\beta^2 + \frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0 \quad (3.375)$$

Abbildung 3.22: Effektives Potential $V_l(r)$ [Gleichung (3.374)].

über, wobei

$$\beta = \sqrt{-\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (3.376)$$

gesetzt wurde.

Die wohlbekannt Differentialgleichung (3.375) kann wieder mittels Standardverfahren gelöst werden. Speziell für $r \rightarrow 0$ nimmt sie die Form

$$\frac{d^2 R_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_l(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_l(r) = 0 \quad (3.377)$$

an, woraus sich mit dem Ansatz

$$R_l(r) \sim r^\lambda \quad \rightsquigarrow \quad \frac{R_l}{r^2} \sim r^{\lambda-2} \quad (3.378)$$

$$\frac{dR_l(r)}{dr} \sim \lambda r^{\lambda-1} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{r} \frac{dR_l(r)}{dr} \sim \lambda r^{\lambda-2} \quad (3.379)$$

$$\frac{d^2 R_l(r)}{dr^2} \sim \lambda(\lambda - 1)r^{\lambda-2} \quad (3.380)$$

die determinierende Gleichung

$$\lambda(\lambda - 1) + 2\lambda - l(l + 1) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \lambda^2 + \lambda - l(l + 1) = 0 \quad (3.381)$$

ergibt, deren Wurzeln

$$\lambda = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + l(l + 1)} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2} = -\frac{1}{2} \pm \left(l + \frac{1}{2}\right) \quad (3.382)$$

lauten, d.h.

$$\lambda_1 = l, \quad \lambda_2 = -(l + 1). \quad (3.383)$$

Da $R_l(r)$ für alle l im Koordinatenursprung nicht divergieren soll und $l + 1 > 0$ ist, muß λ_2 offensichtlich ausgeschlossen werden, so daß

$$R_l(r) \sim r^l \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (3.384)$$

gelten muß. Für $r \rightarrow \infty$ geht die Differentialgleichung (3.375) in

$$\frac{d^2 R_l(r)}{dr^2} = \beta^2 R_l(r) \quad (3.385)$$

über, woraus

$$R_l(r) \sim e^{\pm\beta r} \quad (3.386)$$

folgt. Im Falle von gebundenen Zuständen, d.h.

$$E < 0 \quad \rightsquigarrow \quad \beta > 0, \quad (3.387)$$

erfordert die Normierbarkeit, daß

$$R_l(r) \sim e^{-\beta r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (3.388)$$

gelten muß. Mit der Variablensubstitution

$$z = 2\beta r \quad \rightsquigarrow \quad R_l(r) \rightarrow R_l(z) = R_l(z = 2\beta r) \quad (3.389)$$

und dem aus dem asymptotischen Verhalten für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ folgenden Ansatz

$$R_l(z) = z^l e^{-z/2} u_l(z) \quad (3.390)$$

erhalten wir aus (3.375) für $u_l(z)$ die Differentialgleichung

$$z \frac{d^2 u_l(z)}{dz^2} + (2l + 2 - z) \frac{du_l(z)}{dz} - (l + 1 - n) u_l(z) = 0, \quad (3.391)$$

wobei

$$n = \frac{1}{\beta r_0} \quad (3.392)$$

ist. Die allgemeine Lösung der Kummerschen (oder konfluenten hypergeometrischen) Differentialgleichung

$$z \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + (\gamma - z) \frac{du(z)}{dz} - \alpha u(z) = 0 \quad (3.393)$$

für $\gamma \neq 0, -1, -2, \dots$ lautet

$$u(z) = c_1 F(\alpha, \gamma; z) + c_2 z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma; z), \quad (3.394)$$

wobei für die konfluente hypergeometrische Funktion $F(\alpha, \gamma; z)$ die Reihenentwicklung

$$F(\alpha, \gamma; z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha + 1)}{\gamma(\gamma + 1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{\alpha(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{\gamma(\gamma + 1)(\alpha + 2)} \frac{z^3}{3!} + \dots \quad (3.395)$$

gilt. Im vorliegenden Fall der Gleichung (3.391) haben wir

$$\alpha = l + 1 - n, \quad \gamma = 2l + 2 \quad (3.396)$$

zu setzen, so daß für die (bei $z = 0$ nicht divergierende) Lösung

$$u_l(z) \sim F(l + 1 - n, 2l + 2; z) \quad (3.397)$$

gilt. Gemäß (3.390) [zusammen mit (3.389)] erhalten wir also

$$R_l(r) \sim r^l e^{-\beta r} F(l + 1 - n, 2l + 2; 2\beta r). \quad (3.398)$$

Aus der Reihenentwicklung (3.395) ist unschwer das asymptotische Verhalten

$$r \rightarrow \infty \quad \rightsquigarrow \quad F(l + 1 - n, 2l + 2; 2\beta r) \sim e^{2\beta r} \quad (3.399)$$

abzulesen, und folglich führt die Forderung nach Normierbarkeit auf die Abbruchbedingung

$$\alpha = l + 1 - n = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (3.400)$$

und somit auf Polynome vom Grade n_r (**radiale Quantenzahl**). Da l und n_r nicht negative ganze Zahlen sind, muß n (**Hauptquantenzahl**) offenbar eine positive ganze Zahl sein:

$$n = n_r + l + 1, \quad (3.401)$$

$$n_r, l \geq 0, \text{ ganz} \quad \rightsquigarrow \quad n \geq 1, \text{ ganz}, \quad (3.402)$$

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (3.403)$$

Damit folgt gemäß (3.376) und (3.392) ($\beta \rightarrow \beta_n, E \rightarrow E_n$)

$$\beta_n = \frac{1}{nr_0} = \sqrt{-\frac{2m_e E_n}{\hbar^2}}, \quad (3.404)$$

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.405)$$

bzw. mit (3.373):

$$E_n = -\frac{1}{24\pi\epsilon_0 r_0} \frac{Ze^2}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(3.406)

Bei vorgegebener Hauptquantenzahl n ($n \geq 1$) kann wegen

$$l = n - 1 - n_r \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.407)$$

die Drehimpulsquantenzahl l offensichtlich die Werte

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (3.408)$$

durchlaufen.

Mit (3.404) lassen sich die radialen Wellenfunktionen (3.398) in der Form

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2r}{r_0 n} \right)^l \exp\left(-\frac{r}{r_0 n}\right) F\left(l+1-n, 2l+2; \frac{2r}{r_0 n}\right) \quad (3.409)$$

darstellen. Über die Beziehung

$$L_k^{(m)}(z) = (-1)^m \frac{(k!)^2}{m!(k-m)!} F[-(k-m), m+1; z] \quad (0 \leq m \leq k) \quad (3.410)$$

können die Polynomfunktionen $F[l+1-n, 2l+2; 2r/(r_0 n)]$ durch zugeordnete (verallgemeinerte) Laguerre-Polynome $L_{n+l}^{(2l+1)}[2r/(r_0 n)]$ ausgedrückt werden,²² wobei

$$\begin{aligned} L_k^{(m)}(z) &= \frac{k!}{(k-m)!} e^z \frac{d^k}{dz^k} e^{-z} z^{k-m} \\ &= (-1)^m \frac{k!}{(k-m)!} e^z z^{-m} \frac{d^{k-m}}{dz^{k-m}} e^{-z} z^k \end{aligned} \quad (3.411)$$

gilt. Speziell für $m=0$ ergeben sich die Laguerre-Polynome

$$L_k(z) = k! F(-k, 1; z). \quad (3.412)$$

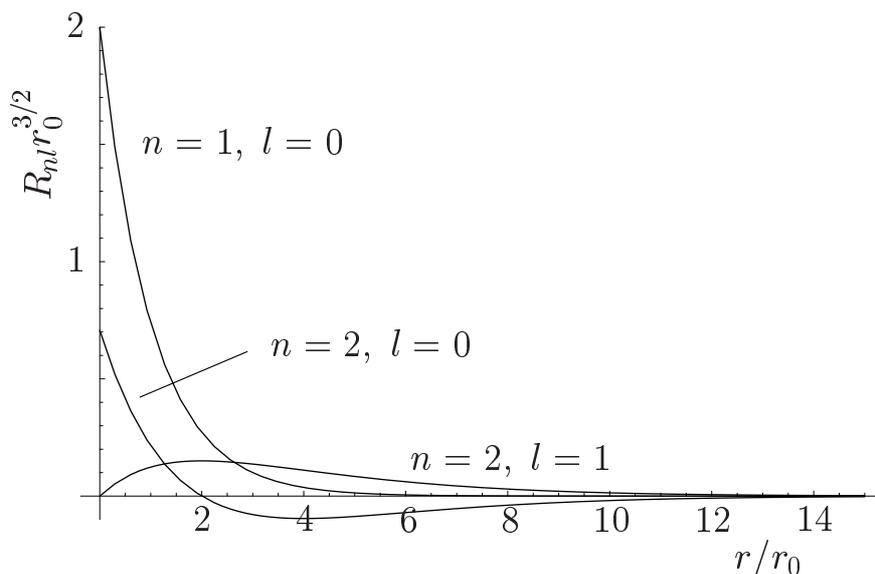
Durch die zugeordneten Laguerre-Polynome ausgedrückt lautet die Gleichung (3.409)

$$R_{nl}(r) = -\tilde{N}_{nl} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2r}{r_0 n} \right)^l \exp\left(-\frac{r}{r_0 n}\right) L_{n+l}^{(2l+1)}\left(\frac{2r}{r_0 n}\right). \quad (3.413)$$

Die in (3.409) und (3.413) auftretenden Faktoren N_{nl} bzw. \tilde{N}_{nl} sind durch die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2(r) = 1 \quad (3.414)$$

²²Anstelle die gemäß (3.410) definierten Funktionen $L_k^{(m)}(z)$ zu verwenden, ist es auch üblich, die Funktionen $L_k^m(z) = (-1)^m [(k+m)!]^{-1} L_{k+m}^{(m)}(z)$ zu verwenden.

Abbildung 3.23: Radiale Wellenfunktion $R_{nl}(r)$ [Gleichung (3.409)].

festgelegt. Sie können unter Verwendung von (3.411) und partieller Integration berechnet werden. Das Ergebnis ist

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}, \quad (3.415)$$

$$\tilde{N}_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}. \quad (3.416)$$

Zusammenfassend können die Energieeigenfunktionen (3.319) also in der Form

$$\begin{aligned} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= N_{nl} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2r}{r_0 n}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{r_0 n}\right) F\left(l+1-n, 2l+2; \frac{2r}{r_0 n}\right) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (3.417)$$

mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ gemäß (3.363) angegeben werden. Die von den Quantenzahlen n sowie – entsprechend unserer Wahl – l und m abhängenden Funktionen $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ sind die zu den Energiewerten E_n [(3.406)] gehörenden Eigenfunktionen, wobei nach (3.365)

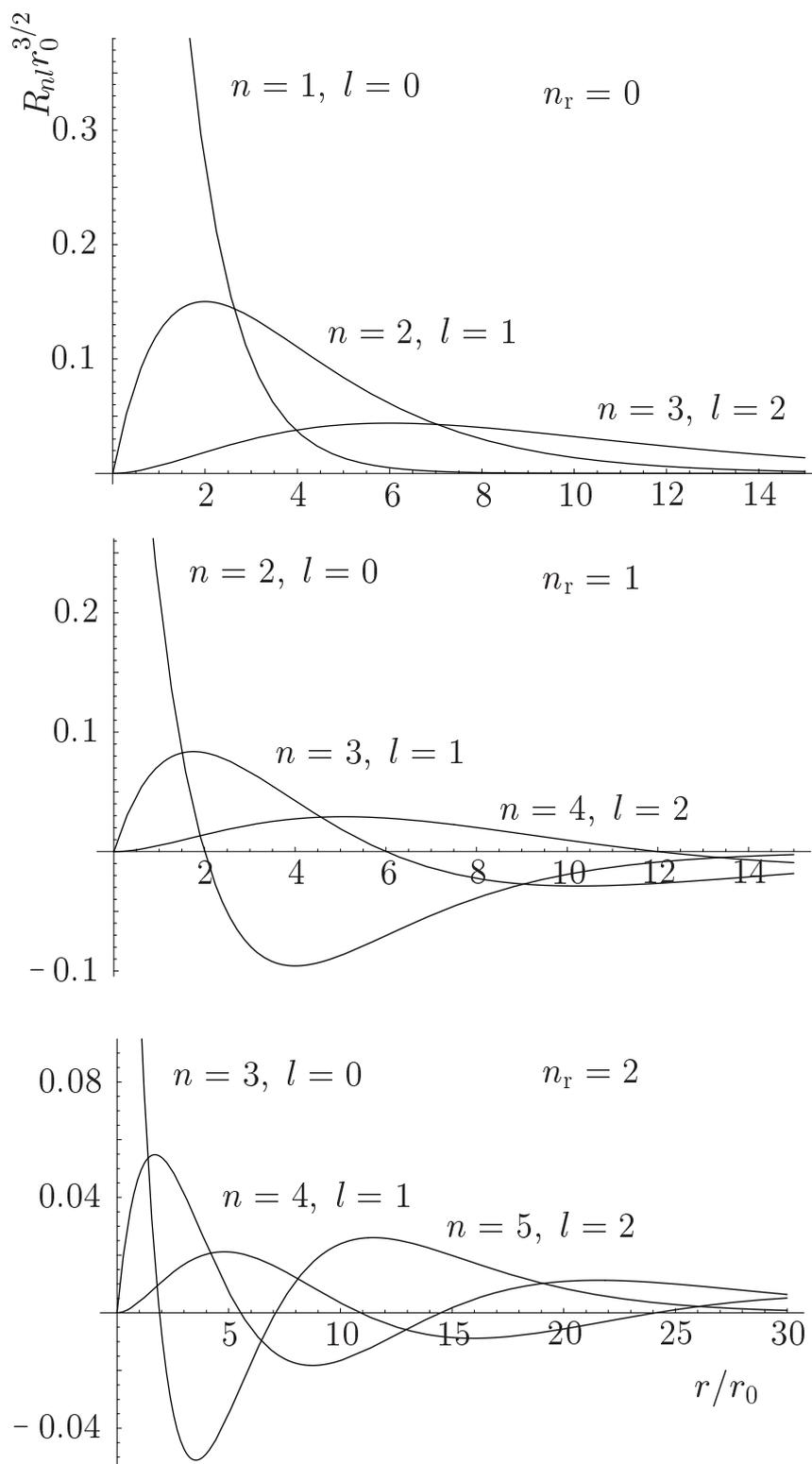


Abbildung 3.24: Radiale Wellenfunktion $R_{nl}(r)$ [Gleichung (3.409)].

und (3.408)

$$\begin{array}{l}
 0 \leq l \leq n - 1, \\
 -l \leq m \leq l
 \end{array}
 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)
 \quad (3.418)$$

gilt. Folglich ist die Anzahl der zu einem Energieeigenwert E_n gehörigen

$n = 1$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_1 (1-fach)
$n = 2$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_2 (4-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
$n = 3$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_3 (9-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ (<i>d</i>)	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
$n = 4$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_4 (16-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ (<i>d</i>)	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
	$l = 3$ (<i>f</i>)	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	

Eigenfunktionen²³

$$\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2,
 \quad (3.419)$$

d.h., es liegt eine n^2 -fache Entartung der Energieeigenzustände vor. Jeder durch die drei Quantenzahlen n, l, m festgelegte Zustand [mit der Wellenfunktion $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$] stellt einen Eigenzustand dreier gleichzeitig scharf meßbarer Größen dar, nämlich der Energie, des Quadrats des Drehimpulsbetrags und der z -Komponente des Drehimpulses,

$$\hat{H} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n \varphi_{nlm}(\mathbf{r}),
 \quad (3.420)$$

²³ $\sum_{k=0}^{n-1} (a + kr) = \frac{1}{2}n[2a + (n-1)r]$.

$$\hat{L}^2 \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = l(l+1) \hbar^2 \varphi_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (3.421)$$

$$\hat{L}_z \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = m \hbar \varphi_{nlm}(\mathbf{r}). \quad (3.422)$$

Die Zustände mit verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen l werden (von $l=0$ aufsteigend) üblicherweise nach der folgenden Zuordnung mit den Buchstaben des lateinischen Alphabets bezeichnet: $s, p, d, f, g, h, i, k, \dots$

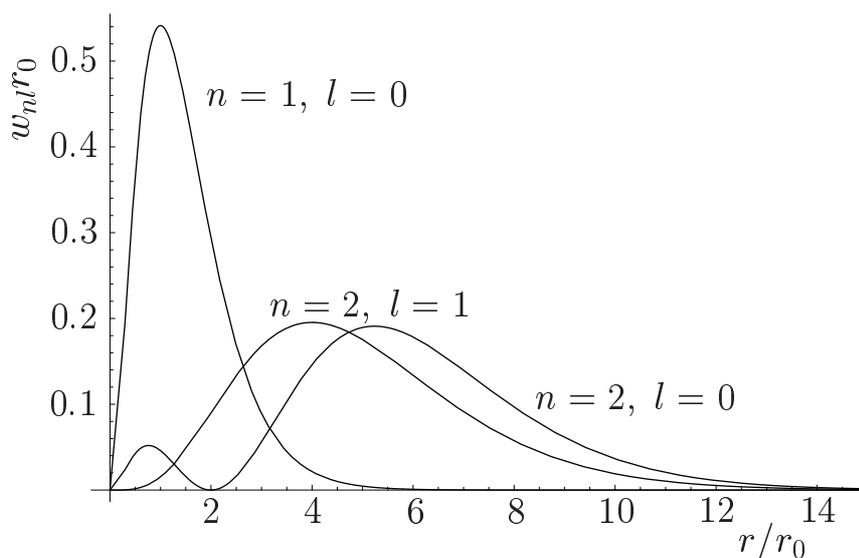


Abbildung 3.25: $w_{nl}(r)$ [Gleichung (3.425)].

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ im Volumenelement

$$d^3r = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = r^2 dr d\Omega \quad (3.423)$$

anzutreffen, ist

$$\begin{aligned} w_{nlm}(r, \theta, \phi) d^3r &= |\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 d^3r \\ &= \underbrace{r^2 R_{nl}^2(r)}_{w_{nl}(r)} dr |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (3.424)$$

Integration über den Raumwinkel Ω liefert dann die radiale Wahrscheinlichkeit, d.h. die (Aufenthalts-)Wahrscheinlichkeit, das Elektron zwischen zwei Kugelflächen mit den Radien r und $r + dr$ zu finden:

$$w_{nl}(r) dr = r^2 R_{nl}^2(r) dr. \quad (3.425)$$

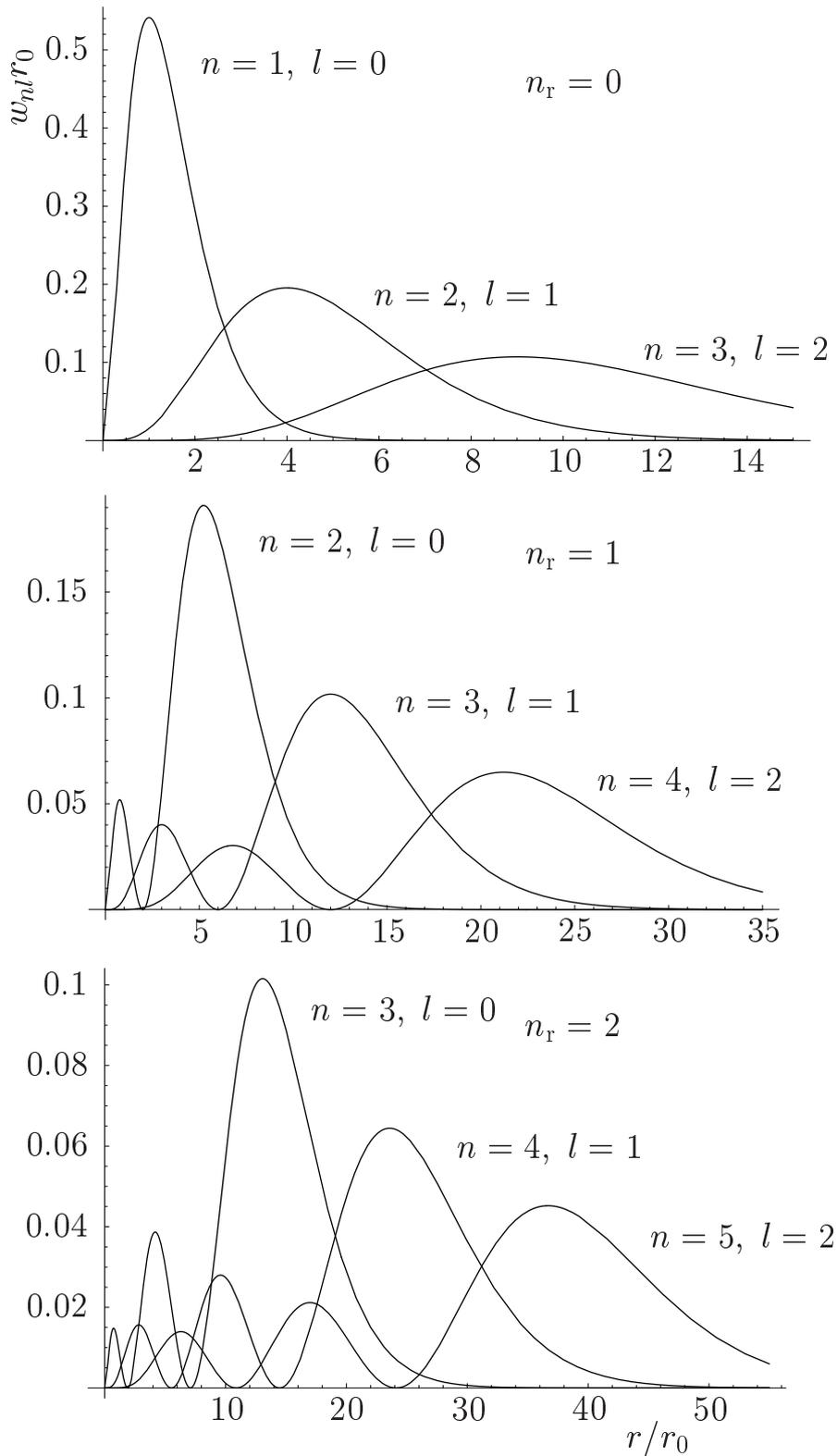


Abbildung 3.26: $w_{nl}(r)$ [Gleichung (3.425)].

Beispiele für den Verlauf von $R_{nl}(r)$ und $w_{nl}(r)$ enthalten die Abb. 3.23 – 3.26. Speziell für den Grundzustand $n = 1$ folgt mit $R_{10}(r)$ aus (3.409) [bzw. (3.413)],

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (3.426)$$

als radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

$$w_{10}(r) = 4r^2 \left(\frac{1}{r_0} \right)^3 \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right). \quad (3.427)$$

Wie unschwer zu sehen ist, wird sie für

$$r = r_0 \quad (3.428)$$

maximal. Das heißt insbesondere, daß der Abstand vom Kern, an dem das Elektron im Grundzustand eines Wasserstoffatoms am wahrscheinlichsten anzutreffen ist, der sich für $Z = 1$ ergebende (als **Bohrscher Radius** bezeichnete) Abstand r_0 ist. Damit stellt (für $Z = 1$) $2r_0$ ein Maß für den „Durchmesser“ eines Wasserstoffatoms im Grundzustand dar.

Mit wachsender Hauptquantenzahl n verschiebt sich das (Haupt-) Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Ladungsverteilung) des Elektrons immer weiter nach außen; das Elektron ist immer schwächer gebunden. Es gibt dann neben dem eigentlichen (Haupt-)Maximum n_r Nebenmaxima. Die ersten beiden Momente des Abstands des Elektrons vom Kern berechnen sich als

$$\langle \hat{r} \rangle = \int_0^\infty dr r w_{nl}(r) = \frac{1}{2} r_0 [3n^2 - l(l+1)] \quad (3.429)$$

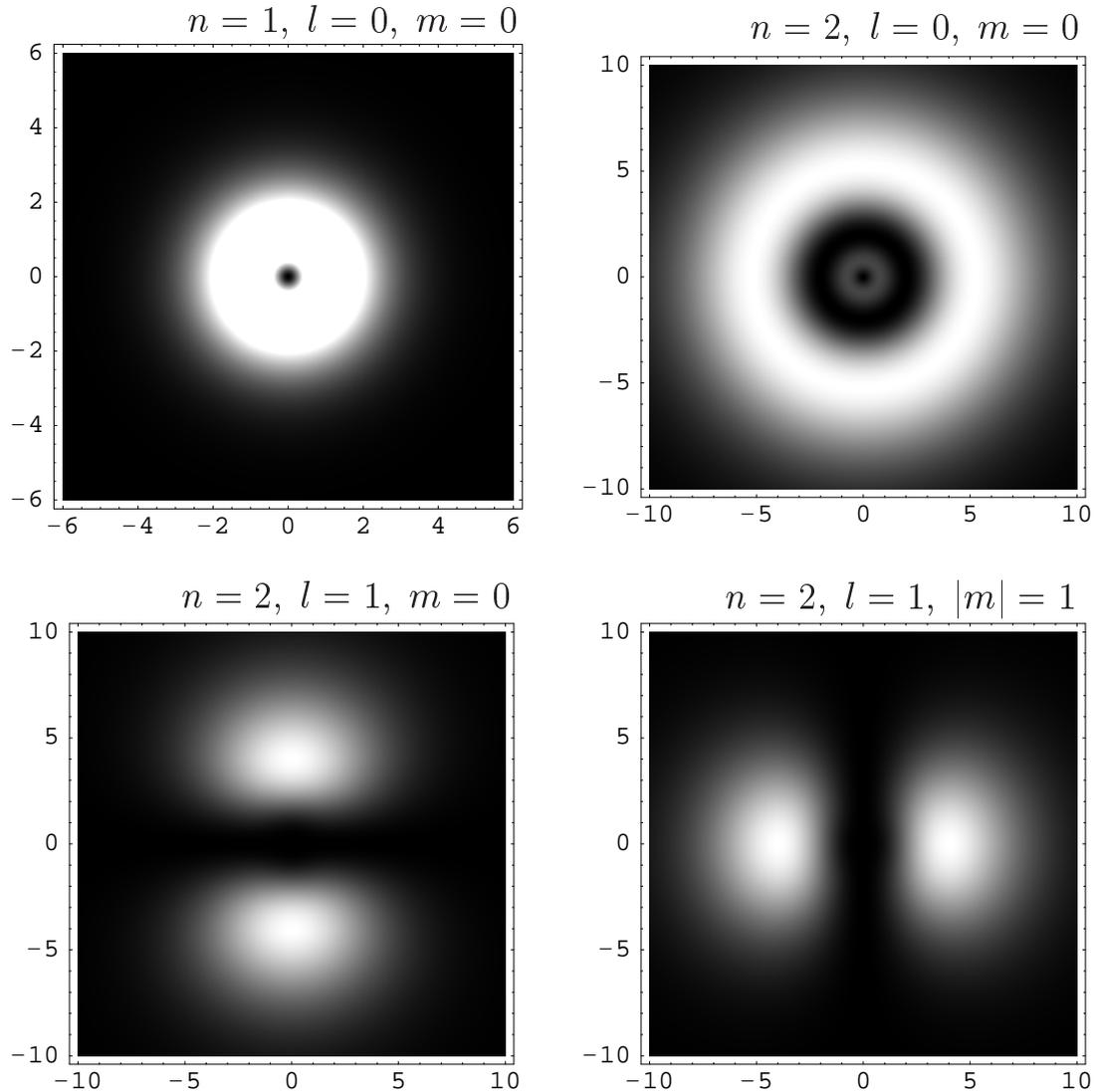
und

$$\langle \hat{r}^2 \rangle = \int_0^\infty dr r^2 w_{nl}(r) = \frac{1}{2} r_0^2 n^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (3.430)$$

woraus für das mittlere Schwankungsquadrat

$$\langle (\Delta \hat{r})^2 \rangle = \frac{1}{4} r_0^2 [n^2(n^2 + 2) - l^2(l+1)^2] \quad (3.431)$$

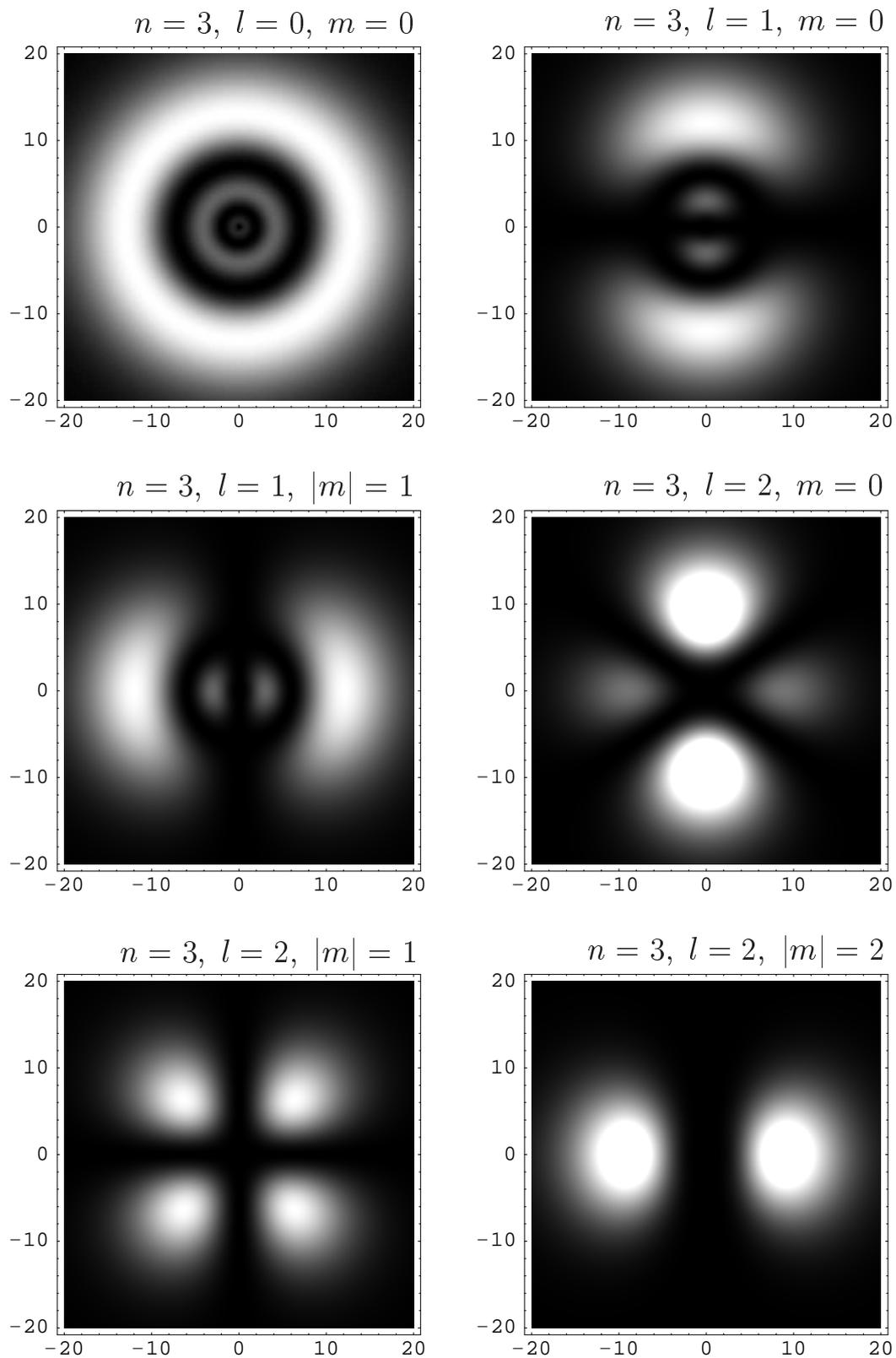
folgt. Die in Abb. 3.27 und 3.28 gezeigten Beispiele für die Aufent-

Abbildung 3.27: $w_{nlm}(\mathbf{r})$ [Gleichung (3.424)].

haltungswahrscheinlichkeitsdichte²⁴ $|\varphi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ zeigen diese in jeder die z -Achse enthaltenden Ebene (mit der Achsenskalierung in Einheiten von r_0).

Nach (3.406) gibt es abzählbar unendlich viele Energieniveaus E_n zwischen dem Grundzustand mit $E = E_1$ und $E = 0$. Die Abstände zwischen zwei aufeinanderfolgenden Niveaus werden mit wachsendem n immer kleiner. Bei Annäherung an den Wert $E = 0$ werden sie immer

²⁴Siehe auch <http://webphysics.davidson.edu/faculty/dmb/Hydrogenic/HydrogenicLab.html>.

Abbildung 3.28: $w_{nlm}(\mathbf{r})$ [Gleichung (3.424)].

dichter und häufen sich bei $E = 0$. Für positives E erwarten wir dann – entsprechend den qualitativen Überlegungen im Abschnitt 3.4 – ein kontinuierliches Spektrum von Energieeigenwerten, das sich bis Unendlich erstreckt. Die durch (3.376) und (3.392) definierten Größen werden jetzt rein imaginär,

$$E > 0 \quad \rightsquigarrow \quad \beta \rightarrow i\beta, \quad (3.432)$$

$$n \rightarrow -i \frac{1}{\beta r_0} \equiv -\frac{i}{k}, \quad (3.433)$$

ansonsten bleibt die Gleichung (3.398) nach wie vor gültig:

$$R_l(r) \sim r^l e^{-i\beta r} F\left(l + 1 + \frac{i}{k}, 2l + 2; 2i\beta r\right). \quad (3.434)$$

Es ist klar, daß die Abbruchbedingung (3.400) auf Grund des oszillatorischen Charakters (für $r \rightarrow \infty$) nunmehr entfällt und somit jeder nichtnegative k -Wert und folglich auch jeder nichtnegative Energieeigenwert E erlaubt ist. Jeder dieser Energieeigenwerte ist unendlichfach entartet, da unendlich viele Zustände mit ganzzahligen l -Werten zwischen Null und Unendlich (und mit allen bei den gegebenen l -Werten möglichen m -Werten) dazugehören. Dementsprechend lassen sich die durch den kontinuierlichen Parameter k (bzw. E) charakterisierbaren Eigenfunktionen

$$R_l(k, r) = N_l(k) \left(\frac{1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2ikr}{r_0}\right)^l \exp\left(\frac{-ikr}{r_0}\right) F\left(l + 1 + \frac{i}{k}, 2l + 2; \frac{2ikr}{r_0}\right) \quad (3.435)$$

nur im Sinne von

$$\int_0^\infty dr r^2 R_l^*(k, r) R_l(k', r) = \delta(k - k') \quad (3.436)$$

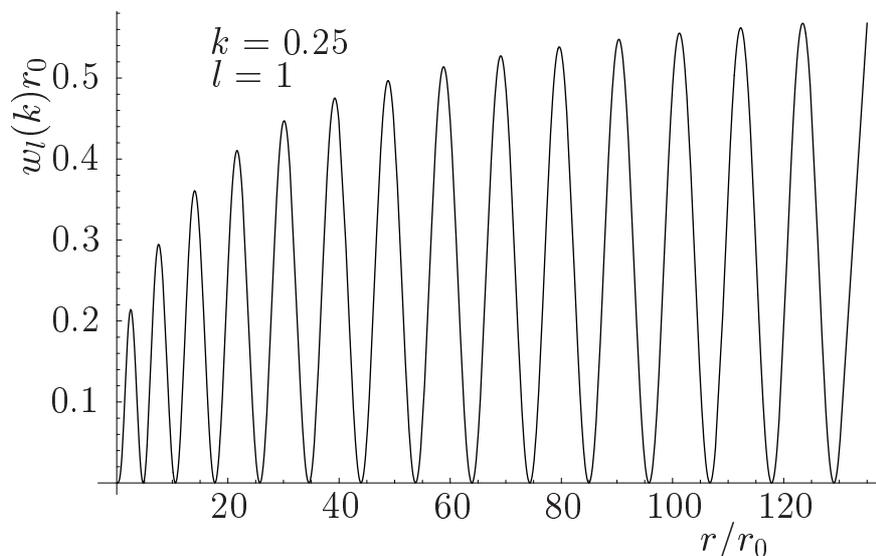
normieren. Es läßt sich zeigen, daß

$$N_l(k) = \frac{(-i)^l k e^{\pi/(2k)}}{(2l + 1)!} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left| \Gamma\left(l + 1 - \frac{i}{k}\right) \right| \quad (3.437)$$

gilt. Ein Beispiel für die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

$$w_l(k, r) = r^2 |R_l(k, r)|^2 \quad (3.438)$$

ist in Abb. 3.29 gezeigt.

Abbildung 3.29: $w_l(k, r)$ [Gleichung (3.438)].

Anmerkungen

- Die Entartung der Energieniveaus bezüglich der Drehimpulsquantenzahl l ist eine Eigentümlichkeit des Coulomb-Potentials $\sim r^{-1}$. Abweichungen davon führen zu einer Aufhebung dieser Entartung.
- Die Energieeigenfunktionen in der Form (3.417) sind offensichtlich nicht kugelsymmetrisch, obwohl das Wasserstoffproblem kugelsymmetrisch ist. Die Hervorhebung der z -Achse ist zufällig; ebensogut hätten wir die x - bzw. y -Achse hervorheben können. Jede Linearkombination der Energieeigenfunktionen $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ zum Energiewert E_n

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l c_{nlm} \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad (3.439)$$

ist ebenfalls eine Eigenfunktion zum Energiewert E_n . Ist keine Raumrichtung ausgezeichnet, stellt der Zustand, in dem alle $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ mit dem gleichen Gewicht

$$c_{nlm} = \frac{1}{n} \quad (3.440)$$

eingehen [vgl. (3.419)], einen kugelsymmetrischen Zustand dar.

- Befindet sich ein Elektron in einem stationären Zustand mit der Wellenfunktion

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}, t) = \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (3.441)$$

so kann ihm gemäß (3.46) die stationäre Stromdichte

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2im_e} [\varphi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) - \varphi_{nlm}(\mathbf{r}) \nabla \varphi_{nlm}^*(\mathbf{r})] \quad (3.442)$$

zugeschrieben werden. Wegen

$$\varphi_{nlm} \sim R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta) e^{im\phi}, \quad \varphi_{nlm}^* \sim R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta) e^{-im\phi}, \quad (3.443)$$

hat die Stromdichte offensichtlich keine r - und keine θ -Komponente,²⁵

$$j_r(\mathbf{r}) = j_\theta(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.444)$$

und die ϕ -Komponente lautet

$$j_\phi(\mathbf{r}) = \frac{m\hbar}{m_e r \sin \theta} |\varphi_{nlm}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.445)$$

Wir wollen das magnetische (Dipol-)Moment²⁶

$$\mathbf{m} = -\frac{1}{2} e \mu_0 \int d^3r \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (3.446)$$

berechnen, das mit dieser Stromdichte verknüpft ist. Mit

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = j_\phi(\mathbf{r}) \mathbf{e}_\phi \quad \rightsquigarrow \quad \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -r j_\phi(\mathbf{r}) \mathbf{e}_\theta \quad (3.447)$$

sowie

$$\mathbf{e}_\theta = \cos \theta \mathbf{e}_\rho - \sin \theta \mathbf{e}_z \quad (3.448)$$

²⁵ $\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \mathbf{e}_\theta r^{-1} \partial_\theta + \mathbf{e}_\phi (r \sin \theta)^{-1} \partial_\phi$

²⁶Siehe Abschnitt 4.4 der Vorlesung Elektrodynamik.

erhalten wir

$$\mathbf{m} = \frac{e\mu_0 m \hbar}{2m_e} \left[\underbrace{\int d^3r \cot \theta |\varphi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{e}_\rho}_0 - \mathbf{e}_z \underbrace{\int d^3r |\varphi_{nlm}(\mathbf{r})|^2}_1 \right] \quad (3.449)$$

(beachte, daß $|\varphi_{nlm}(\mathbf{r})|^2$ nicht von ϕ abhängt und somit das erste Integral auf der rechten Seite obiger Gleichung verschwindet), d.h.

$$\mathbf{m} = m_z \mathbf{e}_z, \quad m_z = -m\mu_B \quad (3.450)$$

mit

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_e} \quad (3.451)$$

als dem **Bohrschen Magneton**. Mit $L_z = m\hbar$ können wir also

$$m_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z \quad (3.452)$$

schreiben. Dies ist aber nichts anderes als der quantenmechanische Erwartungswert $\langle \hat{\mathbf{m}} \rangle$, wobei

$$\hat{\mathbf{m}} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \quad (3.453)$$

als Operator des magnetischen Moments angesehen werden kann. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der klassischen Theorie, nach der eine Punktladung q , die sich auf einer geschlossenen Bahn in einem Zentralkraftfeld bewegt, zu einem magnetischen Dipolmoment

$$\mathbf{m} = \frac{\mu_0 q}{2m_q} \mathbf{L} \quad (3.454)$$

Anlaß gibt.

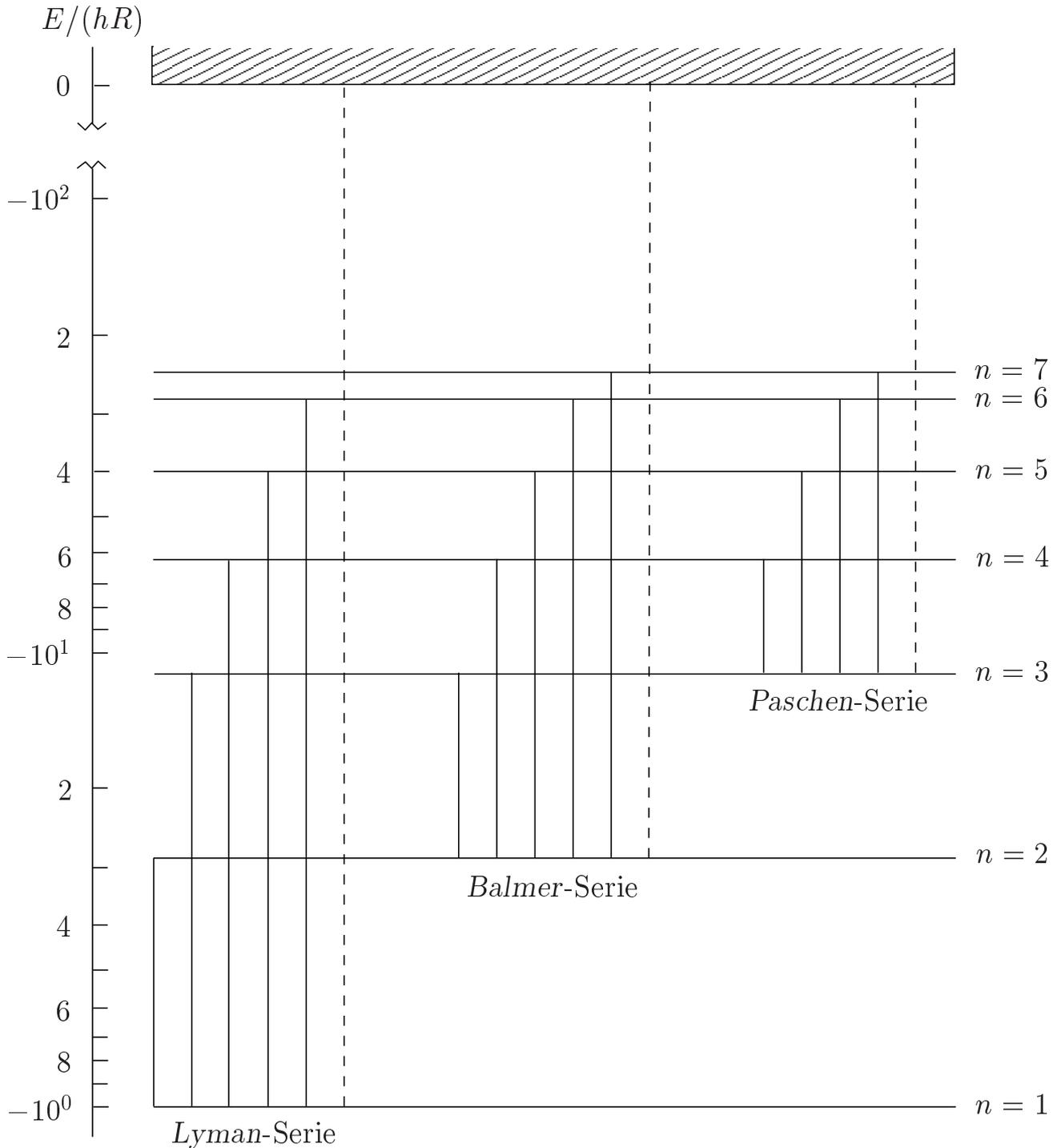


Abbildung 3.30: Termschema des Wasserstoffatoms.

- Ein in einem angeregten Zustand der Energie E_n ($n > 1$) befindliches Elektron kann unter Emission von elektromagnetischer

Strahlung in einen Zustand mit der Energie $E_{n'}$ ($n' < n$) übergehen, wobei für die Kreisfrequenz der Strahlung die Bohrsche Bedingung

$$\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'})/\hbar \quad (3.455)$$

gilt, d.h. mit (3.406)

$$\omega_{nn'} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 \hbar} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n' < n), \quad (3.456)$$

bzw.

$$\nu_{nn'} = \frac{\omega_{nn'}}{2\pi} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.457)$$

wobei [mit r_0 aus (3.373)]

$$R = \frac{Ze^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 r_0 \hbar} = \frac{Z^2 e^4 m_e}{(4\pi)^3 \epsilon_0^2 \hbar^3} \quad (3.458)$$

die **Rydberg-Konstante** ist. Die Größe $E_n/h = -R/n^2$ wird auch *Spektralterm* genannt. Alle Übergänge mit dem gleichen unteren Energieniveau (n) bilden eine *Spektralserie*. Die Serien werden üblicherweise als *Lyman-Serie* ($n = 1$), *Balmer-Serie* ($n = 2$), *Paschen-Serie* ($n = 3$), *Bracket-Serie* ($n = 4$) und *Pfund-Serie* ($n = 5$) bezeichnet.

Kapitel 4

Die Dirac-Formulierung der Quantentheorie

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems kann bekanntlich durch die Wahrscheinlichkeitsamplituden für einen vollständigen Satz verträglicher Observablen dargestellt werden, wobei in der Atom- und Molekülphysik die Ortsdarstellung üblicherweise zur Anwendung kommt. Die vielfältigen Möglichkeiten der Darstellung von quantenmechanischen Zuständen kann in gewisser Weise mit der Vielfalt der komponentenmäßigen Zerlegung – je nach Wahl des Koordinatensystems – von Vektoren des dreidimensionalen Raums verglichen werden, wie die auf Dirac zurückgehende abstrakte Vektorformulierung der Quantentheorie zeigt. Danach wird der Zustand eines quantenmechanischen Systems durch einen normierbaren Vektor in einem dem System zuzuordnenden unitären Vektorraum (d.h. in einem linearen, komplexen, metrischen Vektorraum) repräsentiert. Dabei ist es in der Regel notwendig, einen unitären Raum mit unendlich vielen Dimensionen zu verwenden, d.h. einen (sowohl eigentliche als auch uneigentliche Elemente umfassenden) erweiterten Hilbert-Raum.

4.1 Mathematische Grundlagen

Bevor wir den Zusammenhang mit der Quantenmechanik darstellen, wollen wir zunächst kurz auf die mathematischen Grundlagen eingehen und eine Zusammenfassung der Eigenschaften von (erweiterten)

Hilbert-Räumen geben.

4.1.1 Hilbert-Raum-Vektoren

Die Erweiterung der Konzeption des üblichen Vektorraumes ins Komplexe führt zu einem endlich-dimensionalen bzw. abzählbar unendlich-dimensionalen unitären Vektorraum, einem Hilbert-Raum \mathcal{H} .¹ Wir wollen die Elemente eines solchen Raums mit $|\varphi\rangle, |\psi\rangle, \dots, |a\rangle, |b\rangle, \dots$ bezeichnen. Das von Dirac eingeführte Symbol $|\ \rangle$ soll den Vektorcharakter der Elemente zum Ausdruck bringen.

- \mathcal{H} ist ein linearer Raum. Seine Elemente sollen die aus der gewöhnlichen Vektorrechnung bekannten linearen Gesetze erfüllen. So ist der aus zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ gebildete Summenvektor $|\psi\rangle + |\varphi\rangle$ wieder ein Element des Hilbert-Raums,

$$|\psi\rangle + |\varphi\rangle = |\chi\rangle \in \mathcal{H}, \quad (4.1)$$

und für die Vektoraddition gelten die Gesetze der Kommutativität,

$$|\psi\rangle + |\varphi\rangle = |\varphi\rangle + |\psi\rangle, \quad (4.2)$$

und der Assoziativität,

$$(|\psi\rangle + |\varphi\rangle) + |\chi\rangle = |\psi\rangle + (|\varphi\rangle + |\chi\rangle). \quad (4.3)$$

Das Produkt einer komplexen Zahl c mit einem Vektor $|\psi\rangle$ ist wieder ein Hilbert-Raum-Vektor,²

$$c|\psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad (4.4)$$

wobei das Distributivgesetz gilt,

$$c(|\varphi\rangle + |\psi\rangle) = c|\varphi\rangle + c|\psi\rangle, \quad (4.5)$$

$$(c_1 + c_2)|\varphi\rangle = c_1|\varphi\rangle + c_2|\varphi\rangle. \quad (4.6)$$

¹Strenggenommen hat man es in der Quantentheorie immer mit unendlich-dimensionalen Räumen zu tun. Jedoch ist es in vielen Fällen ausreichend, die Untersuchungen auf endlich-dimensionale Unterräume zu beschränken, für die natürlich auch die im weiteren zu besprechenden Eigenschaften von Hilbert-Räumen sinngemäß zur Anwendung kommen.

²Die Vektoren $|\psi\rangle$ und $c|\psi\rangle$ werden auch als zueinander parallel bezeichnet.

- \mathcal{H} ist ein metrischer Raum. Zwischen zwei Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ aus \mathcal{H} ist ein komplexwertiges Skalarprodukt erklärt,³

$$\langle\varphi|\psi\rangle = c \quad (c - \text{komplexe Zahl}), \quad (4.7)$$

das folgende Eigenschaften besitzt:

- (a) Das Skalarprodukt von $|\psi\rangle = c|\chi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ (c - komplexe Zahl) ist

$$\langle\varphi|\psi\rangle = c\langle\varphi|\chi\rangle. \quad (4.8)$$

- (b) Für das Skalarprodukt von $|\psi\rangle = |\chi\rangle + |\lambda\rangle$ und $|\varphi\rangle$ gilt das Distributivgesetz

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\chi\rangle + \langle\varphi|\lambda\rangle. \quad (4.9)$$

- (c) Vertauschen der Reihenfolge der Vektoren im Skalarprodukt liefert das konjugiert Komplexe des ursprünglichen Skalarprodukts,

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*, \quad (4.10)$$

d.h., das Skalarprodukt ist i. allg. nicht assoziativ. Aus (4.10) folgt sofort, daß $\langle\psi|\psi\rangle$ immer reell ist.

- (d) Es wird nun gefordert, daß

$$0 \leq \langle\psi|\psi\rangle < \infty \quad (4.11)$$

gilt, wobei das Gleichheitszeichen nur dann gelten soll, wenn $|\psi\rangle$ der gemäß

$$|0_V\rangle + |\varphi\rangle = |\varphi\rangle \quad (4.12)$$

($|\varphi\rangle$ - beliebiger Vektor) definierte Nullvektor $|0_V\rangle$ ist. Die Forderung (4.12) bedeutet, daß Hilbert-Raum-Vektoren normierbar sind. Da $\langle\psi|\psi\rangle$ nicht negativ wird, ist es somit möglich – in völliger Analogie zur üblichen Vektoralgebra – die Länge oder Norm eines Vektors zu definieren:

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}. \quad (4.13)$$

³Die Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ werden als zueinander orthogonal bezeichnet, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet, $\langle\varphi|\psi\rangle = 0$.

- \mathcal{H} ist vollständig. Für jede (abzählbar unendliche) konvergente Folge von linear unabhängigen Vektoren $|\psi_n\rangle$ aus \mathcal{H} existiert ein Vektor $|\psi\rangle$ aus \mathcal{H} , so daß

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |\psi_n\rangle = |\psi\rangle \quad (4.14)$$

gilt. Eine (abzählbar unendliche) Folge ist konvergent, wenn der Abstand

$$\| |\psi_n - \psi_{n'}\rangle \| = \sqrt{\langle \psi_n - \psi_{n'} | \psi_n - \psi_{n'} \rangle} \quad (4.15)$$

($|\psi_n - \psi_{n'}\rangle = |\psi_n\rangle - |\psi_{n'}\rangle$) zweier Vektoren $|\psi_n\rangle$ und $|\psi_{n'}\rangle$ der Folge mit wachsendem n und n' beliebig klein gemacht werden kann. Die Vektoren $|\psi_n\rangle$ und $|\psi_{n'}\rangle$ sind linear unabhängig, wenn für beliebige komplexe Zahlen c_n und $c_{n'}$ der Summenvektor $c_n|\psi_n\rangle + c_{n'}|\psi_{n'}\rangle$ ungleich dem Nullvektor ist (außer wenn $c_n = c_{n'} = 0$ ist).

- \mathcal{H} ist separabel. Es existiert ein Satz linear unabhängiger Vektoren, die den ganzen Hilbert-Raum aufspannen. Zu jedem Vektor $|\psi\rangle$ aus \mathcal{H} existiert somit eine (abzählbar unendliche) konvergente Folge von linear unabhängigen Vektoren $|\psi_n\rangle$ aus \mathcal{H} mit $|\psi\rangle$ als Grenzvektor,

$$|\psi\rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} |\psi_n\rangle. \quad (4.16)$$

Komponentenmäßige Darstellung von Vektoren

Es sei $\{|\varphi_n\rangle\}$ ein Satz von linear unabhängigen Vektoren, die den Hilbert-Raum ganz aufspannen. Jeder Vektor $|\psi\rangle$ kann dann in der Form

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |\varphi_n\rangle \quad (4.17)$$

angegeben werden. Die Vektoren $|\varphi_n\rangle$ können dabei als Basisvektoren und die komplexen Zahlen ψ_n als die Komponenten von $|\psi\rangle$ bezüglich dieser Basis angesehen werden.

Wie bei gewöhnlichen Vektoren wird das Rechnen besonders einfach, wenn orthonormierte Basisvektoren zugrunde gelegt werden. Be-

zeichnen wir diese einfach mit $|n\rangle$, so lautet (4.17)

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle \quad (4.18)$$

wobei nunmehr

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'} \quad (4.19)$$

gilt. Wir bilden das Skalarprodukt von $|\psi\rangle$ mit $|n'\rangle$ und erhalten aus (4.18)

$$\langle n'|\psi\rangle = \sum_n \psi_n \underbrace{\langle n'|n\rangle}_{\delta_{nn'}} = \psi_{n'}, \quad (4.20)$$

d.h., die Komponenten ψ_n sind – völlig analog zur gewöhnlichen Vektorrechnung – die Skalarprodukte des Vektors $|\psi\rangle$ mit den Basisvektoren $|n\rangle$:

$$\psi_n = \langle n|\psi\rangle \quad (4.21)$$

Wir setzen (4.21) in (4.18) ein und erhalten die Darstellung von $|\psi\rangle$ in der Basis der $\{|n\rangle\}$:

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle \quad (4.22)$$

Ein System von Basisvektoren wird als vollständiges Orthonormalsystem bezeichnet, wenn sich jeder Vektor des betrachteten Hilbert-Raums in der Form (4.22) darstellen läßt.

Erweiterter Hilbert-Raum

Während in den obigen Überlegungen der Index n die Basisvektoren in willkürlicher Weise durchnummeriert, erfolgt bei einer konkreten quantenmechanischen Festlegung der Basisvektoren durch ein Eigenwertproblem die Numerierung durch die entsprechenden Eigenwerte (oder durch eine Funktion dieser). Der Index n erhält somit die Bedeutung einer physikalischen Größe längs einer n -Achse oder allgemeiner einer Gesamtheit von physikalischen Größen in einem (mehrdimensionalen) n -Raum. Diese durch das Eigenwertproblem definierten (reellen) n -Werte können sowohl diskret (i. allg. nicht äquidistant) als auch kontinuierlich sein. Wenn n einem Kontinuum von Werten entspricht, wie es in der Quantenmechanik häufig der Fall ist, werden die Vektorkomponenten ψ_n zu einer komplexwertigen Funktion $\psi(n)$ der (reellen) kontinuierlichen Variablen n . Das System der Basisvektoren ist in diesem Fall jedoch nicht mehr abzählbar unendlich – im Gegensatz zu den Hilbert-Raum-Axiomen. Die (physikalische) Lösung des Problems, bei der die Axiome im Sinne einer Erweiterung des Hilbert-Raums etwas aufgeweicht werden, geht auf Dirac zurück.

Betrachten wir den Fall, daß n kontinuierlich ist und dieses Wertekontinuum – ähnlich wie beim Übergang von einer Fourier-Reihe zu einem Fourier-Integral – aus dem Grenzübergang diskreter n -Werte mit einem Abstand Δn für $\Delta n \rightarrow 0$ entsteht. Unser Ausgangspunkt ist der diskrete Satz von Hilbert-Raum-Vektoren $|n, \Delta n\rangle$ bei zunächst endlichem Abstand Δn benachbarter n -Werte. Für den Übergang zu kontinuierlichem n bilden wir in dem mit einem beliebigen Vektor $|\psi\rangle$ gebildeten Skalarprodukt $\langle n, \Delta n | \psi \rangle$ den Grenzwert

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\Delta n}} \langle n, \Delta n | \psi \rangle \equiv \psi(n). \quad (4.23)$$

Mit den Dirac-Vektoren

$$|n\rangle_{\text{D}} = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\Delta n}} |n, \Delta n\rangle \quad (4.24)$$

kann $\psi(n)$ als das Skalarprodukt von $|\psi\rangle$ mit $|n\rangle_{\text{D}}$ aufgefaßt werden, so daß in Verallgemeinerung von (4.21)

$$\psi(n) = {}_{\text{D}}\langle n | \psi \rangle \quad (4.25)$$

gilt. Die Verallgemeinerung von (4.22) erhalten wir, indem wir in

$$|\psi\rangle = \sum_n |n, \Delta n\rangle \langle n, \Delta n | \psi\rangle \quad (4.26)$$

den Grenzübergang $\Delta n \rightarrow 0$ vornehmen:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \lim_{\Delta n \rightarrow 0} \sum_n \Delta n \left(\frac{1}{\Delta n} |n, \Delta n\rangle \langle n, \Delta n | \psi\rangle \right) \\ &= \int dn |n\rangle_{\text{D}} {}_{\text{D}}\langle n | \psi\rangle = \int dn \psi(n) |n\rangle_{\text{D}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Wir bilden von

$$|\psi\rangle = \int dn \psi(n) |n\rangle_{\text{D}} \quad (4.28)$$

das Skalarprodukt mit $|n'\rangle_{\text{D}}$:

$${}_{\text{D}}\langle n' | \psi\rangle = \psi(n') = \int dn \psi(n) {}_{\text{D}}\langle n' | n\rangle_{\text{D}}. \quad (4.29)$$

Offensichtlich muß in Verallgemeinerung von (4.19)

$${}_{\text{D}}\langle n' | n\rangle_{\text{D}} = \delta(n - n') \quad (4.30)$$

gelten. Die Länge der Dirac-Vektoren ist also unendlich, jedoch sind Vektoren mit infinitesimal benachbarten Argumenten bereits orthogonal zueinander. Die Dirac-Vektoren sind daher keine eigentlichen (d.h. normierbaren), sondern uneigentlichen Vektoren des Hilbert-Raums. Ihre Hinzunahme stellt eine Erweiterung des Hilbert-Raums dar.

Im allgemeinen Fall kann das Basissystem sowohl diskrete als auch kontinuierliche Elemente enthalten, so daß

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle + \int dk \psi(k) |k\rangle_{\text{D}} \quad (4.31)$$

gilt. Wir wollen im weiteren auf die explizite Unterscheidung zwischen eigentlichen und (durch den Index D charakterisierten) uneigentlichen

Vektoren verzichten und unter $|\varphi\rangle, |\psi\rangle, \dots, |a\rangle, |b\rangle, \dots$ Vektoren des erweiterten Hilbert-Raums verstehen. Wir fassen die Gleichungen (4.19) und (4.30) zu

$$\langle a|a'\rangle = \delta(a, a') = \begin{cases} \delta_{aa'} & \text{im diskreten Fall,} \\ \delta(a - a') & \text{im kontinuierlichem Fall} \end{cases} \quad (4.32)$$

zusammen und schreiben (4.31) in der abkürzenden Form

$$|\psi\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a|\psi\rangle \quad (4.33)$$

mit $\langle a|\psi\rangle$ als Spaltenmatrix im diskreten Fall bzw. Funktion im kontinuierlichen Fall,

$$\langle a|\psi\rangle = \begin{cases} \psi_a & \text{im diskreten Fall,} \\ \psi(a) & \text{im kontinuierlichem Fall.} \end{cases} \quad (4.34)$$

Ist $|\psi\rangle$ ein normierbarer Vektor und gilt speziell

$$\langle \psi|\psi\rangle = 1, \quad (4.35)$$

so ist unschwer zu sehen, daß mit (4.10) aus (4.33) folgt:

$$\sum_a |\langle a|\psi\rangle|^2 = 1 \quad (4.36)$$

Basiswechsel

Unter Verwendung von (4.33) kann das Skalarprodukt zweier Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ durch die Komponenten dieser Vektoren in einer gegebenen Basis $\{|a\rangle\}$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\langle \varphi|\psi\rangle = \sum_a \langle \varphi|a\rangle \langle a|\psi\rangle. \quad (4.37)$$

Speziell im diskreten Fall kann die rechte Seite dieser Gleichung als Matrixmultiplikation aufgefaßt werden, wobei die $\langle \varphi|a\rangle = \langle a|\varphi\rangle^*$ als Elemente einer Zeilenmatrix und die $\langle a|\psi\rangle$ als Elemente einer Spaltenmatrix zu interpretieren sind.

Es seien $\{|a\rangle\}$ und $\{|b\rangle\}$ zwei verschiedene vollständige Orthonormalsysteme. Gemäß (4.37) hängen die Komponenten $\langle a|\psi\rangle$ und $\langle b|\psi\rangle$ eines Vektors $|\psi\rangle$ in den beiden Basen wie folgt zusammen:

$$\langle a|\psi\rangle = \sum_b \langle a|b\rangle \langle b|\psi\rangle \quad (4.38)$$

$$\langle b|\psi\rangle = \sum_a \langle b|a\rangle \langle a|\psi\rangle \quad (4.39)$$

Fassen wir die Transformationsformeln (4.38) und (4.39) als Matrixgleichungen auf, so vermittelt die Matrix

$$\mathbf{U} \hat{=} (\langle a|b\rangle) \quad (4.40)$$

die Transformation der Vektorkomponenten beim Übergang von der $|b\rangle$ -Basis zu der $|a\rangle$ -Basis gemäß (4.38). Die inverse Transformation (4.39), d.h. der Übergang von der $|a\rangle$ -Basis zu der $|b\rangle$ -Basis, wird durch die Matrix

$$\mathbf{U}^{-1} \hat{=} (\langle b|a\rangle) \quad (4.41)$$

vermittelt. Wegen

$$\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^* \quad (4.42)$$

[siehe (4.10)] entsteht die Matrix U^{-1} aus der Matrix U durch Transponieren und Übergang zum konjugiert Komplexen:

$$\boxed{U^{-1} = U^+} \quad (4.43)$$

Solche Matrizen werden als unitär bezeichnet. Der Übergang zwischen zwei (orthonormierten) Basissystemen wird also durch eine unitäre Transformation vermittelt.

Die Gleichungen (4.38) und (4.39) gestatten es, die Komponenten eines Vektors in einem gegebenen Basissystem in die Komponenten des gleichen Vektors in einem anderen Basissystem umzurechnen, d.h. von einer Darstellung des Vektors in eine andere überzugehen. Steht speziell a für kontinuierliche und b für diskrete Größen,

$$\langle a|\psi\rangle = \psi(a), \quad \langle b|\psi\rangle = \psi_b, \quad \langle a|b\rangle = \varphi_b(a), \quad (4.44)$$

so nehmen die Gleichungen (4.38) und (4.39) die Gestalt

$$\psi(a) = \sum_b \psi_b \varphi_b(a), \quad (4.45)$$

und

$$\psi_b = \int da \psi(a) \varphi_b^*(a) \quad (4.46)$$

an, wobei bei Gültigkeit von (4.36) die Normierungsbedingungen

$$\int da |\psi(a)|^2 = 1 \quad (4.47)$$

und

$$\sum_b |\psi_b|^2 = 1 \quad (4.48)$$

gelten. Offensichtlich kann $|\psi(a)|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte und $|\psi_b|^2$ als Wahrscheinlichkeit angesehen werden. Identifizieren wir beispielsweise a mit q aus Abschnitt 2.1 und b mit n aus Abschnitt 2.1, so sehen wir, daß (4.45) in (2.8) und (4.46) in (2.15) übergeht. Dementsprechend gehen die Normierungsbedingungen (4.47) und (4.48) in die Normierungsbedingungen (2.3) und (2.10) über.

bra- und ket-Vektoren (bracket-Formalismus)

Für die Formalisierung der Rechnungen erweist es sich als vorteilhaft, dem Zeichen $\langle\varphi|$ im Skalarprodukt $\langle\varphi|\psi\rangle$ der beiden Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ eine eigenständige Bedeutung zu geben. Dazu wird jedem Vektor $|\psi\rangle$ aus dem (erweiterten) Hilbert-Raum \mathcal{H} ein Vektor $\langle\psi|$ aus einem dualen Raum \mathcal{H}' zugeordnet. Das Skalarprodukt $\langle\varphi|\psi\rangle$ (*bra-c-ket*) kann somit als aus dem *bra*-Vektor $\langle\varphi|$ und dem *ket*-Vektor $|\psi\rangle$ gebildet aufgefaßt werden. Ist ein ket-Vektor $|\psi\rangle$ durch seine Komponenten $\langle a|\psi\rangle$ in einer gewissen Basis $\{|a\rangle\}$ in \mathcal{H} festgelegt,

$$|\psi\rangle = \sum_a |a\rangle \langle a|\psi\rangle, \quad (4.49)$$

so bestimmen sich die Komponenten $\langle\psi|a\rangle$ des entsprechenden bra-Vektors

$$\langle\psi| = \sum_a \langle\psi|a\rangle \langle a| \quad (4.50)$$

in der Basis $\{\langle a|\}$ in \mathcal{H}' gemäß (4.10):

$$\langle\psi|a\rangle = \langle a|\psi\rangle^*. \quad (4.51)$$

Die eindeutige Zuordnung der Räume \mathcal{H} und \mathcal{H}' ergibt sich aus der Angabe der sich entsprechenden Rechenregeln:

$$|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi|, \quad (4.52)$$

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + |\chi\rangle \leftrightarrow \langle\psi| = \langle\varphi| + \langle\chi|, \quad (4.53)$$

$$|\psi\rangle = c|\varphi\rangle \leftrightarrow \langle\psi| = \langle\varphi|c^*. \quad (4.54)$$

Produkt Räume

Im Hinblick auf physikalische Probleme, bei denen man sich ein Gesamtsystem in mehrere unabhängige Teilsysteme zerlegt denken kann, ist die Verwendung von Produkt Räumen von Vorteil. Die wesentlichen Züge lassen sich bereits an einem aus zwei Teilräumen bestehenden Produktraum erkennen. Betrachten wir zwei (erweiterte) Hilbert-Räume \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 ; die entsprechenden ket-Vektoren seien $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$. Die Eigenschaften der Vektoren

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \psi_2\rangle \quad (4.55)$$

aus dem Produktraum

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2 \quad (4.56)$$

sind durch folgende Beziehungen charakterisiert:

$$|\psi_1, \psi_2\rangle = |\psi_1\rangle|\psi_2\rangle = |\psi_2\rangle|\psi_1\rangle, \quad (4.57)$$

$$|\psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle + |\chi_1\rangle \quad \rightsquigarrow \quad |\psi_1, \psi_2\rangle = |\varphi_1\rangle|\psi_2\rangle + |\chi_1\rangle|\psi_2\rangle, \quad (4.58)$$

$$\langle \varphi_1, \varphi_2 | \psi_1, \psi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle \langle \varphi_2 | \psi_2 \rangle. \quad (4.59)$$

Das Produkt (4.55) heißt auch direktes Produkt. Es ist offensichtlich kommutativ und distributiv bezüglich der Addition.

4.1.2 Hilbert-Raum-Operatoren

Die Verallgemeinerung der gewöhnlichen Vektoralgebra auf den linearen, komplexen, metrischen Raum führte zu Vektoren im erweiterten Hilbert-Raum. Die entsprechende Verallgemeinerung der Vektorzuordnung mittels Tensoren führt auf lineare Operatoren. Wird ein Vektor $|\psi\rangle$ auf einen anderen Vektor $|\varphi\rangle$ abgebildet, so wollen wir dieser Abbildung einen Operator \hat{A} in dem Sinne zuordnen, daß

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad (4.60)$$

ist. Linearität bedeutet, daß die Beziehungen

$$\hat{A}(|\varphi\rangle + |\psi\rangle) = \hat{A}|\varphi\rangle + \hat{A}|\psi\rangle \quad (4.61)$$

und

$$\hat{A}(c|\psi\rangle) = c\hat{A}|\psi\rangle \quad (c - \text{komplexe Zahl}) \quad (4.62)$$

gelten.

Ein Operator \hat{A} ist vollständig bestimmt, wenn seine Wirkung auf alle Vektoren $|\psi\rangle$ des Definitionsgebiets \mathcal{D} des Operators bekannt ist. Zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} sind gleich,

$$\hat{A} = \hat{B}, \quad (4.63)$$

wenn

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{B}|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{D} \quad (4.64)$$

gilt.⁴ Wichtige spezielle Operatoren sind der Nulloperator $\hat{0}$,⁵

$$\hat{0}|\psi\rangle = |0_V\rangle, \quad (4.65)$$

und der Einheitsoperator \hat{I} ,

$$\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle. \quad (4.66)$$

Die Summen- und Produktbildung von Operatoren sind gemäß

$$(\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle \quad (4.67)$$

und

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) \quad (4.68)$$

definiert. Während für die Addition Kommutativität und Assoziativität gelten,

$$\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}, \quad (4.69)$$

$$(\hat{A} + \hat{B}) + \hat{C} = \hat{B} + (\hat{A} + \hat{C}), \quad (4.70)$$

gilt für die Multiplikation nur die Assoziativität,

$$(\hat{A}\hat{B})\hat{C} = \hat{A}(\hat{B}\hat{C}). \quad (4.71)$$

Fehlende Kommutativität der Multiplikation bedeutet bekanntlich, daß der Kommutator zweier Operatoren vom Nulloperator verschieden ist,

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv [\hat{A}, \hat{B}]_- = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq \hat{0}. \quad (4.72)$$

Die Bezeichnung $[\hat{A}, \hat{B}]_-$ für den Kommutator wird benutzt, um den Kommutator vom Antikommutator

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (4.73)$$

zu unterscheiden, der in der Quantentheorie ebenfalls eine wichtige Rolle spielt.

⁴Hier und im folgenden wollen wir – falls nichts anderes gesagt ist – immer Operatoren mit dem gleichen Definitionsgebiet betrachten.

⁵Die Gleichungen (4.65) und (4.66) gelten für beliebige Vektoren $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$.

Mit der Summe und dem Produkt von Operatoren sind auch Operatorfunktionen in Form von Polynomen und Potenzreihen erklärt,

$$\hat{B} = f(\hat{A}) = c_0 \hat{I} + c_1 \hat{A} + c_2 \hat{A}^2 + \dots, \quad (4.74)$$

z.B. die Operatorexponentialfunktion

$$e^{\hat{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{A}^k. \quad (4.75)$$

Analog können Funktionen von mehreren Operatoren definiert werden, die natürlich auch noch von c -Zahl-Parametern abhängen können,

$$\hat{B} = f(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3, \dots, z_1, z_2, z_3, \dots). \quad (4.76)$$

Die partiellen Ableitungen solcher Funktionen nach den c -Zahlparametern und den Operatoren sind gemäß (2.130) und (2.131) definiert,

$$\frac{\partial \hat{B}}{\partial z_i} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon^{-1} [f(\dots, z_i + \epsilon, \dots) - f(\dots, z_i, \dots)], \quad (4.77)$$

$$\frac{\partial \hat{B}}{\partial \hat{A}_i} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon^{-1} [f(\dots, \hat{A}_i + \epsilon \hat{I}, \dots) - f(\dots, \hat{A}_i, \dots)], \quad (4.78)$$

und es ist unschwer zu zeigen, daß die Produktregel gilt.

Ausgehend von der Definition der Wirkung eines linearen Operators \hat{A} auf einen ket-Vektor $|\psi\rangle$,

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle, \quad (4.79)$$

kann die Wirkung von \hat{A} auf einen bra-Vektor $\langle\varphi|$ definiert werden,

$$\langle\varphi|\hat{A} = \langle\varphi'|, \quad (4.80)$$

und zwar so, daß

$$\langle\varphi'|\psi\rangle = \langle\varphi|\psi'\rangle \quad (4.81)$$

gilt. Das heißt, es gilt das Assoziativgesetz der Multiplikation für das Dreifachprodukt aus $\langle\varphi|$, \hat{A} und $|\psi\rangle$. Somit kann auf eine Klammersetzung in diesem Produkt verzichtet und einfach $\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle$ geschrieben werden.

Ist \hat{A}_1 ein Operator, der nur auf Vektoren aus \mathcal{H}_1 eines Produktraums $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2$ wirkt,

$$\hat{A}_1|\psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle, \quad (4.82)$$

so liefert die Anwendung von \hat{A}_1 auf einen gemäß (4.55) definierten Produktraumvektor $|\psi_1\psi_2\rangle$

$$\hat{A}_1|\psi_1\psi_2\rangle = |\varphi_1\psi_2\rangle. \quad (4.83)$$

Wenn ein Operator \hat{A}_1 nur auf Vektoren aus \mathcal{H}_1 wirkt und ein Operator \hat{A}_2 nur auf Vektoren aus \mathcal{H}_2 , so vertauschen diese Operatoren offensichtlich in \mathcal{H} ,

$$[\hat{A}_1, \hat{A}_2] = 0. \quad (4.84)$$

Dyadische Darstellung des Einheitsoperators

Analog zur gewöhnlichen Vektor- und Tensorrechnung kann aus einem ket-Vektor und einem bra-Vektor ein dyadisches Produkt gebildet werden, das im Gegensatz zum Skalarprodukt einen Operator

$$\hat{O} = |\varphi\rangle\langle\chi| \quad (4.85)$$

darstellt, dessen Anwendung auf einen beliebigen Vektor $|\psi\rangle$ einen Vektor liefert, der parallel zu $|\varphi\rangle$ ist,⁶

$$\hat{O}|\psi\rangle = |\varphi\rangle \underbrace{\langle\chi|\psi\rangle}_c \quad (4.86)$$

(c - komplexe Zahl). Es ist klar, daß für $|\varphi\rangle \neq |\chi\rangle$ das dyadische Produkt (4.85) nicht kommutativ ist.

Gemäß (4.33) können wir

$$|\psi\rangle = \sum_a |a\rangle\langle a|\psi\rangle = \underbrace{\left(\sum_a |a\rangle\langle a|\right)}_{\hat{I}} |\psi\rangle \quad (4.87)$$

⁶Ist $|\psi\rangle$ senkrecht zu $|\chi\rangle$, liefert die Anwendung von \hat{O} auf $|\psi\rangle$ den Nullvektor.

schreiben, und folglich muß für ein (beliebiges) vollständiges Orthonormalsystem $\{|a\rangle\}$ die Beziehung

$$\hat{I} = \sum_a |a\rangle\langle a| \quad (4.88)$$

gelten.⁷ Von der Beziehung (4.88) wird sehr häufig Gebrauch gemacht, da in einer Vektor- und/oder Operatorgleichung stets Einheitsoperatoren eingeschoben werden können, ohne die Gültigkeit der Gleichung zu verletzen. Das einfachste Beispiel ist die komponentenmäßige Darstellung (4.33) eines Vektors $|\psi\rangle$ selbst, die sofort aus der Identität $|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle$ mit \hat{I} gemäß (4.88) folgt. Ein anderes einfaches Beispiel ist die komponentenmäßige Darstellung (4.37) des Skalarprodukts zweier Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{I}|\psi\rangle = \langle\varphi|\left(\sum_a |a\rangle\langle a|\right)|\psi\rangle = \sum_a \langle\varphi|a\rangle\langle a|\psi\rangle. \quad (4.89)$$

Komponentenmäßige Darstellung von Operatoren

Die komponentenmäßige Darstellung eines Operators \hat{A} findet man durch beidseitiges Multiplizieren mit dem Einheitsoperator in der Form (4.88):

$$\hat{B} = \hat{I}\hat{B}\hat{I} = \sum_a \sum_{a'} |a\rangle\langle a|\hat{B}|a'\rangle\langle a'| \quad (4.90)$$

Die komplexen Zahlen $\langle a|\hat{B}|a'\rangle$ stellen die Komponenten des Operators \hat{B} – auch Matrixelemente des Operators genannt – in der gewählten Basis $\{|a\rangle\}$ dar. Der Operatorcharakter kommt durch die dyadischen Produkte $|a\rangle\langle a'|$ zum Ausdruck.

Multiplizieren wir die Gleichung

$$|\varphi\rangle = \hat{B}|\psi\rangle \quad (4.91)$$

⁷Die Gleichung (4.88) wird auch als Vollständigkeitsrelation bezeichnet.

von links mit $\langle a|$ und schieben wir den Einheitsoperator ein ($\hat{B} \rightarrow \hat{B}\hat{I}$), so erhalten wir mit (4.88) die Abbildung der Vektorkomponenten $\langle a|\psi\rangle$ auf die Vektorkomponenten $\langle a|\varphi\rangle$:

$$\langle a|\varphi\rangle = \sum_{a'} \langle a|\hat{B}|a'\rangle \langle a'|\psi\rangle \quad (4.92)$$

Ist a diskret, kann (4.92) als Matrixgleichung aufgefaßt werden,

$$\varphi_a = \sum_a B_{aa'} \psi_{a'}, \quad (4.93)$$

$$B_{aa'} = \langle a|\hat{B}|a'\rangle. \quad (4.94)$$

Ist a kontinuierlich, stellt (4.93) eine Integralgleichung dar,

$$\varphi(a) = \int da' B(a, a') \psi(a'), \quad (4.95)$$

$$B(a, a') = \langle a|\hat{B}|a'\rangle. \quad (4.96)$$

Identifizieren wir a beispielsweise mit q aus Abschnitt 2.2, so sehen wir, daß die Gleichung (4.95) genau der Gleichung (2.27) entspricht.⁸

Spur eines Operators

Unter der Spur eines Operators wird die Summe (bzw. das Integral) über seine Diagonalmatrixelemente bezüglich einer gegebenen Basis verstanden:

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_a \langle a|\hat{A}|a\rangle \quad (4.97)$$

⁸Die Gleichung (4.95) kann natürlich auch in der kompakten Form $\varphi(a) = \hat{B}\psi(a)$ geschrieben werden, wobei der Operator \hat{B} nunmehr nur die Integraltransformation gemäß (4.95) bedeutet. Strenggenommen müßte für einen Operator dieser Art, der sich auf eine spezielle Darstellung bezieht, ein anderes Symbol als für den „abstrakten“ Operator in (4.91) verwendet werden.

Die Spur ist unabhängig vom gewählten Basissystem:

$$\begin{aligned}
\text{Tr } \hat{A} &= \sum_a \langle a | \hat{A} | a \rangle \\
&= \sum_a \sum_b \sum_{b'} \langle a | b \rangle \langle b | \hat{A} | b' \rangle \langle b' | a \rangle \\
&= \sum_b \sum_{b'} \langle b | \hat{A} | b' \rangle \left(\sum_a \langle b' | a \rangle \langle a | b \rangle \right) \\
&= \sum_b \sum_{b'} \langle b | \hat{A} | b' \rangle \delta(b, b'), \tag{4.98}
\end{aligned}$$

d.h.

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_b \langle b | \hat{A} | b \rangle. \tag{4.99}$$

Analog läßt sich zeigen, daß

$$\text{Tr } (\hat{A}\hat{B}) = \text{Tr } (\hat{B}\hat{A}) \tag{4.100}$$

gilt und somit unter der Spur zyklisch vertauscht werden darf,

$$\text{Tr } (\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Tr } (\hat{B}\hat{C}\hat{A}) = \text{Tr } (\hat{C}\hat{A}\hat{B}). \tag{4.101}$$

Inverse, hermitesch-adjungierte und unitäre Operatoren

Ist die Vektorzuordnung

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \tag{4.102}$$

umkehrbar eindeutig, so ist durch die Umkehrung

$$|\psi\rangle = \hat{A}^{-1}|\varphi\rangle \tag{4.103}$$

der zu \hat{A} inverse Operator \hat{A}^{-1} definiert, wobei folgende Beziehungen gelten:

$$\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{I}, \tag{4.104}$$

$$(\hat{A}^{-1})^{-1} = \hat{A}, \tag{4.105}$$

$$(c\hat{A})^{-1} = c^{-1}\hat{A}^{-1} \quad (c - \text{komplexe Zahl}), \tag{4.106}$$

$$(\hat{A}\hat{B})^{-1} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1}. \quad (4.107)$$

Es sei \hat{A} eine Funktion von einem Parameter z ; folglich ist auch \hat{A}^{-1} eine Funktion von z . Die Ableitung von \hat{A}^{-1} nach z kann über die Produktregel berechnet werden:

$$0 = \frac{d\hat{I}}{dz} = \frac{d(\hat{A}\hat{A}^{-1})}{dz} = \frac{d\hat{A}}{dz}\hat{A}^{-1} + \hat{A}\frac{d\hat{A}^{-1}}{dz} \quad (4.108)$$

und folglich

$$\frac{d\hat{A}^{-1}}{dz} = -\hat{A}^{-1}\frac{d\hat{A}}{dz}\hat{A}^{-1}. \quad (4.109)$$

Als der zu dem Operator \hat{A} hermitesch-adjungierte Operator \hat{A}^\dagger wird derjenige Operator bezeichnet, für den bei Gültigkeit der Gleichung

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad (4.110)$$

die Gleichung

$$\langle\varphi| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger \quad (4.111)$$

folgt, d.h.

$$\langle\chi|\varphi\rangle = \langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (4.112)$$

und

$$\langle\varphi|\chi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\chi\rangle. \quad (4.113)$$

Wegen

$$\langle\varphi|\chi\rangle = \langle\chi|\varphi\rangle^* \quad (4.114)$$

[Gleichung (4.10)] gilt also:⁹

$$\langle\psi|\hat{A}^\dagger|\chi\rangle = \langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle^* \quad (4.115)$$

Ein Operator \hat{A} ist bekanntlich hermitesch, wenn

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (4.116)$$

⁹Beachte, daß die Gleichung (4.115) genau der Definition (2.51) entspricht. Dementsprechend gelten natürlich auch die Relationen (2.52) – (2.52). Ferner gilt $(|\psi\rangle\langle\varphi|)^\dagger = |\varphi\rangle\langle\psi|$.

gilt. Entsprechend heißt ein Operator antihermitesch, falls

$$\hat{A} = -\hat{A}^\dagger \quad (4.117)$$

ist. Von einem unitären Operator wird gesprochen, wenn der hermitesch-adjungierte Operator gleich dem inversen Operator ist,

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}^{-1}, \quad (4.118)$$

und folglich

$$\hat{A}\hat{A}^\dagger = \hat{A}^\dagger\hat{A} = \hat{I} \quad (4.119)$$

gilt.

Aus (4.115) ist ersichtlich, daß (in einer diskreten Basis) die Komponentenmatrix eines Operators \hat{A}^\dagger gleich der adjungierten (d.h. transponierten und komplex konjugierten) Matrix des Operators \hat{A} ist. Da dies auch für die Elemente der zu Vektoren $|\psi\rangle$ und $\langle\psi|$ gehörenden (Spalten- bzw. Zeilen-)Matrizen gilt, kann

$$\langle\psi| = (|\psi\rangle)^\dagger \quad \rightsquigarrow \quad |\psi\rangle = (\langle\psi|)^\dagger \quad (4.120)$$

geschrieben werden.

Projektionsoperatoren

Die Projektion eines beliebigen Vektors $|\psi\rangle$ auf einen vorgegebenen Vektor $|\varphi\rangle$,

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\varphi\rangle\langle\varphi|\psi\rangle, \quad (4.121)$$

kann durch den Projektionsoperator

$$\hat{P}_{|\varphi\rangle} = |\varphi\rangle\langle\varphi| \quad (4.122)$$

beschrieben werden,

$$\hat{P}_{|\varphi\rangle}|\psi\rangle = |\varphi\rangle\langle\varphi|\psi\rangle. \quad (4.123)$$

Offensichtlich gilt

$$\hat{P}_{|\varphi\rangle}^2 = |\varphi\rangle\langle\varphi|\varphi\rangle\langle\varphi| = \langle\varphi|\varphi\rangle\hat{P}_{|\varphi\rangle}, \quad (4.124)$$

so daß im Falle der Projektion auf einen (eigentlichen) Einheitsvektor die Beziehung

$$\hat{P}_{|\varphi\rangle}^2 = \hat{P}_{|\varphi\rangle} \quad (4.125)$$

erfüllt ist.

Es sei $\{|a\rangle\}$ eine vollständige Orthonormalbasis. Der der Projektion eines beliebigen Vektors $|\psi\rangle$ auf einen herausgegriffenen Einheitsvektor $|a\rangle$ zugeordnete Projektionsoperator ist

$$\hat{P}_{|a\rangle} = |a\rangle\langle a| \quad (4.126)$$

und es gilt

$$\hat{P}_{|a\rangle}\hat{P}_{|a'\rangle} = |a\rangle \underbrace{\langle a|a'\rangle}_{\delta(a, a')} \langle a'|, \quad (4.127)$$

d.h.

$$\hat{P}_{|a\rangle}\hat{P}_{|a'\rangle} = \hat{P}_{|a\rangle}\delta(a, a'), \quad (4.128)$$

ausführlich:

$$\hat{P}_{|a\rangle}\hat{P}_{|a'\rangle} = \begin{cases} \hat{P}_{|a\rangle}\delta_{aa'} & \text{im diskreten Fall,} \\ \hat{P}_{|a\rangle}\delta(a - a') & \text{im kontinuierlichen Fall} \end{cases} \quad (4.129)$$

Es ist klar, daß (4.125) dem diskreten Fall entspricht.

Neben der Projektion eines Vektors $|\psi\rangle$ auf nur einen der Einheitsvektoren $\{|a\rangle\}$ ist die Projektion auf einen Unterraum $\mathcal{S} \subseteq \mathcal{H}$ von Interesse:

$$\hat{P}_{\mathcal{S}} = \sum_a' |a\rangle\langle a| \quad (4.130)$$

Der Strich bedeutet, daß die Summation (Integration) nur über Basisvektoren $|a\rangle \in \mathcal{S}$ zu erstrecken ist. Offensichtlich gilt dann immer:

$$\hat{P}_{\mathcal{S}}^2 = \hat{P}_{\mathcal{S}} \quad (4.131)$$

4.1.3 Eigenwertproblem hermitescher Operatoren

Von speziellem Interesse sind für einen gegebenen Operator \hat{A} diejenigen Vektoren $|\chi\rangle$, für die $\hat{A}|\chi\rangle$ parallel zu $|\chi\rangle$ ist,

$$\hat{A}|\chi\rangle = \lambda|\chi\rangle \quad (4.132)$$

(λ - komplexe Zahl). Der Vektor $|\chi\rangle$ heißt rechtsseitiger Eigenvektor bzw. einfach Eigenket von \hat{A} zum Eigenwert λ . Die Gesamtheit der Eigenwerte bildet das Eigenwertspektrum des Operators \hat{A} . Entartung liegt vor, wenn zu einem Eigenwert mehrere (linear unabhängige) Eigenkets existieren. Ist

$$\hat{B} = f(\hat{A}) \quad (4.133)$$

und gilt die Eigenwertgleichung (4.132), so ist $|\chi\rangle$ auch ein Eigenket von \hat{B} , und zwar zum Eigenwert $f(\lambda)$,

$$\hat{B}|\chi\rangle = f(\hat{A})|\chi\rangle = f(\lambda)|\chi\rangle. \quad (4.134)$$

Wie wir bereits wissen, kommt hermiteschen Operatoren eine ganz besondere Bedeutung zu. Dabei gelten für das Eigenwertproblem hermitescher Operatoren die bereits in den Abschnitten 2.2 und 2.8 angegebenen Sätze, deren Herleitung im (abstrakten) bracket-Formalismus völlig analog zu der in den genannten Abschnitten gegebenen komponentenmäßigen Herleitung ist. Betrachten wir beispielsweise zwei Eigenkets $|\chi_1\rangle$ und $|\chi_2\rangle$, die zu den Eigenwerten λ_1 und λ_2 gehören,

$$\hat{A}|\chi_1\rangle = \lambda_1|\chi_1\rangle, \quad (4.135)$$

$$\hat{A}|\chi_2\rangle = \lambda_2|\chi_2\rangle. \quad (4.136)$$

Multiplikation der Gleichung (4.135) von links mit dem bra-Vektor $\langle\chi_2|$ ergibt

$$\langle\chi_2|\hat{A}|\chi_1\rangle = \lambda_1\langle\chi_2|\chi_1\rangle. \quad (4.137)$$

Die zu (4.136) hermitesch adjungierte Gleichung

$$\langle\chi_2|\hat{A}^\dagger = \langle\chi_2|\lambda_2^* \quad (4.138)$$

multiplizieren wir von rechts mit dem ket-Vektor $|\chi_1\rangle$ und erhalten

$$\langle\chi_2|\hat{A}^\dagger|\chi_1\rangle = \langle\chi_2|\chi_1\rangle\lambda_2^*. \quad (4.139)$$

Subtraktion der Gleichung (4.139) von der Gleichung (4.137) führt für $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ auf die zu (2.67) analoge Gleichung

$$(\lambda_1 - \lambda_2^*) \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle = 0, \quad (4.140)$$

woraus geschlossen werden kann, daß die Eigenwerte eines hermiteschen Operators reell und die Eigenkets, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören, zueinander orthogonal sind. Falls Entartung vorliegt, können – völlig analog zu den Überlegungen im Abschnitt 2.2 – die zu einem Eigenwert gehörenden (linear unabhängigen) Eigenkets orthogonalisiert und natürlich auch noch normiert werden. Sind \hat{A} und \hat{B} zwei voneinander unabhängige hermitesche Operatoren, deren Kommutator verschwindet,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \quad \hat{B} = \hat{B}^\dagger, \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad \hat{B} \neq f(\hat{A}), \quad (4.141)$$

so besitzen sie gemäß Abschnitt 2.8 ein gemeinsames Eigenvektorensystem, und umgekehrt impliziert ein gemeinsames Eigenvektorensystem Vertauschbarkeit der Operatoren. Damit kann jedem vollständigen Orthonormalsystem ein Satz von vertauschbaren hermiteschen Operatoren so zugeordnet werden, daß deren Eigenvektorensystem gerade durch dieses Orthonormalsystem gegeben ist.

4.1.4 Unitäre Transformationen

Eine Vektorzuordnung der Art

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \quad (4.142)$$

mit

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger \quad (4.143)$$

wird als unitäre Transformation bezeichnet. Gemäß (4.110) und (4.111) impliziert die Gleichung (4.142)

$$\langle \psi' | = \langle \psi | \hat{U}^\dagger, \quad (4.144)$$

und somit gilt für das Skalarprodukt zweier Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ bei einer unitären Transformation

$$\langle\varphi'|\psi'\rangle = \langle\varphi|\underbrace{\hat{U}^\dagger\hat{U}}_{\hat{I}}|\psi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle. \quad (4.145)$$

Folglich stellt das Skalarprodukt zweier Vektoren bei unitären Transformationen eine Invariante dar. Dies gilt natürlich auch für das Skalarprodukt von Vektoren $\hat{A}|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$, das in der Form

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{I}\hat{A}\hat{I}|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle = \langle\varphi'|\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger|\psi'\rangle \quad (4.146)$$

geschrieben werden kann, so daß

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\varphi'|\hat{A}'|\psi'\rangle \quad (4.147)$$

ist, wobei

$$\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger \quad (4.148)$$

offensichtlich als Transformationsgesetz für Operatoren angesehen werden kann.¹⁰

Betrachten wir die Transformation eines Operators \hat{B} ,

$$\hat{B}' = \hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger, \quad (4.149)$$

der als Operatorfunktion

$$\hat{B} = f(\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3, \dots) \quad (4.150)$$

definiert ist. Wie unschwer zu zeigen ist,¹¹ gilt dann

$$\begin{aligned} \hat{B}' &= \hat{U}\hat{B}\hat{U}^\dagger \\ &= f(\hat{U}\hat{A}_1\hat{U}^\dagger, \hat{U}\hat{A}_2\hat{U}^\dagger, \hat{U}\hat{A}_3\hat{U}^\dagger, \dots) \\ &= f(\hat{A}'_1, \hat{A}'_2, \hat{A}'_3, \dots). \end{aligned} \quad (4.151)$$

¹⁰Wird $|\psi'\rangle = \hat{U}^\dagger|\psi\rangle$ gesetzt, gilt offensichtlich $\hat{A}' = \hat{U}^\dagger\hat{A}\hat{U}$.

¹¹Man schiebe zwischen benachbarte Operatoren \hat{A}_i und \hat{A}_{i+1} den Einheitsoperator gemäß $\hat{A}_i\hat{A}_{i+1} = \hat{A}_i\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}_{i+1}$ ein. Beachte, daß die Gleichung (4.151) generell für Transformationen der Art $\hat{B}' = \hat{U}\hat{B}\hat{U}^{-1}$ gültig ist, auch wenn $\hat{U}^{-1} \neq \hat{U}^\dagger$ ist.

4.1.5 G -Darstellung

Es sei $\hat{G} \hat{=} \hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$ ein Satz von hermiteschen Operatoren, der in dem Sinne vollständig ist, daß sein Eigenvektorensystem $\{|g\rangle \hat{=} |g^{(1)}, g^{(2)}, \dots, g^{(n)}\rangle\}$ als ein vollständiges Orthonormalsystem (im erweiterten Hilbert-Raum) angesehen werden kann:

$$\hat{G}|g\rangle = g|g\rangle, \quad (4.152)$$

$$\langle g|g'\rangle = \delta(g, g'), \quad (4.153)$$

$$\sum_g |g\rangle\langle g| = \hat{I}. \quad (4.154)$$

Jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ kann dann gemäß (4.33) in der komponentenmäßigen Form

$$|\psi\rangle = \sum_g |g\rangle\langle g|\psi\rangle \quad (4.155)$$

dargestellt werden, wobei für diskretes g die Komponenten

$$\psi_g = \langle g|\psi\rangle \quad (4.156)$$

bekanntlich als Elemente einer Spaltenmatrix angesehen werden können, die für kontinuierliches g in eine Funktion übergeht,

$$\psi_g \rightarrow \psi(g) = \langle g|\psi\rangle. \quad (4.157)$$

Man spricht von $\langle g|\psi\rangle$ als von $|\psi\rangle$ in der G -Darstellung. Gemäß (4.89) [und (4.10)] lautet das Skalarprodukt zweier Vektoren $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$

$$\langle \varphi|\psi\rangle = \sum_g \langle \varphi|g\rangle\langle g|\psi\rangle = \sum_g \langle g|\varphi\rangle^* \langle g|\psi\rangle. \quad (4.158)$$

Es sei \hat{A} ein beliebiger (nicht notwendigerweise hermitescher) Operator. Gemäß (4.90) gilt

$$\hat{A} = \sum_g \sum_{g'} |g\rangle\langle g|\hat{A}|g'\rangle\langle g'|. \quad (4.159)$$

Unter dem Operator \hat{A} in der G -Darstellung werden die auch Matrixelemente genannten diskreten bzw. kontinuierlichen Komponenten

$\langle g|\hat{A}|g'\rangle$ verstanden, wobei es sich für diskretes g und g' um Matrixelemente im eigentlichen Sinne handelt,

$$A_{gg'} = \langle g|\hat{A}|g'\rangle, \quad (4.160)$$

die für kontinuierliches g und g' in eine Funktion von g und g' übergehen,

$$A_{gg'} \rightarrow A(g, g') = \langle g|\hat{A}|g'\rangle. \quad (4.161)$$

Ist speziell $\hat{A} = f(\hat{G})$, so resultiert die als Spektraldarstellung bezeichnete diagonale Darstellung

$$\langle g|f(\hat{G})|g'\rangle = f(g) \delta(g, g'), \quad (4.162)$$

und die Gleichung (4.159) nimmt die Gestalt

$$\hat{A} = \sum_g f(g) |g\rangle\langle g| \quad (4.163)$$

an. Gemäß (4.92) geht die Vektorzuordnung

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \quad (4.164)$$

in der G -Darstellung in die Matrix- bzw. Integralgleichung

$$\langle g|\varphi\rangle = \sum_{g'} \langle g|\hat{A}|g'\rangle \langle g'|\psi\rangle \quad (4.165)$$

für die komponentenmäßige Zuordnung $\langle g|\psi\rangle \rightarrow \langle g|\varphi\rangle$ über, für die häufig auch abkürzend

$$\langle g|\varphi\rangle = \hat{A} \langle g|\psi\rangle \quad (4.166)$$

geschrieben wird (siehe die Fußnote auf Seite 167). Ist wieder speziell $\hat{A} = f(\hat{G})$, so reduziert sich die Gleichung (4.165) offensichtlich auf

$$\langle g|\varphi\rangle = f(g) \langle g|\psi\rangle, \quad (4.167)$$

und der Operator \hat{A} in (4.166) ist einfach ein multiplikativer Operator.

Es sei $\hat{H} \hat{=} \hat{H}^{(1)}, \hat{H}^{(2)}, \dots, \hat{H}^{(n)}$ ein anderer (von \hat{G} verschiedener) Satz von hermiteschen Operatoren, der zu dem (von $\{|g\rangle\}$ verschiedenen) vollständigen Orthonormalsystem $\{|h\rangle \hat{=} |h^{(1)}, h^{(2)}, \dots, h^{(n)}\rangle\}$ Anlaß gibt. Ist $\hat{A} = f(\hat{H})$, so besteht folgender Zusammenhang zwischen der G -Darstellung des Operators \hat{A} und seiner Spektraldarstellung:

$$\begin{aligned} \langle g|f(\hat{H})|g'\rangle &= \sum_h f(h) \langle g|h\rangle \langle h|g'\rangle \\ &= \sum_h f(h) \langle g'|h\rangle^* \langle g|h\rangle. \end{aligned} \quad (4.168)$$

4.2 Der formale Aufbau der Quantentheorie

Im Kapitel 2 sind wir von der Wellenfunktion als einer Möglichkeit der Beschreibung des Zustands eines quantenmechanischen Systems ausgegangen und haben daran anknüpfend die Grundprinzipien der Quantentheorie entwickelt. Wie wir wissen, entspricht eine solche Beschreibung einer ganz speziellen Darstellung, nämlich der Ortsdarstellung. Ein Vorzug des Diracschen bracket-Formalismus besteht darin, daß sich die Theorie ganz allgemein, ohne eine bestimmte Darstellung zu favorisieren, formulieren läßt.

4.2.1 Grundprinzipien

Anknüpfend an Kapitel 2 läßt sich die Quantentheorie etwa wie folgt axiomatisch einführen.

- (1) Der Zustand eines physikalischen Systems wird durch einen Vektor $|\psi\rangle$ im erweiterten Hilbert-Raum \mathcal{H} des Systems beschrieben. Vektoren physikalisch realisierbarer Zustände sind auf 1 normierbar, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$.
- (2) Die dynamischen, meßbaren physikalischen Größen (Observablen) werden durch hermitesche Operatoren in \mathcal{H} beschrieben. Das zu einem vollständigen Satz verträglicher Observablenoperatoren $\hat{G} \hat{=} \hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$ gehörende Eigenvektorsystem

$\{|g\rangle \hat{=} |g^{(1)}, g^{(2)}, \dots, g^{(n)}\rangle\}$ bildet eine vollständige Orthonormalbasis in \mathcal{H} .¹²

$$\langle g|g'\rangle = \delta(g, g'), \quad \sum_g |g\rangle\langle g| = \hat{I} \quad (4.169)$$

$$|\psi\rangle = \sum_g |g\rangle\langle g|\psi\rangle \quad (4.170)$$

- (3) Die Meßwerte von Observablen sind die Eigenwerte ihrer hermiteschen Operatoren. Es sei $\hat{A} = \hat{G}^{(i)}$ der hermitesche Operator einer zu messenden (zu einem gewissen vollständigen Satz \hat{G} gehörenden) Systemobservablen. Wird bei einem individuellen Meßakt am System in einem Zustand $|\psi\rangle$ der Eigenwert $g^{(i)}$ registriert, dann ist das System im Ergebnis der Messung in den Unterraum $\mathcal{S}^{(i)} \subseteq \mathcal{H}$, der die zu dem Eigenwert $g^{(i)}$ gehörenden Eigenzustände $|g\rangle$ von $\hat{G}^{(i)}$ enthält, projiziert worden:

$$|\varphi\rangle = \frac{\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle}{\|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle\|} = \frac{\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle}} \quad (4.171)$$

$$\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}} = \sum_g' |g\rangle\langle g|, \quad |g\rangle \in \mathcal{S}^{(i)} \quad (4.172)$$

Die mit dem Meßprozeß verknüpfte Projektion (4.171) wird auch **Zustandsreduktion** genannt. Der Unterraum $\mathcal{S}^{(i)}$ wird auch als Eigenraum von $\hat{G}^{(i)}$ bezeichnet. Wir setzen voraus, daß der infolge

¹²Zur Erinnerung: g charakterisiert einen Punkt im Raum der Eigenwerte von $\hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$.

der Messung entstandene Zustand $|\varphi\rangle$ in (4.171) als physikalischer Zustand normierbar ist. Ist $g^{(i)}$ kontinuierlich, dann ist die Gleichung (4.171) so zu verstehen, daß der Projektionsoperator $\mathcal{S}^{(i)}$ in (4.172) auch Eigenvektoren von $\hat{G}^{(i)}$ mit voneinander verschiedenen Eigenwerten $g^{(i)}$ enthält, und zwar diejenigen Eigenvektoren, für die die Eigenwerte in einem infinitesimal kleinen, jedoch (wegen der prinzipiell begrenzten Meßgenauigkeit immer) endlichen Intervall $\Delta g^{(i)}$ ($\rightarrow dg^{(i)}$) liegen.

- (4) Für diskrete (bzw. kontinuierliche) Eigenwerte von $\hat{G}^{(i)}$ ist die Wahrscheinlichkeit $W_{g^{(i)}}$ [bzw. $dW(g^{(i)})$], bei einer Ensemblemessung den Eigenwert $g^{(i)}$ (bzw. einen Eigenwert im Intervall $g^{(i)}, g^{(i)} + dg^{(i)}$) zu registrieren, $\langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle$:¹³

$$\langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}|\psi\rangle = \begin{cases} W_{g^{(i)}} & \text{im diskreten Fall,} \\ dW(g^{(i)}) = w(g^{(i)}) dg^{(i)} & \text{im kontinuierlichen Fall} \end{cases}$$

(4.173)

Es seien $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ zwei physikalisch realisierbare Zustandsvektoren,

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle = 1. \quad (4.174)$$

Für die Wahrscheinlichkeiten, mit der $|\varphi\rangle$ in $|\psi\rangle$ und umgekehrt $|\psi\rangle$ in $|\varphi\rangle$ enthalten ist, gilt offensichtlich

$$\langle\psi|\hat{P}_{|\varphi\rangle}|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{P}_{|\psi\rangle}|\varphi\rangle = |\langle\varphi|\psi\rangle|^2. \quad (4.175)$$

- (5) Sind $q \hat{=} q_1, q_2, q_3, \dots$ und $p \hat{=} p_1, p_2, p_3, \dots$ die (generalisierten) Koordinaten und Impulse eines Systems, die – wie die kartesischen Koordinaten und Impulse eines Massenpunktsystems – jeden reellen Zahlenwert annehmen können und entsprechen den Größen A und B als Funktionen von q und p die Operatoren \hat{A}

¹³Dies ist gerade der Erwartungswert von $\hat{P}_{\mathcal{S}^{(i)}}$; siehe Abschnitt 4.2.2. Offensichtlich ist $w(g^{(i)})$ in (4.173) die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte.

und \hat{B} , dann entspricht der Poisson-Klammer

$$C = \{A, B\} = \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial q_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial p_{\alpha}} - \frac{\partial A}{\partial p_{\alpha}} \frac{\partial B}{\partial q_{\alpha}} \right) \quad (4.176)$$

der Operator

$$\hat{C} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}], \quad (4.177)$$

d.h.:

$$C = \{A, B\} \rightsquigarrow \hat{C} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \quad (4.178)$$

Es ist klar, daß für hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} , der Operator \hat{C} ebenfalls hermitesch ist. Insbesondere impliziert die Poisson-Klammer

$$\{q_{\alpha}, p_{\alpha'}\} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.179)$$

die Vertauschungsregel

$$[\hat{q}_{\alpha}, \hat{p}_{\alpha'}] = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \hat{I}. \quad (4.180)$$

4.2.2 Erwartungswerte

Es sei \hat{A} der einer Observablen A zugeordnete hermitesche Operator, wobei ohne Einschränkung der Allgemeinheit angenommen werden kann, daß die Observable eine Funktion der Observablen eines gewissen vollständigen Satzes von Observablen ist. Bezeichnen wir den entsprechenden Satz von Operatoren wieder mit \hat{G} ($\hat{G} \hat{=} \hat{G}^{(1)}, \hat{G}^{(2)}, \dots, \hat{G}^{(n)}$), so können wir also annehmen, daß

$$\hat{A} = f(\hat{G}) \quad (4.181)$$

ist und folglich

$$\hat{A}|g\rangle = f(\hat{G})|g\rangle = f(g)|g\rangle = a|g\rangle \quad (4.182)$$

gilt. Es sei $\mathcal{S}^{(a)}$ der Unterraum des erweiterten Hilbert-Raums \mathcal{H} , der die zu einem bestimmten Eigenwert $a = f(g)$ gehörenden Eigenzustände $|g\rangle$ von \hat{A} enthält. Befindet sich das System in einem Zustand $|\psi\rangle$, dann stellt nach Axiom (4)

$$\langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(a)}}|\psi\rangle = \sum'_g \langle\psi|g\rangle\langle g|\psi\rangle = \sum'_g |\langle g|\psi\rangle|^2 \quad (|g\rangle \in \mathcal{S}^{(a)}) \quad (4.183)$$

die Wahrscheinlichkeit W_a [bzw. $dW(a) = w(a)da$] dar, bei einer (Ensemble-)Messung der Observablen den Meßwert $a = f(g)$ (bzw. einen Meßwert im Intervall $a, a + da$) zu registrieren,

$$\langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(a)}}|\psi\rangle = \begin{cases} W_a & \text{im diskreten Fall,} \\ dW(a) & \text{im kontinuierlichen Fall.} \end{cases} \quad (4.184)$$

Folglich ist nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit der Mittelwert (Erwartungswert) der Größe A durch

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum'_a a \langle\psi|\hat{P}_{\mathcal{S}^{(a)}}|\psi\rangle = \sum'_g f(g) |\langle g|\psi\rangle|^2 \quad (4.185)$$

gegeben. Wir schreiben diese Gleichung in der Form

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \sum'_g f(g) \langle\psi|g\rangle\langle g|\psi\rangle \\ &= \langle\psi| \left(\sum'_g f(g) |g\rangle\langle g| \right) |\psi\rangle, \end{aligned} \quad (4.186)$$

machen von der Spektraldarstellung von \hat{A} Gebrauch,

$$\hat{A} = \sum'_g f(g) |g\rangle\langle g| \quad (4.187)$$

[vgl. (4.163)], und erhalten:¹⁴

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (4.188)$$

¹⁴Entsprechend ergibt sich das k -te Moment von A als $\langle\hat{A}^k\rangle = \langle\psi|\hat{A}^k|\psi\rangle$. Speziell für die Varianzen $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2$ und $\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle = \langle\hat{B}^2\rangle - \langle\hat{B}\rangle^2$ zweier Observablen A und B kann – völlig analog zu der Herleitung im Abschnitt 2.6 – gezeigt werden, daß die Heisenbergsche Unschärferelation (2.162) gilt.

Die Gleichung (4.187) gilt für jede Observable A , da diese immer als Element eines vollständigen Satzes von Observablen angesehen werden kann. Sie gilt auch für komplexwertige Größen $A = \text{Re } A + i \text{Im } A$, da sie sowohl für $\text{Re } A$ als auch für $\text{Im } A$ gilt. Der Erwartungswert einer Größe A ist also das Skalarprodukt aus $\hat{A}|\psi\rangle$ und $|\psi\rangle$ (d.h. das Dreierprodukt aus dem bra-Vektor $\langle\psi|$, dem Operator \hat{A} und dem ket-Vektor $|\psi\rangle$).

Wir wollen die Gleichung (4.188) in eine etwas andere Form bringen. Dazu schieben wir rechts (oder auch links) von \hat{A} den Einheitsoperator \hat{I} in dyadischer Darstellung gemäß (4.88) ein,

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{I}|\psi\rangle \\ &= \sum_b \langle\psi|\hat{A}|b\rangle\langle b|\psi\rangle = \sum_b \langle b|\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}|b\rangle\end{aligned}\quad (4.189)$$

($\{|b\rangle\}$ - beliebiges vollständiges Orthonormalsystem), und sehen, daß der Erwartungswert einer beliebigen Größe A die Spur des Produkts aus $|\psi\rangle\langle\psi|$ und \hat{A} ist:

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(|\psi\rangle\langle\psi|\hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A}|\psi\rangle\langle\psi|)\quad (4.190)$$

4.2.3 Zeitliche Entwicklung

Es sei $A = f(q, p)$ ($q, p \hat{=} \{q_\alpha, p_\alpha\}$) eine (nicht notwendigerweise reelle) Systemgröße, der in der Quantentheorie der Operator $\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p})$ ($\hat{q}, \hat{p} \hat{=} \{\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha\}$) zuzuordnen ist.¹⁵ Wie wir bereits wissen, wird der Erwartungswert der Größe i. allg. nicht zeitlich konstant,¹⁶ sondern eine mehr oder weniger komplizierte Funktion der Zeit sein. Bezeichnen wir diese mit $\langle\hat{A}(t)\rangle$, so haben wir i. allg.

$$\langle\hat{A}(t)\rangle \neq \langle\hat{A}(t')\rangle \quad (t \neq t').\quad (4.191)$$

Klassisch ergibt sich die Zeitabhängigkeit von A bekanntlich aus der Zeitabhängigkeit der Koordinaten und Impulse, $A(t) = f[q(t), p(t)]$.

¹⁵Zur Erinnerung: Beim Übergang von der c -Zahl-Funktion $f(q, p)$ zur operatorwertigen Funktion $f(\hat{q}, \hat{p})$ muß die Nichtvertauschbarkeit von \hat{q} und \hat{p} beachtet werden muß

¹⁶Es sei denn, es handelt sich um eine Erhaltungsgröße.

Demgegenüber stehen wegen

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (4.192)$$

in der Quantentheorie sowohl der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ als auch der Operator \hat{A} als mögliche zeitabhängige Größen zur Verfügung,

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle, \quad (4.193)$$

wobei die Zeitabhängigkeit zwischen beiden in unterschiedlicher Weise „aufgeteilt“ werden kann. Dies führt zu den verschiedenen **Bildern** der Quantentheorie.¹⁷ Nehmen wir also an, daß sowohl $|\psi\rangle$ als auch \hat{A} eine gewisse Zeitabhängigkeit tragen: $|\psi\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle$, $\hat{A} \rightarrow \hat{A}(t)$. Für die zeitliche Änderung des Erwartungswerts $\langle \hat{A}(t) \rangle$ gilt dann

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle \\ &= \left[\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \right] \hat{A}(t) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{d\hat{A}}{dt} | \psi(t) \rangle \\ &\quad + \langle \psi(t) | \hat{A}(t) \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (4.194)$$

Es ist klar, daß sich in jedem Fall die gleiche zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte ergeben muß.

4.2.3.1 Heisenberg-Bild

Im Heisenberg-Bild werden die Zustandsvektoren ($|\psi\rangle \rightarrow |\psi_{\text{H}}\rangle$) als zeitlich unveränderlich betrachtet:

$$\frac{d|\psi_{\text{H}}(t)\rangle}{dt} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad |\psi_{\text{H}}(t_1)\rangle = |\psi_{\text{H}}(t_2)\rangle \quad (t_1 \neq t_2) \quad (4.195)$$

Demgemäß müssen die Operatoren parametrisch dergestalt von der Zeit abhängen, daß sie die volle Information über die zeitliche Entwicklung der jeweiligen Erwartungswerte tragen.

¹⁷Die vielfältigen Möglichkeiten, quantenmechanische Systeme zu beschreiben rührt zum einen aus der Vielfalt der Darstellungen und zum anderen aus der Vielfalt der Bilder her.

Das Heisenberg-Bild schließt folglich unmittelbar an die klassische Theorie an, in der die zeitliche Änderung von A bekanntlich durch die Poisson-Klammer von A mit der Hamilton-Funktion H des Systems gegeben ist,

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\}. \quad (4.196)$$

Da nach Axiom (5) die Übersetzungsvorschrift

$$\{A, H\} \rightsquigarrow \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \quad (4.197)$$

gilt, kann der Operator der zeitlichen Änderung von \hat{A} mit $(i\hbar)^{-1}[\hat{A}, \hat{H}]$ gleichgesetzt werden, so daß im Heisenberg-Bild,

$$\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}) \quad \rightarrow \quad \hat{A}_H(t) = f[\hat{q}_H(t), \hat{p}_H(t)], \quad (4.198)$$

die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}_H] \quad (4.199)$$

gilt. Ist die Größe A explizit zeitabhängig, so ist der zugeordnete Operator \hat{A} ebenfalls explizit zeitabhängig,

$$\hat{A}(t) = f(\hat{q}, \hat{p}, t) \quad \rightarrow \quad \hat{A}_H(t) = f[\hat{q}_H(t), \hat{p}_H(t), t], \quad (4.200)$$

und die klassische Bewegungsgleichung

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (4.201)$$

geht in die quantenmechanische Bewegungsgleichung

$$\boxed{\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t}} \quad (4.202)$$

über. Die Bewegungsgleichungen für Operatoren im Heisenberg-Bild werden auch Heisenbergsche Bewegungsgleichungen genannt. Speziell für die Koordinaten und Impulse lauten sie

$$\frac{d\hat{q}_{\alpha H}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_{\alpha H}(t), \hat{H}_H(t)], \quad (4.203)$$

$$\frac{d\hat{p}_{\alpha\text{H}}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_{\alpha\text{H}}(t), \hat{H}_{\text{H}}(t)]. \quad (4.204)$$

Gemäß (4.194), (4.195) und (4.202) gilt für die zeitliche Änderung des Erwartungswerts einer Größe A :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_{\text{H}}(t) | [\hat{A}_{\text{H}}(t), \hat{H}_{\text{H}}(t)] | \psi_{\text{H}}(t) \rangle + \langle \psi_{\text{H}}(t) | \frac{\partial \hat{A}_{\text{H}}(t)}{\partial t} | \psi_{\text{H}}(t) \rangle \quad (4.205)$$

Ist

$$[\hat{A}_{\text{H}}(t), \hat{H}_{\text{H}}(t)] = \hat{0}, \quad (4.206)$$

so folgt aus (4.202)

$$\frac{d\hat{A}_{\text{H}}(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_{\text{H}}(t)}{\partial t}. \quad (4.207)$$

Ist darüberhinaus die Größe A und damit auch der Operator \hat{A} nicht explizit zeitabhängig,

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0, \quad (4.208)$$

so stellt die betrachtete Größe eine Erhaltungsgröße dar,

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \langle \hat{A} \rangle = \text{const.} \quad (4.209)$$

Insbesondere gilt für den Hamilton-Operator immer

$$\frac{d\hat{H}_{\text{H}}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}_{\text{H}}}{\partial t}. \quad (4.210)$$

Ist er nicht explizit zeitabhängig, gilt erwartungsgemäß Energieerhaltung. Sind also \hat{A} und \hat{H} nicht explizit zeitabhängig,

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = \hat{0}, \quad (4.211)$$

so ist neben der Energie auch A Erhaltungsgröße, wenn (zu jedem Zeitpunkt) der Kommutator von \hat{A} und \hat{H} verschwindet,¹⁸

$$[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \langle \hat{A} \rangle = \text{const.} \quad (4.212)$$

¹⁸Diese Aussage ist unabhängig vom gewählten Bild (vgl. Abschnitt 2.5).

4.2.3.2 Zeitentwicklungsoperator

Wir wollen die durch die Bewegungsgleichungen (4.202) – (4.204) bestimmte zeitliche Entwicklung eines Operators im Heisenberg-Bild,

$$\hat{A}(t) = f(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha, t) \quad \rightarrow \quad \hat{A}_H(t) = f[\hat{q}_{\alpha H}(t), \hat{p}_{\alpha H}(t), t] \quad (4.213)$$

etwas genauer untersuchen. Dazu gehen wir von den Koordinaten- und Impulsoperatoren zu irgendeinem Zeitpunkt t' aus,

$$t = t' : \quad \hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'). \quad (4.214)$$

Damit ist auch der Operator

$$\hat{A}(t'; t) \equiv f[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t] \quad (4.215)$$

gegeben und insbesondere

$$\hat{A}_H(t') = \hat{A}(t'; t') = f[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t']. \quad (4.216)$$

Wie wir sehen werden, kann $\hat{A}_H(t)$ aus $\hat{A}(t'; t)$ mittels einer unitären Transformation gewonnen werden:

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') \quad (4.217)$$

$$\hat{U}^\dagger(t, t') = \hat{U}^{-1}(t, t'), \quad \hat{U}(t', t') = \hat{I} \quad (4.218)$$

Speziell für nicht explizit zeitabhängige Größen gilt

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}_H(t') \hat{U}(t, t'). \quad (4.219)$$

Die Forderung $\hat{U}(t', t') = \hat{I}$ sichert, daß für $t \rightarrow t'$ der Operator $\hat{A}_H(t)$ tatsächlich in den Ausgangsoperator $\hat{A}_H(t')$ übergeht. Die Unitarität der Transformation, $\hat{U}^\dagger(t, t') = \hat{U}^{-1}(t, t')$, sichert, daß sich $\hat{A}(t'; t)$ in der gleichen Weise wie $\hat{A}^\dagger(t'; t)$ transformiert,

$$\hat{A}_H^\dagger(t) = \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}^\dagger(t'; t) \hat{U}(t, t'), \quad (4.220)$$

und somit ein hermitescher Operator zu allen Zeiten hermitesch bleibt,¹⁹

$$\hat{A}^\dagger(t'; t) = \hat{A}(t'; t) \quad \rightsquigarrow \quad \hat{A}_H^\dagger(t) = \hat{A}_H(t). \quad (4.221)$$

Ferner gilt natürlich (4.213):

$$\begin{aligned} \hat{A}_H(t) &= \hat{U}^\dagger(t, t') f[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t] \hat{U}(t, t') \\ &= f[\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{q}_{\alpha H}(t') \hat{U}(t, t'), \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{p}_{\alpha H}(t') \hat{U}(t, t'), t] \\ &= f[\hat{q}_{\alpha H}(t), \hat{p}_{\alpha H}(t), t] \end{aligned} \quad (4.222)$$

[siehe (4.151)]. Insbesondere geht der Kommutator

$$[\hat{A}_H(t'), \hat{B}_H(t')] = \hat{C}_H(t') \quad (4.223)$$

in

$$[\hat{A}_H(t), \hat{B}_H(t)] = \hat{C}_H(t) \quad (4.224)$$

über, und folglich bleiben gleichzeitige Vertauschungsregeln erhalten.

Ein Operator vom Typ $\hat{U}(t, t')$ heißt Zeitentwicklungsoperator. Im vorliegenden Fall genügt er der Differentialgleichung²⁰

$$\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t') = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t'; t) \hat{U}(t, t') \quad (4.225)$$

mit der Anfangsbedingung $\hat{U}(t', t') = \hat{I}$.²¹ Um dies zu zeigen, differenzieren wir die Gleichung (4.217) für $\hat{A}_H(t)$ nach der Zeit und erhalten

¹⁹Wäre dies nicht der Fall, wäre die entsprechende Größe nicht zu allen Zeiten meßbar.

²⁰Ist der Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig, hängt er auch nicht von dem (willkürlich gewählten) Zeitpunkt t' ab, so daß anstelle von $\hat{H}(t'; t)$ einfach \hat{H} geschrieben werden kann.

²¹Im allgemeinen kann hier auch ein anderer (Anfangs-)Zeitpunkt stehen und somit $\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I}$ gelten ($t_0 \neq t'$); siehe (4.231).

unter Berücksichtigung von (4.225)

$$\begin{aligned}
\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} &= \frac{d\hat{U}^\dagger(t, t')}{dt} \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') \\
&\quad + \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{d\hat{A}(t'; t)}{dt} \hat{U}(t, t') \\
&\quad + \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t'; t) \frac{d\hat{U}(t, t')}{dt} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left[-\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t'; t) \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') \right. \\
&\quad \left. + \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t'; t) \hat{H}(t'; t) \hat{U}(t, t') \right] \\
&\quad + \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{d\hat{A}(t'; t)}{dt} \hat{U}(t, t'). \tag{4.226}
\end{aligned}$$

Gemäß (4.222) gilt

$$\begin{aligned}
&\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t'; t) \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') \\
&= \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{H}(t'; t) \hat{U}(t, t') \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') \\
&= \hat{H}_H(t) \hat{A}_H(t), \tag{4.227}
\end{aligned}$$

so daß [mit dem analogen Ausdruck für $\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t', t) \hat{H}(t'; t) \hat{U}(t, t')$]

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{d\hat{A}(t'; t)}{dt} \hat{U}(t, t') \tag{4.228}$$

folgt. Schließlich können wir für den zweiten Term auf der rechten Seite

dieser Gleichung [unter Beachtung von (4.213), (4.215) und (4.222)]

$$\begin{aligned}
 \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{d\hat{A}(t'; t)}{dt} \hat{U}(t, t') & \\
 &= \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{df[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t]}{dt} \hat{U}(t, t') \\
 &= \hat{U}^\dagger(t, t') \frac{\partial f[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t]}{\partial t} \hat{U}(t, t') \\
 &= \frac{\partial f[\hat{q}_{\alpha H}(t), \hat{p}_{\alpha H}(t), t]}{\partial t} = \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{4.229}$$

schreiben, und aus (4.228) wird

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H(t), \hat{H}_H(t)] + \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t}, \tag{4.230}$$

d.h. genau die Heisenbergsche Bewegungsgleichung (4.202).

Wir wollen die Lösung der Differentialgleichung (4.225) konstruieren, wobei wir gleich den etwas allgemeineren Fall

$$\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t'; t) \hat{U}(t, t_0) \tag{4.231}$$

[$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{I}$] betrachten wollen. Falls der Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit abhängt, $\hat{H}(t'; t) = \hat{H}$,²² führt die Lösung der Differentialgleichung (4.225) einfach auf einen Exponentialoperator:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \tag{4.232}$$

Falls der Hamilton-Operator explizit zeitabhängig ist, kann die Differentialgleichung (4.225) durch formale Integration in die Integralgleichung

²²Siehe die Fußnote 20 auf Seite 187.

chung

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t'; t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad (4.233)$$

überführt werden, deren Lösung mittels sukzessiver Approximation auf die Reihe

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \hat{I} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t'; t_1) + \dots \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_{n-1} dt_n \hat{H}(t'; t_1) \hat{H}(t'; t_2) \cdots \hat{H}(t'; t_n) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.234)$$

führt, die (formal) als **zeitgeordnete** Exponentialfunktion

$$\hat{U}(t, t_0) = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}(t'; \tau) \right] \quad (4.235)$$

geschrieben werden kann, wobei T das (Dysonsche) **Zeitordnungs-symbol** ist:

$$T \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) = \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2) & \text{für } t_1 > t_2 \\ \hat{B}(t_2) \hat{A}(t_1) & \text{für } t_1 < t_2 \end{cases} \quad (4.236)$$

Es ist klar, daß für nicht explizit zeitabhängiges \hat{H} die zeitgeordnete Exponentialfunktion (4.235) auf die Exponentialfunktion (4.232) führt.²³

²³Ohne T -Ordnung entspräche (4.235) der klassischen c -Zahl-Lösung der entsprechenden Differentialgleichung vom Typ (4.225). Die Zeitordnung ist notwendig, da i. allg. $[\hat{H}(t'; t_1), \hat{H}(t'; t_2)] \neq \hat{0}$ für $t_1 \neq t_2$ ist.

4.2.3.3 Schrödinger-Bild

Gemäß (4.195) und (4.217) ergibt sich der Erwartungswert einer Größe A im Heisenberg-Bild als

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}(t) \rangle &= \langle \psi_{\text{H}}(t) | \hat{A}_{\text{H}}(t) | \psi_{\text{H}}(t) \rangle \\ &= \langle \psi_{\text{H}}(t) | \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}(t'; t) \hat{U}(t, t') | \psi_{\text{H}}(t) \rangle\end{aligned}\quad (4.237)$$

mit

$$\frac{d\psi_{\text{H}}(t)}{dt} = 0. \quad (4.238)$$

In der Gleichung (4.237) kann der Vektor

$$|\psi_{\text{S}}(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi_{\text{H}}(t)\rangle \quad (4.239)$$

als zeitabhängiger Zustandsvektor aufgefaßt werden, so daß mit

$$\hat{A}_{\text{S}}(t) \equiv \hat{A}(t'; t) = \hat{U}(t, t') \hat{A}_{\text{H}}(t) \hat{U}^\dagger(t, t') \quad (4.240)$$

der Erwartungswert von A als

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \psi_{\text{S}}(t) | \hat{A}_{\text{S}}(t) | \psi_{\text{S}}(t) \rangle \quad (4.241)$$

geschrieben werden kann. Offensichtlich rührt die Zeitabhängigkeit von $\hat{A}_{\text{S}}(t)$ einzig von der expliziten Zeitabhängigkeit der betrachteten Größe her:

$$\frac{d\hat{A}_{\text{S}}(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_{\text{S}}(t)}{\partial t} \quad (4.242)$$

Für die zeitliche Änderung von $|\psi_S(t)\rangle$ gilt gemäß (4.239)

$$\frac{d|\psi_S(t)\rangle}{dt} = \frac{d\hat{U}(t, t')}{dt} |\psi_H(t)\rangle, \quad (4.243)$$

woraus mit (4.225)

$$\frac{d|\psi_S(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\hat{H}(t'; t)}_{\hat{H}_S(t)} \underbrace{\hat{U}(t, t')|\psi_H(t)\rangle}_{|\psi_S(t)\rangle} \quad (4.244)$$

folgt, d.h., $|\psi_S(t)\rangle$ genügt der Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d|\psi_S(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}_S(t) |\psi_S(t)\rangle \quad (4.245)$$

Gemäß (4.194), (4.242) und (4.245) gilt für die zeitliche Änderung des Erwartungswerts einer Größe A :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S(t) | [\hat{A}_S(t), \hat{H}_S(t)] | \psi_S(t) \rangle + \langle \psi_S(t) | \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} | \psi_S(t) \rangle$$

(4.246)

Die Gleichungen (4.242) und (4.245) definieren das Schrödinger-Bild, in dem den Zustandsvektoren die systemimmanente (dynamische) Zeitentwicklung aufgeprägt ist, während die Operatoren nur explizit zeitabhängig sein können. Der Übergang vom Heisenberg-Bild zum Schrödinger-Bild, der durch die Gleichungen (4.239) und (4.240) beschrieben wird, entspricht einer unitären Transformation mit dem Zeitentwicklungsoperator gemäß (4.235) ($t_0 \rightarrow t'$). Der Übergang vom Schrödinger-Bild zum Heisenberg-Bild wird durch die inverse Transformation vermittelt:

$$|\psi_H(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t') |\psi_S(t)\rangle \quad (4.247)$$

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}_S(t) \hat{U}(t, t') \quad (4.248)$$

Heisenberg-Bild und Schrödinger-Bild stimmen offenbar für $t = t'$ überein:

$$\hat{A}_H(t') = \hat{A}_S(t') = \hat{A}(t'; t') = f[\hat{q}_{\alpha H}(t'), \hat{p}_{\alpha H}(t'), t'], \quad (4.249)$$

$$|\psi_H(t)\rangle = |\psi_H(t')\rangle = |\psi_S(t')\rangle, \quad (4.250)$$

so daß die Transformationsvorschrift (4.239) auch als

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi_S(t')\rangle \quad (4.251)$$

geschrieben werden kann. Ist im Schrödinger-Bild der Zustandsvektor zu einem gewissen (Anfangs-)Zeitpunkt $t = t'$ gegeben, $|\psi_S(t)\rangle|_{t=t'} = |\psi_S(t')\rangle$, dann stellt $|\psi_S(t)\rangle$ aus (4.251) offenbar die Lösung der Schrödinger-Gleichung (4.245) mit dieser Anfangsbedingung dar, wobei für die Differentialgleichung (4.225) und ihre Lösung (4.235) (für $t_0 = t'$) wegen (4.240) auch

$$\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t') = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}_S(t) \hat{U}(t, t') \quad (4.252)$$

und

$$\hat{U}(t, t') = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{H}_S(\tau) \right] \quad (4.253)$$

geschrieben werden kann.

Der (Anfangs-)Zeitpunkt t_0 , zu dem der Zustandsvektor im Schrödinger-Bild als gegeben angenommen wird, kann natürlich verschieden vom Zeitpunkt t' sein, zu dem Schrödinger- und Heisenberg-Bild übereinstimmen. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (4.245) für $|\psi_S(t)\rangle$

bei gegebenem $|\psi_S(t_0)\rangle$ kann offensichtlich immer in der Form

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi_S(t_0)\rangle \quad (4.254)$$

mit dem Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(t, t_0) = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}_S(\tau) \right] \quad (4.255)$$

dargestellt werden, wobei nach wie vor $\hat{H}_S(t) = \hat{H}(t'; t)$ ist.²⁴ Aus (4.254) [zusammen mit (4.255)] ist ersichtlich, daß einerseits

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_1)|\psi_S(t_1)\rangle \quad (4.256)$$

und andererseits

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_2)|\psi_S(t_2)\rangle = \hat{U}(t, t_2)\hat{U}(t_2, t_1)|\psi_S(t_1)\rangle \quad (4.257)$$

ist, woraus die nützliche Beziehung

$$\hat{U}(t, t_1) = \hat{U}(t, t_2)\hat{U}(t_2, t_1) \quad (4.258)$$

folgt. Ist der Zeitpunkt t_0 verschieden von dem Zeitpunkt t' , zu dem Schrödinger- und Heisenberg-Bild übereinstimmen, so gilt wegen

$$|\psi_S(t_0)\rangle = \hat{U}(t_0, t')|\psi_S(t')\rangle \quad (4.259)$$

und

$$|\psi_S(t')\rangle = |\psi_H(t)\rangle \quad (4.260)$$

der folgende Zusammenhang zwischen $|\psi_S(t_0)\rangle$ und $|\psi_H(t)\rangle$:

$$|\psi_S(t_0)\rangle = \hat{U}(t_0, t')|\psi_H(t)\rangle, \quad (4.261)$$

$$|\psi_H(t)\rangle = \hat{U}^\dagger(t_0, t')|\psi_S(t_0)\rangle. \quad (4.262)$$

²⁴Genaugenommen müßte für den Zeitentwicklungsoperator (4.255) ein anderes Symbol als für den Zeitentwicklungsoperator (4.253) verwendet werden, da sie (im Falle eines explizit zeitabhängigen Hamilton-Operators) für $t_0 \neq t'$ verschieden sind.

Anmerkungen

- Es sei $\hat{A} = f(\hat{q}_\alpha, \hat{p}_\alpha)$ ein Observablenoperator. Die Lösung des Eigenwertproblems im Schrödinger-Bild,

$$\hat{A}_S |\chi_S\rangle = \lambda_S |\chi_S\rangle, \quad (4.263)$$

führt für nicht explizit zeitabhängiges \hat{A}_S auf zeitunabhängige Eigenvektoren $|\chi_S\rangle$ und zeitunabhängige Eigenwerte λ_S . Wir gehen in das Heisenberg-Bild über,

$$\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}_S |\chi_S\rangle = \hat{U}^\dagger(t, t') \lambda_S |\chi_S\rangle, \quad (4.264)$$

und finden

$$\underbrace{\hat{U}^\dagger(t, t') \hat{A}_S \hat{U}(t, t')}_{\hat{A}_H(t)} \underbrace{\hat{U}^\dagger(t, t') |\chi_S\rangle}_{|\chi_H(t)\rangle} = \lambda_S \underbrace{\hat{U}^\dagger(t, t') |\chi_S\rangle}_{|\chi_H(t)\rangle}, \quad (4.265)$$

d.h.

$$\hat{A}_H(t) |\chi_H(t)\rangle = \lambda |\chi_H(t)\rangle \quad (4.266)$$

mit

$$\lambda_S = \lambda_H \equiv \lambda. \quad (4.267)$$

Erwartungsgemäß sind nunmehr die Eigenzustände $|\chi_H(t)\rangle$ zeitabhängig, während die Eigenwerte unverändert bleiben und somit bildunabhängig sind.

- Wir wollen annehmen, daß \hat{A} zu einem gewissen vollständigen Satz verträglicher (nicht explizit zeitabhängiger) Observablenoperatoren \hat{G} gehört. Unter der G -Darstellung wird dann üblicherweise die Darstellung in der durch das *zeitunabhängige* ortho-normierte Eigenvektorsystem $\{|g\rangle = |g_S\rangle\}$ von $\hat{G} = \hat{G}_S$ definierten (und somit zeitunabhängigen) Basis verstanden. Nur dann sind im Heisenberg-Bild die Komponenten $\langle g | \psi_H \rangle$ des Zustandsvektors $|\psi_H\rangle$ zeitunabhängig, und die dynamische Zeitabhängigkeit einer beliebigen Größe B ist in ihren Operatorkomponenten $\langle g | \hat{B}_H | g' \rangle$ enthalten. Dementsprechend sind auch nur dann im Schrödinger-Bild die Komponenten $\langle g | \psi_S \rangle$ des Zustandsvektors

$|\psi_S\rangle$ zeitabhängig, während die Operatorkomponenten $\langle g|\hat{B}_S|g'\rangle$ nur noch eine explizite Zeitabhängigkeit tragen können.²⁵ Die hier im Zusammenhang mit Blick auf das Schrödinger-Bild und das Heisenberg-Bild getroffenen Feststellungen treffen sinngemäß auf alle Bilder zu und insbesondere auch auf das im nächsten Abschnitt zu behandelnde Dirac-Bild.

4.2.3.4 Dirac-Bild

Während im Heisenberg-Bild die dynamische Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems vollständig durch zeitabhängige Operatoren repräsentiert wird, ist die Situation im Schrödinger-Bild genau umgekehrt: die dynamische Zeitentwicklung wird allein durch zeitabhängige Zustandsvektoren repräsentiert. Im Dirac-Bild (auch Wechselwirkungsbild genannt) wird eine (problemangepaßte) Aufteilung der Zeitabhängigkeit zwischen Operatoren und Zuständen vorgenommen.

Es sei

$$\hat{H}_S(t) = \hat{H}_{1S}(t) + \hat{H}_{2S}(t) \quad (4.268)$$

der (gegebenenfalls explizit zeitabhängige) Hamilton-Operator eines quantenmechanischen Systems im Schrödinger-Bild. Wir schreiben ihn als

$$\begin{aligned} \hat{H}_S(t) &= \underbrace{\hat{H}_{1S}(t) + (1-\lambda)\hat{H}_{2S}(t)}_{\hat{H}_S^{(0)}(t)} + \underbrace{\lambda\hat{H}_{2S}(t)}_{\hat{H}_S^{(1)}(t)} \\ &= \hat{H}_S^{(0)}(t) + \hat{H}_S^{(1)}(t) \end{aligned} \quad (4.269)$$

($0 \leq \lambda \leq 1$). Im Dirac-Bild,

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t) \rangle &= \langle \psi_S(t) | \hat{A}_S(t) | \psi_S(t) \rangle \\ &= \langle \psi_S(t) | \hat{U}^{(0)}(t, t') \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \hat{A}_S(t) \hat{U}^{(0)}(t, t') \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') | \psi_S(t) \rangle \\ &= \langle \psi_D(t) | \hat{A}_D(t) | \psi_D(t) \rangle \end{aligned} \quad (4.270)$$

²⁵Man kann natürlich auch eine Darstellung mit Hilfe der zeitabhängigen Basisvektoren definieren. Dann sind diese Aussagen nicht richtig. Die zeitliche Entwicklung von Erwartungswerten ist offensichtlich völlig unabhängig davon, ob die zeitlich konstante oder die zeitlich veränderliche Basis verwendet wird.

$[\hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') = \hat{U}^{(0)-1}(t, t')]$, ist die Zeitabhängigkeit zwischen Zustandsvektoren und Operatoren entsprechend der Vorschrift

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t')|\psi_S(t)\rangle \quad (4.271)$$

$$\hat{A}_D(t) = \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t')\hat{A}_S(t)\hat{U}^{(0)}(t, t') \quad (4.272)$$

aufgeteilt, wobei der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}^{(0)}(t, t')$ der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\hat{U}^{(0)}(t, t') = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}_S^{(0)}(t)\hat{U}^{(0)}(t, t') \quad (4.273)$$

mit der Anfangsbedingung $\hat{U}^{(0)}(t', t') = \hat{I}$ genügen soll.²⁶ Entsprechend (4.253) $[\hat{H}_S(t) \rightarrow \hat{H}_S^{(0)}(t), \hat{U}(t, t') \rightarrow \hat{U}^{(0)}(t, t')]$ gilt dann:

$$\hat{U}^{(0)}(t, t') = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{H}_S^{(0)}(\tau) \right] \quad (4.274)$$

Es ist unschwer zu sehen [vgl. die Herleitung der Gleichung (4.230)], daß $\hat{A}_D(t)$ der folgenden Differentialgleichung genügt:

$$\frac{d\hat{A}_D(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_D(t), \hat{H}_D^{(0)}(t)] + \frac{\partial \hat{A}_D(t)}{\partial t} \quad (4.275)$$

²⁶Offensichtlich stimmen Dirac-, Schrödinger- und Heisenberg-Bild für $t = t'$ überein.

Um die Differentialgleichung, der $|\psi_D(t)\rangle$ genügt, zu finden, differenzieren wir beide Seiten der Gleichung (4.271) nach der Zeit,

$$\frac{d|\psi_D(t)\rangle}{dt} = \frac{d\hat{U}^{(0)\dagger}(t, t')}{dt} |\psi_S(t)\rangle + \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \frac{d|\psi_S(t)\rangle}{dt}, \quad (4.276)$$

verwenden die Gleichungen (4.273) und (4.245) und finden

$$\begin{aligned} \frac{d|\psi_D(t)\rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \left[-\hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \hat{H}_S^{(0)}(t) |\psi_S(t)\rangle + \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \hat{H}_S(t) |\psi_S(t)\rangle \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \hat{H}_S^{(1)}(t) |\psi_S(t)\rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \underbrace{\hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') \hat{H}_S^{(1)}(t) \hat{U}^{(0)}(t, t')}_{\hat{H}_D^{(1)}(t)} \underbrace{\hat{U}^{(0)\dagger}(t, t') |\psi_S(t)\rangle}_{|\psi_D(t)\rangle}, \end{aligned} \quad (4.277)$$

d.h., die gesuchte Differentialgleichung lautet wie folgt:

$$\boxed{\frac{d|\psi_D(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}_D^{(1)}(t) |\psi_D(t)\rangle} \quad (4.278)$$

Selbst für nicht explizit zeitabhängige Operatoren $\hat{H}_S^{(0)}$ und $\hat{H}_S^{(1)}$ ist $\hat{H}_D^{(1)}(t)$ i. allg. zeitabhängig, so daß die Lösung der [zu (4.245) analogen] Differentialgleichung (4.278) [analog zu (4.254) und (4.255)] als

$$\boxed{|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^{(1)}(t, t_0) |\psi_D(t_0)\rangle} \quad (4.279)$$

mit dem Zeitentwicklungsoperator

$$\boxed{\hat{U}^{(1)}(t, t_0) = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}_D^{(1)}(\tau) \right]} \quad (4.280)$$

geschrieben werden kann.

Anmerkungen

- Die Gleichung (4.279) lautet für $t_0 = t'$

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^{(1)}(t, t')|\psi_D(t')\rangle. \quad (4.281)$$

Gleichsetzen von (4.281) und (4.271) liefert

$$\hat{U}^{(1)}(t, t')|\psi_D(t')\rangle = \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t')|\psi_S(t)\rangle, \quad (4.282)$$

woraus

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}^{(0)}(t, t')\hat{U}^{(1)}(t, t')|\psi_D(t')\rangle \quad (4.283)$$

folgt, so daß wegen $|\psi_D(t')\rangle = |\psi_S(t')\rangle$

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}^{(0)}(t, t')\hat{U}^{(1)}(t, t')|\psi_S(t')\rangle \quad (4.284)$$

ist. Da andererseits

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t')|\psi_S(t')\rangle \quad (4.285)$$

gilt [siehe (4.251)], folgt die als Feynmansches **Entwirrungs-**
theorem bekannte Faktorisierungsvorschrift

$$\hat{U}(t, t') = \hat{U}^{(0)}(t, t')\hat{U}^{(1)}(t, t')$$

(4.286)

mit [siehe (4.255), (4.274) und (4.280)]:

$$\hat{U}(t, t') = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{H}_S^{(0)}(\tau) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{H}_S^{(1)}(\tau) \right]$$

(4.287)

$$\hat{U}^{(0)}(t, t') = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{H}_S^{(0)}(\tau) \right]$$

(4.288)

$$\hat{U}^{(1)}(t, t') = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{U}^{(0)\dagger}(\tau, t') \hat{H}_S^{(1)}(\tau) \hat{U}^{(0)}(\tau, t') \right]$$

(4.289)

Ist speziell \hat{H}_S zeitlich konstant,

$$\hat{H}_S(t_1) = \hat{H}_S(t_2) \equiv \hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (4.290)$$

($t_1 \neq t_2$), so sind $\hat{U}(t, t')$ und $\hat{U}^{(0)}(t, t')$ einfache Exponentialoperatoren,

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t') &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t') \right] \\ &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)})(t - t') \right] \end{aligned} \quad (4.291)$$

$$\hat{U}^{(0)}(t, t') = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(t - t') \right], \quad (4.292)$$

und nur $\hat{U}^{(1)}(t, t')$ kann ein zeitgeordneter Exponentialoperator sein,

$$\hat{U}^{(1)}(t, t') = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(\tau - t')} \hat{H}^{(1)} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(\tau - t')} \right]. \quad (4.293)$$

Gemäß (4.286) gilt dann

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)})(t - t') \right] &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(t - t') \right] \\ &\times T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(\tau - t')} \hat{H}^{(1)} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}^{(0)}(\tau - t')} \right]. \end{aligned} \quad (4.294)$$

- Die Aufteilung des Hamiltonoperators $\hat{H}_S(t)$ in zwei Teile wurde in (4.269) (formal) mittels des Parameters λ vorgenommen. Für $\lambda \rightarrow 0$ geht das Dirac-Bild offensichtlich in das Heisenberg-Bild und für $\lambda \rightarrow 1$ in das Schrödinger-Bild über. In der Praxis

wird die Aufteilung üblicherweise so vorgenommen, daß $\hat{H}^{(0)}$ einem exakt lösbaren Problem entspricht und $\hat{H}^{(1)}$ eine (möglichst kleine) Störung beschreibt, die eine näherungsweise Auswertung von $\hat{U}^{(1)}(t, t')$ gestattet (siehe auch Abschnitt 5.3.2).

4.3 Symmetrietransformationen

Es sei \hat{A} der einer Observablen eines quantenmechanischen Systems zugeordnete (hermitesche) Operator. Werden der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ und der Operator \hat{A} einer unitären Transformation²⁷

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle\psi'| = \langle\psi|\hat{U}^\dagger, \quad (4.295)$$

$$\hat{A}' = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger \quad (4.296)$$

$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ unterworfen, so ändert sich bekanntlich der Erwartungswert von \hat{A} nicht,

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi'|\hat{A}'|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (4.297)$$

(Abschnitt 4.1.4). Die gemeinsamen Transformationen von Zustandsvektoren und Operatoren sind physikalisch jedoch nicht sehr bedeutsam. Was in der Regel interessiert, sind Aussagen über das Ergebnis von Messungen, bei denen nur der Zustandsvektor bei fester Meßanordnung oder alternativ die Meßanordnung bei unverändertem Zustandsvektor geändert wird, d.h.

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle, \quad \hat{A}' = \hat{A} \quad (4.298)$$

bzw.

$$|\psi'\rangle = |\psi\rangle, \quad \hat{A}' = \hat{U}^\dagger\hat{A}\hat{U} \quad (4.299)$$

²⁷Neben *unitären und linearen* Transformationen können im Zusammenhang mit diskreten Symmetrietransformationen auch *antiunitäre und antilineare* Transformationen eine Rolle spielen.

so daß die veränderten Erwartungswerte jeweils gleich sind:

$$\langle \psi' | \hat{A} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{A}' | \psi \rangle \quad (4.300)$$

Ist insbesondere (für jedes $|\psi\rangle$)

$$\langle \psi' | \hat{A} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{A}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (4.301)$$

dann gilt

$$\hat{A}' = \hat{A} = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}. \quad (4.302)$$

Schreiben wir

$$\hat{U} = e^{-i\hat{B}}, \quad (4.303)$$

so ist \hat{B} offensichtlich ein hermitescher Operator und entspricht folglich einer prinzipiell meßbaren Größe.

Wir wollen mit α eine bestimmte Transformation bezeichnen, die am System durchgeführt wird (etwa eine räumliche Translation oder eine Drehung). Dieser Transformation entspricht dann im Hilbert-Raum eine unitäre Transformation

$$\hat{U} = \hat{U}(\alpha) = e^{-i\hat{B}(\alpha)}. \quad (4.304)$$

Führt man zwei Transformationen α_1 und α_2 der gleichen Art hintereinander aus und ist das Ergebnis wieder eine Transformation α der betrachteten Art, für die speziell

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (4.305)$$

gilt, so muß offenbar

$$\hat{U}(\alpha) = \hat{U}(\alpha_2)\hat{U}(\alpha_1) \quad (4.306)$$

gelten, woraus folgt, daß $\hat{B}(\alpha)$ linear von α abhängen muß,

$$\hat{B}(\alpha) = \alpha\hat{C}, \quad (4.307)$$

und (4.304) in der Form

$$\hat{U}(\alpha) = e^{-i\alpha\hat{C}} \quad (4.308)$$

geschrieben werden kann.

Verfolgen wir die zeitliche Entwicklung eines abgeschlossenen Systems, wobei wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit das Schrödinger-Bild zugrunde legen können. Wenn \hat{H} der (im Falle eines abgeschlossenen Systems nicht explizit zeitabhängige) Hamilton-Operator des Systems ist, dann gilt bekanntlich

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi\rangle, \quad (4.309)$$

wobei

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (4.310)$$

der Zeitentwicklungsoperator und $|\psi\rangle$ der Zustandsvektor zum Zeitnullpunkt ist [Gleichungen (4.254) und (4.255) für $t_0 = 0$ und $\hat{H}_S(\tau) = \hat{H}$]. Es sei α eine Symmetrietransformation, d.h. eine Transformation, bei der sich die Hamilton-Funktion und damit auch der Hamilton-Operator des Systems nicht ändert. Das bedeutet, daß zu jedem Zeitpunkt die Anwendung von $\hat{U}(\alpha)$ auf den Zustand $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi\rangle$ für jeden Zustand $|\psi\rangle$ das gleiche Ergebnis liefern muß wie die Anwendung von $\hat{U}(t)$ auf den Zustand $\hat{U}(\alpha)|\psi\rangle$, d.h.

$$\hat{U}(\alpha)\hat{U}(t) = \hat{U}(t)\hat{U}(\alpha) \quad (4.311)$$

bzw.

$$\hat{U}^\dagger(\alpha)\hat{U}(t)\hat{U}(\alpha) = \hat{U}(t). \quad (4.312)$$

Wir verwenden (4.310), schreiben (4.312) unter Berücksichtigung von (4.151) als

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{U}^\dagger(\alpha)\hat{H}\hat{U}(\alpha)t\right] = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \quad (4.313)$$

und sehen, daß erwartungsgemäß

$$\hat{U}^\dagger(\alpha)\hat{H}\hat{U}(\alpha) = \hat{H} \quad (4.314)$$

gilt, der transformierte Hamilton-Operator also gleich dem untransformierten ist und somit \hat{H} mit $\hat{U}(\alpha)$ vertauscht:

$$[\hat{H}, \hat{U}(\alpha)] = 0 \quad (4.315)$$

Mit $\hat{U}(\alpha)$ vertauscht natürlich auch der hermitesche Operator \hat{C} in (4.308) mit \hat{H} :

$$[\hat{H}, \hat{C}] = 0 \quad (4.316)$$

Die Observable C ist also Erhaltungsgröße.

4.3.1 Zeitliche Translationsinvarianz

Die durch den Zeitentwicklungsoperator (4.310) vermittelte unitäre Transformation kann bereits mit einer Symmetrietransformation in Verbindung gebracht werden. In einem abgeschlossenen System kann auf Grund der Homogenität der Zeit eine zeitliche Translation

$$t' = t + \tau \quad (4.317)$$

vorgenommen werden, ohne daß sich die physikalischen Gesetze ändern. Wir ordnen der zeitlichen Translation in der Quantenmechanik gemäß (4.304) einen unitären Operator

$$\hat{U}(\tau) = e^{-i\hat{B}(\tau)} \quad (4.318)$$

zu. Werden zwei zeitliche Translationen τ_1 und τ_2 hintereinander ausgeführt, so ergibt dies eine zeitliche Translation

$$\tau = \tau_1 + \tau_2, \quad (4.319)$$

so daß gemäß (4.305) und (4.306)

$$\hat{U}(\tau) = \hat{U}(\tau_2)\hat{U}(\tau_1) \quad (4.320)$$

gelten muß. Somit hat $\hat{U}(\tau)$ gemäß (4.308) die Gestalt

$$\hat{U}(\tau) = e^{-i\hat{C}\tau}, \quad (4.321)$$

wobei der hermitesche Operator \hat{C} nicht von τ abhängt. Offensichtlich kann \hat{C} auch nicht von dem Zeitpunkt, von dem aus verschoben wird, und dem Zeitpunkt, zu dem verschoben wird, abhängen, da sonst keine Translationsinvarianz vorläge (die zeitliche Translation besäße nicht zu allen Zeiten t die gleiche Form). Betrachten wir die zeitliche Translation

$$t_0 \rightarrow t = t_0 + \tau \quad (4.322)$$

mit ihrer quantenmechanischen Entsprechung

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(\tau)|\psi(t_0)\rangle = e^{-i\hat{C}(t-t_0)}|\psi(t_0)\rangle. \quad (4.323)$$

Da \hat{C} zeitlich konstant ist, ist die dem Operator \hat{C} entsprechende Observable also die physikalische Größe, die wegen der zeitlichen Translationsinvarianz eine Erhaltungsgröße ist,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{C}\rangle = 0. \quad (4.324)$$

Da dies in der klassischen Mechanik die Energie ist, kann der „Energieoperator“ \hat{H} proportional zu \hat{C} gesetzt werden,

$$\hat{H} = \hbar\hat{C}, \quad (4.325)$$

so daß (4.321) die Gestalt

$$\hat{U}(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\tau} \quad (4.326)$$

annimmt.

4.3.2 Räumliche Translationsinvarianz

In einem abgeschlossenen System sind wegen der Homogenität des Raums die physikalischen Gesetze invariant unter einer räumlichen Translation

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{d}. \quad (4.327)$$

In der Quantenmechanik entspricht eine solche Translation einer unitären Transformation mit

$$\hat{U}(\mathbf{d}) = e^{-i\hat{B}(\mathbf{d})} \quad (4.328)$$

Offensichtlich gilt wieder die Multiplikationsregel (4.306)

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2 \quad \rightsquigarrow \quad \hat{U}(\mathbf{d}) = \hat{U}(\mathbf{d}_2)\hat{U}(\mathbf{d}_1), \quad (4.329)$$

so daß gemäß (4.307)

$$\hat{B} = \mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{C}} \quad (4.330)$$

gilt. Räumliche Translationsinvarianz bedeutet dann, daß gemäß (4.316) der Operator $\hat{\mathbf{C}}$ mit dem Hamilton-Operator vertauscht,

$$[\hat{\mathbf{C}}, \hat{H}] = 0, \quad (4.331)$$

und folglich die dem hermiteschen Operator $\hat{\mathbf{C}}$ entsprechende vektorielle Observable eine Erhaltungsgröße ist. Diese Erhaltungsgröße ist in der klassischen Mechanik gerade der Impuls. Dementsprechend wird der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ proportional zu $\hat{\mathbf{C}}$ gesetzt,

$$\hat{\mathbf{p}} = \hbar\hat{\mathbf{C}}, \quad (4.332)$$

und aus (4.328) [zusammen mit (4.330)] wird:

$$\hat{U}(\mathbf{d}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{p}}} \quad (4.333)$$

Aus (4.329) ist ersichtlich, daß wegen

$$\hat{U}(\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2) = \hat{U}(\mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_1) \quad (4.334)$$

$\hat{U}(\mathbf{d}_1)$ und $\hat{U}(\mathbf{d}_2)$ miteinander vertauschen müssen,

$$\hat{U}(\mathbf{d}_1)\hat{U}(\mathbf{d}_2) = \hat{U}(\mathbf{d}_2)\hat{U}(\mathbf{d}_1). \quad (4.335)$$

Dies impliziert wegen (4.333) die bekannte Vertauschungsregel

$$[\hat{p}_k, \hat{p}_{k'}] = 0. \quad (4.336)$$

Betrachten wir den Ort \mathbf{r} eines Teilchens als Observable, so daß für den ihr zugeordneten Operator $\hat{\mathbf{r}}$ bei einer räumlichen Translation \mathbf{d}

$$\hat{\mathbf{r}}' = \hat{U}^\dagger(\mathbf{d}) \hat{\mathbf{r}} \hat{U}(\mathbf{d}) = \hat{\mathbf{r}} + \mathbf{d} \quad (4.337)$$

und somit wegen (4.333)

$$e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}} \hat{\mathbf{r}} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}} = \hat{\mathbf{r}} + \mathbf{d} \quad (4.338)$$

gelten muß. Für kleines \mathbf{d} ergibt die Taylor-Entwicklung bis einschließlich des linearen Glieds

$$\hat{\mathbf{r}} + \mathbf{d} \simeq \left(1 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right) \hat{\mathbf{r}} \left(1 - \frac{i}{\hbar}\mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right) \simeq \hat{\mathbf{r}} - \frac{i}{\hbar}[\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}], \quad (4.339)$$

d.h.

$$[\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{d}\cdot\hat{\mathbf{p}}] = i\hbar\mathbf{d}, \quad (4.340)$$

woraus mit $d_k = \delta_{kk'}a$ die bekannte Vertauschungsregel

$$[\hat{x}_k, \hat{p}_{k'}] = i\hbar\delta_{kk'} \quad (4.341)$$

folgt.

Anmerkung

- Sind \hat{q}_α und \hat{p}_α beliebige (Koordinaten- und Impuls-)Operatoren mit

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'}] = i\hbar\delta_{\alpha\alpha'}, \quad (4.342)$$

und ist

$$\hat{D}_{q_\alpha}(d) = e^{-\frac{i}{\hbar}d\hat{p}_\alpha}, \quad (4.343)$$

dann gilt immer:

$$\hat{D}_{q_\alpha}^\dagger(d) \hat{q}_\alpha \hat{D}_{q_\alpha}(d) = \hat{q}_\alpha + d \quad (4.344)$$

Zum Beweis multiplizieren wir diese Gleichung von links mit $\hat{D}_{q_\alpha}(d)$ und erhalten

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{D}_{q_\alpha}(d)] = d \hat{D}_{q_\alpha}(d). \quad (4.345)$$

Dies ist aber genau das Ergebnis der Anwendung der bekannten Regel (2.179):

$$[\hat{q}_\alpha, \hat{D}_{q_\alpha}(d)] = i\hbar \frac{\partial \hat{D}_{q_\alpha}(d)}{\partial \hat{p}_\alpha} = d \hat{D}_{q_\alpha}(d). \quad (4.346)$$

Operatoren des Typs (4.343) werden auch **Verschiebungsoperatoren** genannt.

4.4 Schrödingersche Wellenmechanik

Wir wollen zeigen, wie die auf zeitabhängigen Wellenfunktionen $\psi(q, t)$ basierende Quantenmechanik, wie sie in den Kapiteln 2 und 3 dargelegt und zur Anwendung gebracht wurde, im Sinne einer speziellen Darstellung und eines speziellen Bildes – der Ortsdarstellung im Schrödinger-Bild – aus der allgemeinen Theorie folgt.

4.4.1 Ortsdarstellung

Beginnen wir mit der Ortsdarstellung, wobei wir uns der Übersichtlichkeit halber auf den eindimensionalen Fall beschränken wollen.²⁸ Es sei \hat{q} der der Koordinate q zugeordnete hermitesche Operator ($\hat{q} = \hat{q}^\dagger$) und \hat{p} der dem Impuls p zugeordnete hermitesche Operator, wobei

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \quad (4.347)$$

²⁸Die Verallgemeinerung auf den mehrdimensionalen Fall kann unschwer vollzogen werden, indem das direkte Produkt der (den einzelnen Koordinaten entsprechenden) Hilbert-Räume betrachtet wird.

gilt. Trivialerweise ist ein möglicher vollständiger Satz von verträglichen Observablen durch die Koordinate q gegeben, und somit ist durch die Eigenvektoren $|q\rangle$ des Operators \hat{q} ,

$$\hat{q}|q\rangle = q|q\rangle, \quad (4.348)$$

eine vollständige Orthonormalbasis des zu betrachtenden (erweiterten) Hilbert-Raums definiert. Alle Operatoren und Zustandsvektoren können in dieser Basis dargestellt werden; das Ergebnis ist die Ortsdarstellung.

Dabei stellt sich zunächst die Frage, ob das Spektrum der Eigenwerte von \hat{q} diskret oder kontinuierlich ist. Wir erwarten natürlich ein kontinuierliches Spektrum. Zum Beweis untersuchen wir die Anwendung des Verschiebungsoperators

$$\hat{D}_q(d) = \exp\left(\frac{d\hat{p}}{i\hbar}\right) \quad (d - \text{reelle Zahl}) \quad (4.349)$$

auf $|q\rangle$. Mit (4.345) finden wir

$$\hat{q}\hat{D}_q(d)|q\rangle = \hat{D}_q(d)(\hat{q} + d)|q\rangle, \quad (4.350)$$

woraus wegen (4.348)

$$\hat{q}\hat{D}_q(d)|q\rangle = \hat{D}_q(d)(q + d)|q\rangle = (q + d)\hat{D}_q(d)|q\rangle \quad (4.351)$$

folgt, d.h., $\hat{D}_q(d)|q\rangle$ ist ebenfalls Eigenvektor von \hat{q} , und zwar zum Eigenwert $q + d$. Da d eine beliebige reelle Zahl ist, sind somit auch die Eigenwerte von \hat{q} beliebig reell; \hat{q} besitzt folglich ein kontinuierliches Eigenwertspektrum.²⁹ Somit gilt

$$\langle q|q'\rangle = \delta(q - q'), \quad (4.352)$$

$$\int dq |q\rangle\langle q| = \hat{I}. \quad (4.353)$$

Es ist klar, daß die obigen Überlegungen sinngemäß auch für den Impuls und sein Eigenwertproblem

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle \quad (4.354)$$

²⁹Beachte, daß dies letztlich eine Konsequenz der Vertauschungsregel (4.347) ist.

gelten. Definieren wir in Analogie zu (4.349) den Verschiebungsoperator für den Impuls,

$$\hat{D}_p(d) = \exp\left(-\frac{d\hat{q}}{i\hbar}\right) \quad (d - \text{reelle Zahl}), \quad (4.355)$$

so gilt in Analogie zu (4.345)

$$[\hat{p}, \hat{D}_p(d)] = -i\hbar \frac{\partial \hat{D}_p(d)}{\partial \hat{q}} = d\hat{D}_p(d), \quad (4.356)$$

so daß die zu (4.351) analoge Gleichung

$$\hat{p}\hat{D}_p(d)|p\rangle = (p+d)\hat{D}_p(d)|p\rangle \quad (4.357)$$

lautet. So wie \hat{q} besitzt auch \hat{p} ein kontinuierliches Eigenwertspektrum, und die Eigenvektoren $|p\rangle$ können (wie die $|q\rangle$) als ein vollständiges Orthonormalsystem angesehen werden,

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p-p'), \quad (4.358)$$

$$\int dp |p\rangle\langle p| = \hat{I}. \quad (4.359)$$

In der Ortsdarstellung gilt für Zustandsvektoren $|\psi\rangle$, Operatoren \hat{A} und Abbildungen $|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ (siehe Abschnitt 4.1.5)

$$|\psi\rangle = \int dq |q\rangle \underbrace{\langle q|\psi\rangle}_{\psi(q)} = \int dq \psi(q)|q\rangle, \quad (4.360)$$

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \int dq \int dq' |q\rangle \underbrace{\langle q|\hat{A}|q'\rangle}_{A(q,q')} \langle q'| \\ &= \int dq \int dq' A(q,q')|q\rangle\langle q'|, \end{aligned} \quad (4.361)$$

$$\langle q|\varphi\rangle = \langle q|\hat{A}|\psi\rangle \rightsquigarrow \varphi(q) = \int dq' A(q,q')\psi(q'). \quad (4.362)$$

Um $A(q, q')$ zu bestimmen, berechnen wir zunächst $\langle q|\hat{q}|q'\rangle$ und $\langle q|\hat{p}|q'\rangle$. Trivialerweise wirkt \hat{q} in der Ortsdarstellung wie ein multiplikativer Operator:

$$\langle q|\hat{q}|q'\rangle = q \delta(q - q') \quad (4.363)$$

Wie wir bereits wissen, genügt es $\langle q|p\rangle$ zu berechnen, um $\langle q|\hat{p}|q'\rangle$ zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2). Gemäß (4.351) und (4.357) gilt

$$|q\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}q\hat{p}} |q = 0\rangle, \quad (4.364)$$

$$|p\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}p\hat{q}} |p = 0\rangle. \quad (4.365)$$

Aus (4.364) und (4.365) [zusammen mit (4.348) und (4.354)] folgt³⁰

$$\begin{aligned} \langle q|p\rangle &= \langle q = 0|e^{\frac{i}{\hbar}q\hat{p}}|p\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}qp}\langle q = 0|p\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}qp}\langle q = 0|e^{\frac{i}{\hbar}p\hat{q}}|p = 0\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}qp}\langle q = 0|p = 0\rangle, \end{aligned} \quad (4.366)$$

d.h.

$$\langle q|p\rangle = ce^{\frac{i}{\hbar}qp} \quad (c = \langle q = 0|p = 0\rangle). \quad (4.367)$$

Der (von q und p unabhängige) Faktor c kann wie folgt berechnet werden. Wir verwenden die Vollständigkeitsrelation (4.353), schreiben

$$\langle p|p'\rangle = \int dq \langle p|q\rangle \langle q|p'\rangle, \quad (4.368)$$

und erhalten mit (4.367)

$$\langle p|p'\rangle = |c|^2 \int dq e^{-\frac{i}{\hbar}q(p-p')} = |c|^2 2\pi \delta[(p-p')/\hbar] = |c|^2 2\pi \hbar \delta(p-p'), \quad (4.369)$$

woraus ersichtlich ist, daß wegen (4.352) $|c|^2 = 1/(2\pi\hbar)$ gelten muß. Damit nehmen die Impulseigenfunktionen in der Ortsdarstellung $\langle q|p\rangle$ die bekannte Gestalt

$$\langle q|p\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{iqp/\hbar} \quad (4.370)$$

³⁰Wegen $\langle q'|\hat{D}_q^\dagger(d)\hat{D}_q(d)|q\rangle = \langle q'|q\rangle = \delta(q-q')$ ist offenbar $\hat{D}_q(d)|q\rangle = |q+d\rangle$.

an. Mit (4.370) ist es nun einfach, $\langle q|\hat{p}|q'\rangle$ zu berechnen. Wir machen von der Vollständigkeitsrelation (4.359) [zusammen mit (4.354)] Gebrauch und finden

$$\begin{aligned}\langle q|\hat{p}|q'\rangle &= \int dp \langle q|\hat{p}|p\rangle \langle p|q'\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp p e^{ip(q-q')/\hbar} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \underbrace{\frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{ip(q-q')/\hbar}}_{\delta(q-q')},\end{aligned}\quad (4.371)$$

d.h., \hat{p} wirkt in der Ortsdarstellung als Differentialoperator:³¹

$$\langle q|\hat{p}|q'\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \delta(q-q') \quad (4.372)$$

Mit (4.363) gilt natürlich auch

$$\langle q|\hat{q}^n|q'\rangle = q^n \delta(q-q') \quad (4.373)$$

Um $\langle q|\hat{p}^n|q'\rangle$ zu bestimmen, schreiben wir

$$\begin{aligned}\langle q|\hat{p}^n|q'\rangle &= \langle q|\hat{p}\hat{I}\hat{p}^{n-1}|q'\rangle = \int dq'' \langle q|\hat{p}|q''\rangle \langle q''|\hat{p}^{n-1}|q'\rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} \int dq'' \frac{\partial \delta(q-q'')}{\partial q} \langle q''|\hat{p}^{n-1}|q'\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \langle q|\hat{p}^{n-1}|q'\rangle,\end{aligned}\quad (4.374)$$

und folglich gilt:

$$\langle q|\hat{p}^n|q'\rangle = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right)^n \delta(q-q') \quad (4.375)$$

³¹Auf dieses Ergebnis kann auch wie folgt geschlossen werden. Es gilt $i\hbar\langle q|q'\rangle = i\hbar\langle q|\hat{I}|q'\rangle = \langle q|[\hat{q}, \hat{p}]|q'\rangle = \langle q|\hat{q}\hat{p}|q'\rangle - \langle q|\hat{p}\hat{q}|q'\rangle = (q-q')\langle q|\hat{p}|q'\rangle$ und somit $\delta(q-q') = (q-q')(i\hbar)^{-1}\langle q|\hat{p}|q'\rangle$, woraus $(i\hbar)^{-1}\langle q|\hat{p}|q'\rangle = -\partial\delta(q-q')/\partial q$ gefolgert werden kann.

Ist

$$\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}) \quad (4.376)$$

im Sinne einer Potenzreihenentwicklung erklärt, folgt mit (4.373) und (4.376) für die Ortsdarstellung von \hat{A} :

$$A(q, q') = \langle q | \hat{A} | q' \rangle = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \delta(q - q') \quad (4.377)$$

Damit wird aus (4.362):

$$\langle q | \varphi \rangle = \langle q | \hat{A} | \psi \rangle = \langle q | f(\hat{q}, \hat{p}) | \psi \rangle \rightsquigarrow \varphi(q) = \hat{A} \psi(q) = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi(q) \quad (4.378)$$

Der Erwartungswert von \hat{A} im Zustand $|\psi\rangle$,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{I} \hat{A} | \psi \rangle = \int dq \langle \psi | q \rangle \langle q | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (4.379)$$

ist somit durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dq \psi^*(q) f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \psi(q) \quad (4.380)$$

gegeben.

Wie bereits bemerkt, lassen sich die obigen Überlegungen auch auf den Fall mehrerer Koordinaten- und Impulsoperatoren \hat{q}_α und \hat{p}_α anwenden. So entspricht die Wirkung eines Operators

$$\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}) \equiv f(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots) \quad (4.381)$$

auf einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ in der Ortsdarstellung der Wirkung des Operators

$$\hat{A} = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \equiv f\left(q_1, q_2, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots\right) \quad (4.382)$$

auf die Wellenfunktion

$$\psi(q) \equiv \psi(q_1, q_2, \dots) = \langle q_1, q_2, \dots | \psi \rangle. \quad (4.383)$$

Die Kenntnis der Vertauschungsregeln zwischen Koordinaten- und Impulsoperatoren reicht also im wesentlichen aus, die explizite Wirkung von (als Funktionen der Koordinaten- und Impulsoperatoren definierten) Operatoren auf Wellenfunktionen zu bestimmen.

Anmerkung

- Die Impulsdarstellung kann völlig analog zur Ortsdarstellung behandelt werden. Wegen

$$\langle p|q\rangle = \langle q|p\rangle^* = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-iqp/\hbar} \quad (4.384)$$

sind in den auf (4.371) folgenden Gleichungen die Koordinaten (Impulse) einfach durch die Impulse (Koordinaten) und die imaginäre Einheit i durch $-i$ zu ersetzen. Anstelle von (4.363) und (4.372) erhalten wir nunmehr

$$\langle p|\hat{p}|p'\rangle = p \delta(p - p') \quad (4.385)$$

und

$$\langle p|\hat{q}|p'\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \delta(p - p') \quad (4.386)$$

und anstelle von (4.378)

$$\begin{aligned} \langle p|\varphi\rangle &= \langle p|\hat{A}|\psi\rangle = \langle p|f(\hat{q}, \hat{p})|\psi\rangle \\ &\rightsquigarrow \varphi(p) = \hat{A}\psi(p) = f\left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}, p\right) \psi(p) \end{aligned} \quad (4.387)$$

($\psi(p) = \langle p|\psi\rangle$). Erwartungsgemäß wirkt in der Impulsdarstellung der Impulsoperator als multiplikativer Operator und der Koordinatenoperator als Differentialoperator.

4.4.2 Schrödinger-Bild

Im Schrödinger-Bild genügt der Zustandsvektor eines quantenmechanischen Systems gemäß (4.245) der Gleichung³²

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad (4.388)$$

wobei für ein nichtabgeschlossenes System der Hamilton-Operator explizit von der Zeit abhängen kann,

$$\hat{H} = f(\hat{q}, \hat{p}, t). \quad (4.389)$$

In der Ortsdarstellung wird mit

$$\langle q | \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} \quad (4.390)$$

und

$$\langle q | \hat{H} |\psi(t)\rangle = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \psi(q, t) \quad (4.391)$$

aus (4.388) die bekannte, von Schrödinger eingeführte und nach ihm benannte wellenmechanische Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(q, t), \quad \hat{H} = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \quad (4.392)$$

Zusammen mit den Vorschriften aus dem vorigen Abschnitt sind damit die wesentlichen Gleichungen der Schrödingerschen Wellenmechanik bereitgestellt.

4.5 Heisenbergsche Matrizenmechanik

Betrachten wir der Einfachheit halber wieder ein eindimensionales System, und zwar die Bewegung eines Teilchens in einem Potential von

³²Wir lassen hier den Index S weg, da wir uns ausschließlich im Schrödinger-Bild bewegen.

dem auf Seite 73 skizzierten Typ. Wie wir wissen, besitzt die Energie eines solchen (konservativen) Systems ein diskretes Spektrum. Das Eigenvektorsystem des Hamilton-Operators und damit das Eigenvektorsystem jedes Operators, der mit dem Hamilton-Operator vertauscht, bildet dann als vollständiges Orthonormalsystem ein diskretes Basissystem des Hilbert-Raums und definiert eine diskrete (Matrizen)-Darstellung.

Das denkbar einfachste System dieses Typs stellt ein harmonischer Oszillator dar (Abschnitt 3.4.3), dessen Hamilton-Operator in der Form

$$\hat{H}_{\text{osc}} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}^2 = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.393)$$

[Gleichung (3.251)] geschrieben werden kann, wobei für den Vernichtungsoperator

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}}{q_0} + \frac{i}{\hbar} q_0 \hat{p} \right) \quad (4.394)$$

[Gleichung (3.237), $q_0 = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$] und den Erzeugungsoperator

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}}{q_0} - \frac{i}{\hbar} q_0 \hat{p} \right) \quad (4.395)$$

[Gleichung (3.238)] die Vertauschungsregel

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{I}} \quad (4.396)$$

[Gleichung (3.244)] gilt.³³

Analog zur Ortsdarstellung reicht auch hier die Kenntnis der (aus der Vertauschungsregel für \hat{q} und \hat{p} folgenden) Vertauschungsregel (4.396) im wesentlichen aus, um das Eigenwertproblem des Anzahloperators

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (4.397)$$

(und damit das Energieeigenwertproblem des harmonischen Oszillators) zu lösen.

³³Die Gleichungen (4.393) – (4.396) gelten offensichtlich ganz allgemein und nicht nur in der im Abschnitt 3.4.3 betrachteten Ortsdarstellung.

Wir wollen die Eigenwerte von \hat{n} mit n und die Eigenkets mit $|n\rangle$ bezeichnen,

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (4.398)$$

Wegen

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{\hat{I}} - \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]}_{\hat{0}} \hat{a} = \hat{a}^\dagger \quad (4.399)$$

gilt

$$\hat{n} \hat{a}^\dagger |n\rangle = \hat{a}^\dagger (\hat{n} + \hat{I}) |n\rangle \quad (4.400)$$

und folglich

$$\hat{n} \hat{a}^\dagger |n\rangle = (n + 1) \hat{a}^\dagger |n\rangle, \quad (4.401)$$

d.h., $\hat{a}^\dagger |n\rangle$ ist Eigenzustand von \hat{n} zum Eigenwert $n + 1$,

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = c |n + 1\rangle \quad (4.402)$$

(c - komplex). Um c zu bestimmen, bilden wir das Skalarprodukt von $\hat{a}^\dagger |n\rangle$ mit sich selbst. Gemäß (4.402) gilt

$$\langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger |n\rangle = |c|^2 \underbrace{\langle n + 1 | n + 1 \rangle}_1, \quad (4.403)$$

woraus für auf eins normierte Eigenzustände [unter Berücksichtigung von (4.396) und (4.398)]

$$|c|^2 = \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger |n\rangle = \langle n | (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{I}) |n\rangle = (n + 1) \quad \rightsquigarrow \quad c = \sqrt{n + 1} \quad (4.404)$$

folgt. Damit nimmt die Gleichung (4.402) die Form

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n + 1} |n + 1\rangle \quad (4.405)$$

an, die in der Ortsdarstellung offensichtlich auf die uns bereits bekannte Gleichung (3.248) führt.

Analog führt

$$[\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad (4.406)$$

über

$$\hat{n}\hat{a}|n\rangle = \hat{a}(\hat{n} - \hat{I})|n\rangle = (n - 1)\hat{a}|n\rangle \quad (4.407)$$

auf

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n - 1\rangle \quad (4.408)$$

[Gleichung (3.247) in der Ortsdarstellung].

Zu klären bleibt noch, welche Werte n tatsächlich annehmen kann. Da die Norm eines Hilbert-Raum-Vektors nicht negativ sein kann, kann n ebenfalls nicht negativ sein,

$$\langle n|\hat{n}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad n \geq 0. \quad (4.409)$$

Nun lassen sich durch sukzessive Anwendung von \hat{a} auf $|n\rangle$ die Zustände $|n - 1\rangle$, $|n - 2\rangle$ usw. erzeugen, so daß k -fache Anwendung auf

$$\hat{a}^k|n\rangle = \sqrt{n(n - 1)\cdots[n - (k - 1)]}|n - k\rangle \quad (4.410)$$

und folglich

$$\underbrace{\langle n|\hat{a}^{\dagger k}\hat{a}^k|n\rangle}_{\geq 0} = n(n - 1)\cdots[n - (k - 1)] \underbrace{\langle n - k|n - k\rangle}_{\geq 0} \quad (4.411)$$

führt. Offensichtlich kann n nur (nichtnegative) ganze Zahlen annehmen, denn nur dann kann eine negative Norm ausgeschlossen werden:

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.412)$$

Da im Falle eines harmonischen Oszillators der Hamilton-Operator durch (4.393) gegeben ist, ist sofort klar, daß die Energieeigenwerte in Übereinstimmung mit (3.78) $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ lauten.

Das vollständige Orthonormalsystem $\{|n\rangle\}$,

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}, \quad (4.413)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n'| = \hat{I}, \quad (4.414)$$

definiert natürlich für jedes (eindimensionale) System eine Darstellung. Mit den aus (4.405) zusammen mit (4.413) folgenden Matrizen

$$\langle n|\hat{a}^\dagger|n'\rangle = \sqrt{n'+1}\delta_{nn'+1}, \quad (4.415)$$

und

$$\langle n|\hat{a}|n'\rangle = \sqrt{n'}\delta_{nn'-1} \quad (4.416)$$

ergeben sich [gemäß (4.394) und (4.395)] die Matrizen von

$$\hat{q} = \frac{q_0}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (4.417)$$

und

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i\sqrt{2}q_0}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (4.418)$$

wie folgt:

$$q_{nn'} = \langle n|\hat{q}|n'\rangle = \frac{q_0}{\sqrt{2}}(\sqrt{n'}\delta_{nn'-1} + \sqrt{n'+1}\delta_{nn'+1}) \quad (4.419)$$

$$p_{nn'} = \langle n|\hat{p}|n'\rangle = \frac{\hbar}{i\sqrt{2}q_0}(\sqrt{n'}\delta_{nn'-1} - \sqrt{n'+1}\delta_{nn'+1}) \quad (4.420)$$

Insbesondere gilt:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\hat{I} \quad \rightsquigarrow \quad \langle n|[\hat{q}, \hat{p}]|n'\rangle = \sum_{n''=0}^{\infty} (q_{nn''}p_{n''n'} - p_{nn''}q_{n''n'}) = i\hbar\delta_{nn'}. \quad (4.421)$$

Ausgehend von (4.419) und (4.420) können die Matrizen für beliebige Potenzen von Ort und Impuls gemäß

$$\langle n|\hat{q}^k|n'\rangle = \sum_{n''=0}^{\infty} \langle n|\hat{q}^{k-1}|n''\rangle \langle n''|\hat{q}|n'\rangle \quad (4.422)$$

und

$$\langle n|\hat{p}^k|n'\rangle = \sum_{n''=0}^{\infty} \langle n|\hat{p}^{k-1}|n''\rangle \langle n''|\hat{p}|n'\rangle \quad (4.423)$$

konstruiert werden und schließlich die Matrizen

$$A_{nn'} = \langle n|\hat{A}|n'\rangle = \langle n|f(\hat{q}, \hat{p}, t)|n'\rangle \quad (4.424)$$

von als Funktionen von \hat{q} und \hat{p} definierten Operatoren $\hat{A} = f(\hat{q}, \hat{p}, t)$. Mit

$$\psi_n = \langle n|\psi\rangle \quad (4.425)$$

als Komponenten eines Spaltenvektors wird dann aus $|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ in der n -Darstellung

$$\langle n|\varphi\rangle = \langle n|\hat{A}|\psi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \varphi_n = \sum_{n'=0}^{\infty} A_{nn'}\psi_{n'} \quad (4.426)$$

und für den Erwartungswert von \hat{A} gilt:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad \rightsquigarrow \quad \langle \hat{A} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \psi_n^* A_{nn'} \psi_{n'} \quad (4.427)$$

Speziell die Lösung des Eigenwertproblem eines (hermiteschen) Operators \hat{A} führt auf ein (unendlich-dimensionales) lineares, homogenes Gleichungssystem:

$$\sum_{n'=0}^{\infty} (A_{nn'} - \lambda \delta_{nn'}) \varphi_{n'} = 0 \quad (4.428)$$

Im Heisenberg-Bild³⁴ sind gemäß (4.195) mit dem Zustandsvektor $|\psi\rangle$ auch seine Komponenten ψ_n zeitlich konstant,

$$\frac{d\psi_n}{dt} = 0, \quad (4.429)$$

und die Zeitabhängigkeit wird gemäß (4.202) durch die Operatoren und ihre Matrixelemente getragen, deren Bewegungsgleichungen

$$\frac{dA_{nn'}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n''=0}^{\infty} (A_{nn''} H_{n''n'} - H_{nn''} A_{n''n'}) + \frac{\partial A_{nn'}}{\partial t} \quad (4.430)$$

lauten. Speziell die Matrixelemente von \hat{q} und \hat{p} genügen den kanonischen Gleichungen

$$\frac{dq_{nn'}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n''=0}^{\infty} (q_{nn''} H_{n''n'} - H_{nn''} q_{n''n'}) = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} \right)_{nn'}, \quad (4.431)$$

$$\frac{dp_{nn'}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n''=0}^{\infty} (p_{nn''} H_{n''n'} - H_{nn''} p_{n''n'}) = - \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}} \right)_{nn'} \quad (4.432)$$

Ist das betrachtete System selbst ein harmonischer Oszillator (der Kreisfrequenz ω), dann reduzieren sich die Bewegungsgleichungen (4.430) wegen

$$H_{nn'} = E_n \delta_{nn'} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \delta_{nn'} \quad (4.433)$$

auf

$$\frac{dA_{nn'}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (A_{nn'} E_{n'} - E_n A_{nn'}) + \frac{\partial A_{nn'}}{\partial t} \quad (4.434)$$

bzw.

$$\frac{dA_{nn'}}{dt} = i\omega_{nn'} A_{nn'} + \frac{\partial A_{nn'}}{\partial t} \quad (4.435)$$

mit den Übergangsfrequenzen

$$\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'}) / \hbar = (n - n')\omega. \quad (4.436)$$

³⁴Wir lassen den Index H an den Zuständen und Operatoren weg.

Speziell für nicht explizit zeitabhängige Operatoren wird aus (4.435)

$$\frac{dA_{nn'}}{dt} = i\omega_{nn'}A_{nn'}, \quad (4.437)$$

und somit gilt

$$A_{nn'}(t) = e^{i\omega_{nn'}(t-t')}A_{nn'}(t'), \quad (4.438)$$

wobei die $A_{nn'}(t')$ mit den gemäß (4.419) – (4.424) bestimmten Matrixelementen identifiziert werden können, so daß insbesondere die zeitabhängigen Matrizen für Ort und Impuls

$$q_{nn'}(t) = \underbrace{\frac{q_0}{\sqrt{2}}(\sqrt{n'}\delta_{nn'-1} + \sqrt{n'+1}\delta_{nn'+1})}_{q_{nn'}(t')} e^{i(n-n')\omega(t-t')} \quad (4.439)$$

und

$$p_{nn'}(t) = \frac{\hbar}{i\sqrt{2}q_0} \underbrace{(\sqrt{n'}\delta_{nn'-1} - \sqrt{n'+1}\delta_{nn'+1})}_{p_{nn'}(t')} e^{i(n-n')\omega(t-t')} \quad (4.440)$$

lauten. Es ist unschwer zu sehen, daß sie in Übereinstimmung mit (4.431) und (4.432) den kanonischen Gleichungen

$$\dot{q}_{nn'} = m^{-1}p_{nn'}, \quad (4.441)$$

$$\dot{p}_{nn'} = -m\omega^2q_{nn'} \quad (4.442)$$

genügen.

Die Formulierung der Quantenmechanik als Matrizenmechanik, d.h. in Form von zeitabhängigen Matrizen, geht auf Heisenberg zurück. Er ersetzte die klassischen Größen q und p durch Matrizen $q_{nn'}$ und $p_{nn'}$ und entsprechend die klassischen kanonischen Oszillator-Gleichungen durch die Gleichungen (4.441) und (4.442), wobei er an die Lösung die Forderung stellte, daß (zu jedem Zeitpunkt) die Bedingung

$$\sum_{n''=0}^{\infty} (q_{nn''}p_{n''n'} - p_{nn''}q_{n''n'}) = i\hbar\delta_{nn'} \quad (4.443)$$

erfüllt sein muß, d.h. die Vertauschungsregel (4.421). Der Lösungsansatz

$$q_{nn'}(t) = e^{i\omega_{nn'}(t-t')} q_{nn'}(t'), \quad p_{nn'}(t) = e^{i\omega_{nn'}(t-t')} p_{nn'}(t') \quad (4.444)$$

für die Matrizen führte dann auf ihre explizite Form gemäß (4.439) und (4.440).

Anmerkungen

- Den Gleichungen in diesem Abschnitt wurde ein spezielles diskretes Orthonormalsystem zugrunde gelegt, nämlich das Eigenvektorsystem von $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$. Es ist klar, daß alle Gleichungen [wie etwa die Gleichungen (4.421) – (4.432)], in denen nicht explizit auf dieses Basissystem Bezug genommen wird, für jedes diskrete Basissystem eines beliebigen quantenmechanischen Systems gelten.
- Die Matrizenmechanik kommt üblicherweise in folgender Variante zur Anwendung. Gegeben sei ein quantenmechanisches System (Hamilton-Operator \hat{H}), dessen (diskretes) Energiespektrum gesucht ist, was bekanntlich auf die Lösung des Eigenwertproblems

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (4.445)$$

hinausläuft. Nehmen wir an – wie es in der Regel der Fall ist – der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (4.446)$$

und das Eigenwertproblem

$$\hat{H}^{(0)}|n\rangle = E_n^{(0)}|n\rangle \quad (4.447)$$

sei gelöst, so daß die $E_n^{(0)}$ und die $|n\rangle$ als bekannt vorausgesetzt werden können. Kann $\hat{H}^{(0)}$ als Element eines vollständigen Satzes verträglicher Observablenoperatoren mit insgesamt diskrettem Spektrum aufgefaßt werden, so können die $|n\rangle$ als vollständiges Orthonormalsystem aufgefaßt werden, das eine diskrete Basis definiert. Wenn

$$H_{nn'}^{(1)} = \langle n | \hat{H}^{(1)} | n' \rangle \quad (4.448)$$

die Matrixelemente von $\hat{H}^{(1)}$ in der $H^{(0)}$ -Darstellung sind, so geht die Eigenwertgleichung (4.445) in dieser Darstellung,

$$\langle n | \hat{H} | \varphi \rangle = E \langle n | \varphi \rangle, \quad (4.449)$$

unter Berücksichtigung von (4.446) – (4.448) in das lineare, homogene Gleichungssystem ($\varphi_n = \langle n | \varphi \rangle$)

$$\sum_{n'} \left[H_{nn'}^{(1)} - (E - E_n^{(0)}) \delta_{nn'} \right] \varphi_{n'} = 0 \quad (4.450)$$

über [vgl. (4.428)]. Dieses im Prinzip unendlich-dimensionale Gleichungssystem kann für praktisch relevante Probleme in der Regel durch „Abschneiden“ näherungsweise endlich-dimensional gemacht und dann mit Standardmethoden gelöst werden.³⁵ Speziell die Lösbarkeitsbedingung

$$\det \left| H_{nn'}^{(1)} - (E - E_n^{(0)}) \delta_{nn'} \right| = 0 \quad (4.451)$$

stellt die Bestimmungsgleichung für die gesuchten Energieeigenwerte dar (siehe auch Abschnitt 5.3.1).

- Die zeitliche Entwicklung des obigen quantenmechanischen Systems kann analog behandelt werden. So geht im Schrödinger-Bild die Bewegungsgleichung

$$\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \right) |\psi\rangle \quad (4.452)$$

für den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ in der $H^{(0)}$ -Darstellung in das lineare Differentialgleichungssystem ($\psi_n = \langle n | \psi \rangle$)

$$\dot{\psi}_n = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n'} \left[H_{nn'}^{(1)} + E_n^{(0)} \delta_{nn'} \right] \psi_{n'} \quad (4.453)$$

über.

³⁵ Anstelle des gesamten Hilbert-Raums wird nur der Unterraum betrachtet, der für ein gegebenes Problem physikalisch relevant ist.

Kapitel 5

Ausgewählte Probleme

5.1 Bahndrehimpuls und Spin

Gegeben sei ein Satz hermitescher Operatoren

$$\hat{J}_1 = \hat{J}_x, \quad \hat{J}_2 = \hat{J}_y, \quad \hat{J}_3 = \hat{J}_z, \quad (5.1)$$

die als kartesische Komponenten eines Vektoroperators

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{J}_x \mathbf{e}_x + \hat{J}_y \mathbf{e}_y + \hat{J}_z \mathbf{e}_z \quad (5.2)$$

aufgefaßt werden können und der Vertauschungsregel

$$\boxed{[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{J}_k} \quad (5.3)$$

genügen. Solche Operatoren heißen Drehimpulsoperatoren. Eine spezielle Realisierung der \hat{J}_i stellen die im Abschnitt 3.5.1 untersuchten Bahndrehimpulskomponenten \hat{L}_i [Gleichung (3.286)] dar. Da für die Herleitung der Vertauschungsregel (3.294) nur die Vertauschungsregel (3.291) verwendet wurde, gilt natürlich auch

$$\boxed{[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0} \quad (5.4)$$

mit

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2. \quad (5.5)$$

Das heißt, \hat{J}^2 und (beispielsweise) \hat{J}_z besitzen ein gemeinsames Eigenvektorsystem.

5.1.1 Drehimpulseigenwertproblem

Wir wollen das entsprechende Eigenwertproblem wieder allein aus der Kenntnis der Vertauschungsregeln (und natürlich der Kenntnis der Eigenschaften von Hilbert-Raum-Vektoren) heraus lösen. Dazu führen wir zunächst die (nicht hermiteschen) Operatoren

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (5.6)$$

ein. Offensichtlich ist

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_-^\dagger, \quad (5.7)$$

und wegen (5.4) gilt:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \quad (5.8)$$

Unter Verwendung der Vertauschungsregel (5.3) läßt sich unschwer die Vertauschungsregel

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm \quad (5.9)$$

herleiten. Wiederholte Anwendung von (5.9) liefert dann

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^n] = \pm n\hbar\hat{J}_\pm^n \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (5.10)$$

Ferner gilt mit (5.3)

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = (\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y)(\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \mp i \underbrace{[\hat{J}_x, \hat{J}_y]}_{i\hbar\hat{J}_z}, \quad (5.11)$$

woraus wegen (5.5)

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \underbrace{\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2}_{\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2} \pm \hbar \hat{J}_z \quad (5.12)$$

und somit

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \pm \hbar \hat{J}_z \quad (5.13)$$

folgt.

Wir wollen die (noch unbekanntenen) Eigenwerte von \hat{J}^2 mit $\lambda \hbar^2$ und die von \hat{J}_z mit $m \hbar$ bezeichnen. Die gemeinsamen Eigenvektoren $|\lambda, m\rangle$ von \hat{J}^2 und \hat{J}_z genügen dann den Gleichungen

$$\hat{J}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda \hbar^2 |\lambda, m\rangle, \quad (5.14)$$

$$\hat{J}_z |\lambda, m\rangle = m \hbar |\lambda, m\rangle. \quad (5.15)$$

Das weitere Vorgehen ist analog dem Vorgehen bei der Lösung der Eigenwertprobleme von Ort und Impuls (Abschnitt 4.4.1) und der Energie des harmonischen Oszillators (Abschnitt 4.5). Wir wenden \hat{J}_z auf $\hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle$ an und erhalten unter Verwendung der Vertauschungsregel (5.10) sowie der Eigenwertgleichung (5.15)

$$\hat{J}_z \hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle = (\hat{J}_-^n \hat{J}_z - n \hbar \hat{J}_-^n) |\lambda, m\rangle = (m - n) \hbar \hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle. \quad (5.16)$$

Da gemäß (5.8) \hat{J}^2 mit \hat{J}_-^n vertauscht, gilt ferner

$$\hat{J}^2 \hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle = \hat{J}_-^n \hat{J}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda \hbar^2 \hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle. \quad (5.17)$$

Wenn also $|\lambda, m\rangle$ ein Eigenvektor von \hat{J}^2 und \hat{J}_z ist, dann ist dies offensichtlich auch der Vektor $\hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle$,

$$\hat{J}_-^n |\lambda, m\rangle \sim |\lambda, m - n\rangle \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (5.18)$$

sofern er die allgemeine Bedingung einer nichtnegativen Norm erfüllt,

$$\langle \lambda, m | \hat{J}_-^{n\dagger} \hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle \geq 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (5.19)$$

Wir berücksichtigen (5.7) sowie (5.13) und schreiben

$$\begin{aligned}
& \langle \lambda, m | \hat{J}_-^{n+1\dagger} \hat{J}_-^{n+1} | \lambda, m \rangle \\
&= \langle \lambda, m | \hat{J}_+^{n+1} \hat{J}_-^{n+1} | \lambda, m \rangle = \langle \lambda, m | \hat{J}_+^n \hat{J}_+ \hat{J}_- \hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle \\
&= \langle \lambda, m | \hat{J}_+^n (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z) \hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle, \tag{5.20}
\end{aligned}$$

woraus wegen (5.16) und (5.17)

$$\begin{aligned}
& \langle \lambda, m | \hat{J}_-^{n+1\dagger} \hat{J}_-^{n+1} | \lambda, m \rangle \\
&= \langle \lambda, m | \hat{J}_+^n \hbar^2 [\lambda - (m - n)^2 + m - n] \hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle \\
&= \hbar^2 [\lambda - (m - n)^2 + m - n] \langle \lambda, m | \hat{J}_+^n \hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle \tag{5.21}
\end{aligned}$$

wird. Falls $\hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle$ ein Vektor mit positiver Norm ist, ist die Norm von $\hat{J}_-^{n+1} | \lambda, m \rangle$ offenbar nur dann nichtnegativ, solange die Bedingung

$$\lambda - (m - n)^2 + m - n \geq 0 \tag{5.22}$$

erfüllt ist. Da diese Bedingung für gegebenes λ und m für hinreichend große Werte von n sicher nicht erfüllbar ist, können nur solche Vektoren $\hat{J}_-^n | \lambda, m \rangle$ Eigenvektoren von \hat{J}^2 und \hat{J}_z sein, für die n einen gewissen Maximalwert n' nicht übersteigt,

$$n \leq n', \tag{5.23}$$

wobei sich gemäß (5.22) n' aus der Gleichung

$$\lambda - (m - n')^2 + m - n' = 0 \tag{5.24}$$

bestimmt. Der minimale Eigenwert von \hat{J}_z/\hbar ist dann durch

$$m_{\min} = m - n' \tag{5.25}$$

gegeben.

Völlig analog kann gezeigt werden, daß mit $| \lambda, m \rangle$ auch $\hat{J}_+^k | \lambda, m \rangle$ ein Eigenvektor von \hat{J}^2 und \hat{J}_z ist,

$$\hat{J}_+^k | \lambda, m \rangle \sim | \lambda, m + k \rangle \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \tag{5.26}$$

sofern er ebenfalls die allgemeine Bedingung einer nicht negativen Norm erfüllt,

$$\langle \lambda, m | \hat{J}_-^{k\dagger} \hat{J}_-^k | \lambda, m \rangle \geq 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots), \quad (5.27)$$

die nunmehr auf die Ungleichung

$$k \leq k' \quad (5.28)$$

mit

$$\lambda - (m + k')^2 - (m + k') = 0 \quad (5.29)$$

führt. Damit ergibt sich für den maximalen Eigenwert von \hat{J}_z/\hbar

$$m_{\max} = m + k'. \quad (5.30)$$

Wir bilden die Differenz von m_{\max} aus (5.30) und m_{\min} aus (5.25) und sehen, daß diese Differenz nur nichtnegative, ganze Zahlen annehmen kann:

$$m_{\max} - m_{\min} = k' + n' \equiv l \quad (l = 0, 1, 2, \dots). \quad (5.31)$$

Andererseits folgt aus (5.24) und (5.29) [zusammen mit (5.25) und (5.30)] sowie (5.31)

$$\begin{aligned} m_{\max}^2 + m_{\max} &= m_{\min}^2 - m_{\min} = (m_{\max} - l)^2 - (m_{\max} - l) \\ &= m_{\max}^2 - (2l + 1)m_{\max} + l(l + 1), \end{aligned} \quad (5.32)$$

d.h.

$$2(l + 1)m_{\max} = l(l + 1) \quad \rightsquigarrow \quad m_{\max} = \frac{1}{2}l, \quad (5.33)$$

und folglich ist

$$m_{\max} = j, \quad (5.34)$$

wobei

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (5.35)$$

gilt. Der größtmögliche (nicht negative) Eigenwert von \hat{J}_z/\hbar (bei gegebenem j) kann also nur ganz- oder halbzahlig sein. Dementsprechend folgt aus (5.31)

$$m_{\min} = m_{\max} - l = \frac{1}{2}l - l = -\frac{1}{2}l, \quad (5.36)$$

d.h.

$$m_{\min} = -j. \quad (5.37)$$

Folglich gilt für die Eigenwerte von \hat{J}_z/\hbar (bei gegebenem j):

$$m = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (5.38)$$

Die Gleichung (5.29) [zusammen mit (5.30)] liefert

$$\lambda = m_{\max}(m_{\max} + 1), \quad (5.39)$$

so daß mit (5.34) die möglichen Eigenwerte von \hat{J}^2/\hbar^2 folgen:

$$\lambda = j(j+1) \quad (5.40)$$

Wir fassen die Ergebnisse zusammen ($|\lambda, m\rangle \rightarrow |j, m\rangle$):

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \quad (j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots) \quad (5.41)$$

$$\hat{J}_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle \quad (m = j, j-1, \dots, -j+1, -j) \quad (5.42)$$

Entsprechend (5.18) und (5.26) gilt

$$\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle = c_{\pm}|j, m \pm 1\rangle, \quad (5.43)$$

wobei der Faktor c_{\pm} aus der Gleichung

$$|c_{\pm}|^2 = \langle j, m | \hat{J}_{\mp} \hat{J}_{\pm} | j, m \rangle \quad (5.44)$$

bestimmt werden kann. Wir verwenden (5.13) und erhalten

$$|c_{\pm}|^2 = \langle j, m | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar \hat{J}_z) | j, m \rangle, \quad (5.45)$$

woraus wegen (5.41) und (5.42)

$$|c_{\pm}|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)] \quad (5.46)$$

folgt und somit

$$\hat{J}_{\pm}|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar|j, m \pm 1\rangle \quad (5.47)$$

gesetzt werden kann.

Während die Drehimpulsvertauschungsregel (5.3) sowohl ganzzahlige als auch halbzahlige *Drehimpulsquantenzahlen* j erlaubt, sind für den Bahndrehimpuls

$$\hat{\mathbf{J}} \rightarrow \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}, \quad j \rightarrow l, \quad m \rightarrow m_l \quad (5.48)$$

bekanntlich nur ganzzahlige Drehimpulsquantenzahlen erlaubt (Abschnitt 3.5.2),

$$\hat{L}^2|l, m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2|l, m_l\rangle \quad (l = 0, 1, 2, \dots), \quad (5.49)$$

$$\hat{L}_z|l, m_l\rangle = m_l\hbar|l, m_l\rangle \quad (m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l). \quad (5.50)$$

Es stellt sich somit die Frage nach der Bedeutung und Realisierung von halbzahligen Drehimpulsquantenzahlen.

5.1.2 Der Spin (eines Elektrons)

In der klassischen, nichtrelativistischen Theorie sind die dynamischen Basisgrößen zur Beschreibung eines als punktförmig anzusehenden Teilchens – etwa eines Elektrons – sein Ort \mathbf{r} und sein Impuls \mathbf{p} . Alle anderen (dynamischen) Größen sind abgeleitete Größen, insbesondere seine Hamilton-Funktion

$$H = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (5.51)$$

Sind Ort und Impuls des Teilchens zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt, so sind sie gemäß den kanonischen Gleichungen

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \quad (5.52)$$

zu allen anderen Zeiten bekannt.

In der (nichtrelativistischen) Quantenmechanik sind Ort und Impuls die nicht vertauschbaren, hermiteschen Operatoren $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ zugeordnet. Der Hamilton-Operator, der eine ganz zentrale Rolle für die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Teilchens spielt, wurde nun so konstruiert, daß er im quasiklassischen Grenzfall ($\hbar \rightarrow 0$) der klassischen Hamilton-Funktion entspricht,

$$\hat{H} = f(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}), \quad (5.53)$$

wobei die funktionale Abhängigkeit von $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ – bis auf eventuell notwendige Symmetrisierungen – die gleiche wie die von \mathbf{r} und \mathbf{p} im klassischen Fall ist.

Dieser Zugang zur Quantenmechanik impliziert, daß der Hilbert-Raum, dessen Vektoren alle möglichen Teilchenzustände beschreiben, durch das Eigenvektorsystem des Ortsoperators,

$$\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle, \quad (5.54)$$

aufgespannt werden kann. Die Begründung des Hamilton-Operators (5.53) über den quasiklassischen Grenzfall bedeutet jedoch nur, daß er genaugenommen nur im Limes $\hbar \rightarrow 0$ als richtig angesehen werden darf. Gibt es beispielsweise „reine“ Quanteneffekte, d.h. solche, die durch Observablenoperatoren beschrieben werden, die im Limes $\hbar \rightarrow 0$ verschwinden, so ist klar, daß der unmittelbar an die klassische Hamilton-Funktion (5.51) anschließende Hamilton-Operator (5.53) (und natürlich auch jede andere Größe, die in analoger Weise in einen Operator übersetzt wird) solchen Effekten nicht Rechnung tragen kann. Ein solcher Quanteneffekt ist der Spin eines Elektrons. So besitzen Elektronen wie auch andere Elementarteilchen neben dem (aus der klassischen Theorie bekannten) Bahndrehimpuls noch einen inneren Drehimpuls, Eigendrehimpuls oder Spin genannt.¹

¹Wird ein gebündelter Strahl von (im elektronischen Grundzustand befindlichen) Atomen (Alkali-, H- oder Ag-Atome – das ursprüngliche *Stern-Gerlach-Experiment* (1921-22) wurde mit Silberatomen durchgeführt – durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt, so wird eine Aufspaltung in zwei Teilstrahlen beobachtet. Das bedeutet, daß die Atome ein magnetisches Moment besitzen, welches nur zwei Einstellungsmöglichkeiten bezüglich der Richtung der Inhomogenität des Magnetfeldes aufweist. Das ist zunächst unverständlich, weil die Atome ein *s*-Elektron auf der äußeren Schale mit dem Bahndrehimpuls Null besitzen und damit kein magnetisches Moment (nach den

Der Spin ist nicht im bisher betrachteten Hilbert-Raum $\mathcal{H}_{\text{Bahn}}$ der Bahnbewegung eines Teilchens – etwa aufgespannt durch die $|\mathbf{r}\rangle$ – beschreibbar, sondern in einem separaten Spinraum \mathcal{H}_S , der von den Spineigenvektoren aufgespannt wird. Dieser ist für Elektronen – ebenso wie für Protonen, Neutronen und viele andere Elementarteilchen – ein zweidimensionaler Drehimpulseigenraum. Der gesamte Hilbert-Raum \mathcal{H} kann dann als direktes Produkt von $\mathcal{H}_{\text{Bahn}}$ und \mathcal{H}_S gebildet werden,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Bahn}} \otimes \mathcal{H}_S. \quad (5.55)$$

Ein beliebiger Zustand eines Teilchens (mit von Null verschiedenem Spin) entspricht somit einem Vektor $|\psi\rangle$ in diesem Produktraum.

Der Spin eines Elektrons ist wie gesagt ein Drehimpuls; die Komponenten \hat{S}_i des entsprechenden Spinoperators

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z \quad (5.56)$$

erfüllen alle für Drehimpulsoperatoren abgeleiteten Relationen. Die Zweidimensionalität des Spinraums bedeutet, daß den aus den Vertauschungsregeln ganz allgemein abgeleiteten halbzahligen Werten der Drehimpulsquantenzahl eine ganz reale physikalische Bedeutung zukommt:

$$\hat{\mathbf{J}} \rightarrow \hat{\mathbf{S}}, \quad j \rightarrow s = \frac{1}{2}, \quad m \rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.57)$$

$$\hat{S}^2 |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle \quad (5.58)$$

$$\hat{S}_z |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle = m_s \hbar |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle \quad (m_s = \pm \frac{1}{2}) \quad (5.59)$$

üblichen Vorstellungen). Die (von Goudsmith und Uhlenbeck 1925 gegebene) Erklärung ist, daß das Elektron (und dieses ist für den Effekt verantwortlich) einen Eigendrehimpuls besitzen muß und damit verbunden ein magnetisches Moment.

[vgl. (5.41) und (5.42)]. Da s fest vorgegeben ist, wollen wir die beiden Spinzustände abkürzend einfach mit $|\nu\rangle$ ($\nu = 1, 2$) bezeichnen:

$$|1\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle, \quad (5.60)$$

$$|2\rangle = |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle. \quad (5.61)$$

Verwenden wir anstelle der \hat{S}_i die dimensionslosen **Pauli-Operatoren**

$$\hat{\sigma}_i = 2\hat{S}_i/\hbar \quad ([\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k), \quad (5.62)$$

so können wir gemäß (5.58) und (5.59)

$$\hat{\sigma}^2|\nu\rangle = 3|\nu\rangle \quad (\nu = 1, 2), \quad (5.63)$$

$$\hat{\sigma}_z|1\rangle = |1\rangle, \quad (5.64)$$

$$\hat{\sigma}_z|2\rangle = -|2\rangle \quad (5.65)$$

schreiben. Die $|\nu\rangle$ definieren als vollständiges Orthonormalsystem,

$$\langle\nu|\nu'\rangle = \delta_{\nu\nu'}, \quad (5.66)$$

$$\sum_{\nu=1}^2 |\nu\rangle\langle\nu| = \hat{I}, \quad (5.67)$$

eine Basis im 2-dimensionalen Spinraum $\mathcal{H}_{S=1/2}$. Jeder Zustandsvektor in diesem Raum kann in dieser Basis dargestellt werden,

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu=1}^2 |\nu\rangle\langle\nu|\psi\rangle = \psi_1|1\rangle + \psi_2|2\rangle, \quad (5.68)$$

wobei die **Spinor**-Komponenten

$$\psi_\nu = \langle\nu|\psi\rangle \quad (5.69)$$

die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die Spinprojektionen sind und somit $|\psi_1|^2$ (bzw. $|\psi_2|^2$) die Wahrscheinlichkeit ist, bei einer Ensemblemessung der z -Komponente des Spins – d.h. der Projektion des Eigendrehimpulses auf die z -Achse – den Wert $\hbar/2$ (bzw. $-\hbar/2$) zu registrieren. Entsprechend kann jeder auf einen solchen Zustandsvektor wirkende (Spin-)Operator

$$\hat{A} = f(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_y) \quad (5.70)$$

in dieser Basis dargestellt werden,

$$\hat{A} = \sum_{\nu=1}^2 \sum_{\nu'=1}^2 |\nu\rangle \langle \nu| \hat{A} |\nu'\rangle \langle \nu'| = \sum_{\nu=1}^2 \sum_{\nu'=1}^2 A_{\nu\nu'} |\nu\rangle \langle \nu'|. \quad (5.71)$$

Um die Matrixelemente $A_{\nu\nu'}$ eines beliebigen Operators zu konstruieren, reicht es offensichtlich aus, die Matrixelemente der drei Spinoperatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y und \hat{S}_z bzw. der entsprechenden Pauli-Operatoren $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ und $\hat{\sigma}_z$ zu kennen. Aus (5.64) – (5.66) folgt sofort

$$\boxed{(\sigma_z)_{ij} \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}} \quad (5.72)$$

Um die Matrixelemente von $\hat{\sigma}_y$ und $\hat{\sigma}_z$ zu bestimmen, bestimmen wir zunächst die Matrixelemente von $\hat{\sigma}_+$ und $\hat{\sigma}_-$,

$$\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad \rightsquigarrow \quad \hat{\sigma}_{\pm} = \hat{\sigma}_x \pm i\hat{\sigma}_y. \quad (5.73)$$

Gemäß (5.47) gilt

$$\hat{\sigma}_+ |1\rangle = 0, \quad (5.74)$$

$$\hat{\sigma}_+ |2\rangle = 2|1\rangle, \quad (5.75)$$

so daß mit (5.66) für die Matrix von $\hat{\sigma}_+$

$$(\sigma_+)_{ij} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.76)$$

folgt. Analog folgt aus

$$\hat{\sigma}_- |1\rangle = 2|2\rangle, \quad (5.77)$$

$$\hat{\sigma}_- |2\rangle = 0, \quad (5.78)$$

für die Matrix von $\hat{\sigma}_-$

$$(\sigma_-)_{ij} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.79)$$

Aus (5.76) und (5.79) lassen sich dann gemäß (5.73) die gesuchten Matrizen von $\hat{\sigma}_x$ und $\hat{\sigma}_y$ wie folgt bestimmen:

$$\boxed{(\sigma_x)_{ij} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}} \quad (5.80)$$

$$\boxed{(\sigma_y)_{ij} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}} \quad (5.81)$$

Die Matrizen (5.72), (5.80) und (5.81) werden auch als **Pauli-Matrizen** bezeichnet. Es ist unschwer zu überprüfen, daß die Pauli-Operatoren (und damit auch die Pauli-Matrizen) den folgenden Relationen genügen:

$$\hat{\sigma}_{\pm}^2 = 0, \quad (5.82)$$

$$\hat{\sigma}_x^2 = \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \hat{I}, \quad (5.83)$$

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = -\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = i \hat{\sigma}_z. \quad (5.84)$$

5.1.3 Die Pauli-Gleichung

Im Zusammenhang mit der quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms (Abschnitt 3.5.3) haben wir die Bewegung eines geladenen Punktteilchens (Elektron) im durch ein skalares Potential beschreibbaren Coulomb-Feld einer zweiten Punktladung mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen (Proton) untersucht. In vielen Fällen hat man es mit der Bewegung von geladenen Teilchen in allgemeineren elektromagnetischen Feldern zu tun. Betrachten wir den Fall, daß neben einem elektrischen Feld [skalares Potential $\phi(\mathbf{r})$] noch ein Magnetfeld [Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$] vorhanden ist. Von der Elektrodynamik wissen wir, daß die Bewegung einer Punktladung q (Masse m_q) durch die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m_q} [\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 + q\phi(\mathbf{r}) \quad (5.85)$$

bestimmt wird.² Ordnen wir wie üblich \mathbf{r} und \mathbf{p} die (hermiteschen) Operatoren $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ zu, so geht die Hamilton-Funktion (5.85) in den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_q} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.86)$$

mit

$$[\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - q[\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}] + q^2 \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.87)$$

über. Offensichtlich ist \hat{H} hermitesch. Wegen

$$\frac{1}{i\hbar} [A_i(\hat{x}), \hat{p}_j] = \frac{\partial A_i(\hat{\mathbf{r}})}{\partial \hat{x}_j}, \quad (5.88)$$

[siehe (2.180)] gilt speziell in der Coulomb-Eichung,

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0, \quad (5.89)$$

die Vertauschungsregel

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (5.90)$$

so daß (5.87) einfach als

$$[\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 - 2q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + q^2 \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.91)$$

geschrieben werden kann und der Hamilton-Operator (5.86) die Form

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_q} \hat{\mathbf{p}}^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{q}{m_q} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{q^2}{2m_q} \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.92)$$

²Wir beschränken uns hier auf statische Felder. Die Gleichung (5.85) gilt bekanntlich ganz allgemein, also auch für beliebig zeitabhängige Felder $\phi(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$.

annimmt. Mit (5.86) [bzw. (5.92)] lautet [in Verallgemeinerung von (3.20) mit $V(\mathbf{r}) = q\phi(\mathbf{r})$] die (1-Teilchen-)Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \left\{ \frac{1}{2m_q} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + q\phi(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_q} \Delta + q\phi(\mathbf{r}) + \frac{i\hbar q}{m_q} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \nabla + \frac{q^2}{2m_q} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (5.93)$$

Wir wollen speziell ein konstantes \mathbf{B} -Feld annehmen.³ In diesem Fall kann das Vektorpotential in der Form

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B} \quad (5.94)$$

angesetzt werden,

$$\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla \times (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) = -\frac{1}{2} \left(\underbrace{\mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{r}}_{\mathbf{B}} - \underbrace{\mathbf{B} \nabla \cdot \mathbf{r}}_{3\mathbf{B}} \right) = \mathbf{B}. \quad (5.95)$$

Der dritte Term im Hamilton-Operator (5.92) lautet dann

$$\hat{H}_{\text{par}} = -\frac{q}{m_q} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{q}{2m_q} (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\frac{q}{2m_q} \underbrace{(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})}_{\hat{\mathbf{L}}} \cdot \mathbf{B}, \quad (5.96)$$

d.h.

$$\hat{H}_{\text{par}} = -\frac{q}{2m_q} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} \quad (5.97)$$

bzw.

$$\hat{H}_{\text{par}} = -\hat{\mathbf{m}}_L \cdot \mathbf{B} / \mu_0 \quad (5.98)$$

mit

$$\hat{\mathbf{m}}_L = \frac{\mu_0 q}{2m_q} \hat{\mathbf{L}} \quad (5.99)$$

³Konstant in dem Sinne, daß es in dem Raumbereich, in dem die Elektronenbewegung stattfindet, als konstant angesehen werden kann. Im Falle von lokalisierten Atomen entspräche dies einem Raumbereich von der Größenordnung des Atomvolumens.

als dem Operator des mit der Bahnbewegung des Teilchens verknüpften magnetischen Moments.⁴ Der Beitrag \hat{H}_{par} zum Hamilton-Operator wird auch als Operator der *paramagnetischen* Wechselwirkungsenergie bezeichnet. Der vierte Term in (5.92) schließlich liefert den Operator der *diamagnetischen* Wechselwirkungsenergie

$$\hat{H}_{\text{dia}} = \frac{q^2}{8m_q} (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot (\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) = -\frac{q^2}{8m_q} [\hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B})] \cdot \mathbf{B}, \quad (5.100)$$

d.h.

$$\hat{H}_{\text{dia}} = -\frac{1}{2} \hat{\mathbf{m}}_{\text{ind}} \cdot \mathbf{B} / \mu_0 \quad (5.101)$$

wobei

$$\hat{\mathbf{m}}_{\text{ind}} = \frac{\mu_0 q^2}{4m_q} \hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (5.102)$$

der Operator des (durch das Magnetfeld) induzierten Dipolmoments ist. Im betrachteten Fall kann der Hamilton-Operator (5.92) also auch in der Form

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m_q} \hat{\mathbf{p}}^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{H}_{\text{par}} + \hat{H}_{\text{dia}} \\ &= \frac{1}{2m_q} \hat{\mathbf{p}}^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) - \hat{\mathbf{m}}_L \cdot \mathbf{B} / \mu_0 - \frac{1}{2} \hat{\mathbf{m}}_{\text{ind}} \cdot \mathbf{B} / \mu_0 \\ &= \frac{1}{2m_q} \hat{\mathbf{p}}^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{q}{2m_q} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} - \frac{q^2}{8m_q} [\hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B})] \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (5.103)$$

aufgeschrieben werden.

Wir wollen für in Atomen gebundene Elektronen die beiden Wechselwirkungsenergien auf der Grundlage einer klassischen Abschätzung größenordnungsmäßig miteinander vergleichen. Legen wir die z -Achse parallel zum \mathbf{B} -Feld, so gilt gemäß (5.100)

$$H_{\text{dia}} = \frac{q^2}{8m_q} (x^2 + y^2) B^2 \quad (5.104)$$

⁴Siehe Abschnitt 4.4 der Vorlesung Elektrodynamik.

und folglich ist

$$\left| \frac{H_{\text{dia}}}{H_{\text{par}}} \right| = \left| \frac{q(x^2 + y^2)B}{4L_z} \right| = \left| \frac{B}{B_{\text{atom}}} \right| \quad (5.105)$$

mit

$$|B_{\text{atom}}| \approx \frac{4\hbar}{er_0^2} \approx 10^6 \text{ Vs/m}^2 \quad (5.106)$$

($q = e$, $L_z \approx \hbar$, $x^2 + y^2 = r_0^2$). Für (experimentell) erreichbare Felder von etwa 10^1 Vs/m^2 ,

$$\left| \frac{H_{\text{dia}}}{H_{\text{par}}} \right| \approx 10^{-5}, \quad (5.107)$$

sind also unter Laborbedingungen diamagnetische Effekte in der Regel wesentlich kleiner als paramagnetische.⁵ Andererseits liefert eine analoge Abschätzung des Verhältnisses von paramagnetischer Energie und Coulomb-Energie

$$\left| \frac{H_{\text{par}}}{q\phi} \right| = \left| \frac{B}{qm_q/(2\pi\epsilon_0 r_0 L_z)} \right| \approx 2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} |B|, \quad (5.108)$$

d.h., die Änderungen atomarer Energieniveaus unter dem Einfluß von Magnetfeldern unter Laborbedingungen sind gering.

Im Falle eines Elektrons ($q = -e$, $m_q = m_e$) wird der Operator des magnetischen Moments (5.99) üblicherweise in der Form

$$\hat{\mathbf{m}}_L = -\mu_B \hat{\mathbf{L}}/\hbar \quad (5.109)$$

mit

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_e} \quad (5.110)$$

als dem aus dem Abschnitt 3.5.3 bereits bekannten Bohrschen Magneton angegeben [siehe auch die Anmerkung auf Seite 146 und speziell die Gleichungen (3.451) und (3.453)]. Da der Bahndrehimpuls eines Elektrons Anlaß zu einem magnetischen Moment \mathbf{m}_L gibt, liegt es nahe,

⁵Es gibt jedoch auch Situationen, in denen diamagnetische und paramagnetische Effekte vergleichbar sein können (z.B. für Metallelektronen und freie Elektronen oder unter solchen extremen Bedingungen, wie sie etwa auf der Oberfläche von Neutronensternen herrschen: B bis zu 10^8 Vs/m^2).

dem Spin des Elektrons, der ebenfalls den Charakter eines Drehimpulses – des Eigendrehimpulses – besitzt mit einem magnetischen Moment \mathbf{m}_S zu verknüpfen,

$$\hat{\mathbf{m}}_S \sim \hat{\mathbf{S}}. \quad (5.111)$$

Die Erfahrung besagt, daß [im Gegensatz zu (5.109)]

$$\hat{\mathbf{m}}_S = -2\mu_B \hat{\mathbf{S}}/\hbar \quad (5.112)$$

gilt. Das Auftreten des in (5.109) fehlenden Faktors 2 wird auch als **magnetomechanische Anomalie** bezeichnet. Für andere Elementarteilchen kann der Zusammenhang zwischen $\hat{\mathbf{m}}_S$ und $\hat{\mathbf{S}}$ in der Form

$$\hat{\mathbf{m}}_S = g_S \frac{\mu_0 q}{2m_q} \hat{\mathbf{S}} \quad (5.113)$$

angegeben werden, wobei g_S als **gyromagnetischer Faktor** bezeichnet wird. Während für Elektronen $g_S \equiv g_e = 2$ ist,⁶ gilt für Protonen (p) und Neutronen (n), die ebenfalls den Spin 1/2 besitzen,

$$g_S \equiv g_p = 5.59, \quad g_S \equiv g_n = -3.83, \quad (5.114)$$

wenn in (5.113) für q die positive Elementarladung e und für m_q die Protonenmasse m_p bzw. Neutronenmasse m_n eingesetzt wird. Die Größe

$$\mu_K = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m_p} \quad (5.115)$$

wird in diesem Zusammenhang auch als **Kernmagneton** bezeichnet.⁷

Entsprechend (5.99) und (5.113) ergibt sich der Operator des gesamten magnetischen Moments eines (Elementar-)Teilchens mit Spin

⁶Genaugenommen ist $g_e = 2.0023$, wobei die kleine Abweichung von 2 von der Wechselwirkung des Elektrons mit dem quantisierten elektromagnetischen Feld herrührt und ein Beleg dafür ist, daß auch das elektromagnetische Feld quantisiert werden muß.

⁷Wegen der Protonenmasse ist μ_K rund 1840mal kleiner als μ_B .

S ganz allgemein als:

$$\hat{\mathbf{m}} = \hat{\mathbf{m}}_L + \hat{\mathbf{m}}_S = \frac{\mu_0 q}{2m_q} (\hat{\mathbf{L}} + g_S \hat{\mathbf{S}}) \quad (5.116)$$

Der Operator der paramagnetischen Wechselwirkungsenergie lautet dann

$$\hat{H}_{\text{par}} = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} / \mu_0, \quad (5.117)$$

und der (spinfreie) Hamilton-Operator (5.103) ist durch den (den Spin enthaltenden) Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m_q} \hat{\mathbf{p}}^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) \\ & - \frac{q}{2m_q} (\hat{\mathbf{L}} + g_S \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} - \frac{q^2}{8m_q} [\hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B})] \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (5.118)$$

zu ersetzen, allgemeiner

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_q} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{g_S q}{2m_q} \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (5.119)$$

Weitere Terme des Hamilton-Operators, die den Spin enthalten, sind relativistische Korrekturen. Ein wichtiges Korrekturglied ist das der **Spin-Bahn-Kopplung**:

$$\hat{H}_{LS} = \frac{g_S q}{4m_q^2 c^2} [\nabla \phi(\hat{\mathbf{r}}) \times \hat{\mathbf{p}}] \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (5.120)$$

Für ein kugelsymmetrisches Potential $\phi(r)$ kann es auch in der Form

$$\hat{H}_{LS} = \frac{g_S q}{4m_q^2 c^2} \frac{1}{\hat{r}} \frac{d\phi(\hat{r})}{d\hat{r}} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (5.121)$$

geschrieben werden.

Bezeichnen wir mit \hat{H}_0 den Teil des Hamilton-Operators, der die Spinvariablen nicht explizit enthält,

$$\hat{H}_0 = f_0(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2m_q} [\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 + q\phi(\hat{\mathbf{r}}), \quad (5.122)$$

so lautet der Hamilton-Operator unter Berücksichtigung der Wechselwirkung des Teilchenspins mit einem Magnetfeld sowie der Spin-Bahnkopplung:

$$\hat{H} = f_0(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}) - \frac{gSq}{2m_q} \mathbf{B}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{gSq}{4m_q^2 c^2} [\nabla\phi(\hat{\mathbf{r}}) \times \hat{\mathbf{p}}] \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (5.123)$$

Im Schrödinger-Bild genügt der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ eines quantenmechanischen Systems bekanntlich der Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \quad (5.124)$$

Im Falle eines Teilchens mit Spin $1/2$ ist der zugrunde liegende Hilbert-Raum der Produktraum $\mathcal{H}_{\text{Bahn}} \times \mathcal{H}_{S=1/2}$. Wählen wir $\hat{\mathbf{r}}$ und \hat{S}_z als vollständigen Satz verträglicher Observablenoperatoren, so bildet die Gesamtheit der Eigenvektoren

$$|\mathbf{r}, \nu\rangle = |\mathbf{r}\rangle|\nu\rangle \quad (\nu = 1, 2) \quad (5.125)$$

[mit $|\mathbf{r}\rangle$ und $|\nu\rangle$ gemäß (5.54) und (5.60), (5.61)] eine mögliche Basis des Hilbert-Raums. In dieser Darstellung stellen die Komponenten von $|\psi(t)\rangle$,

$$\langle \mathbf{r}, \nu | \psi \rangle = \psi_\nu(\mathbf{r}, t) \quad (5.126)$$

zweikomponentige Feldfunktionen dar, deren zeitliche Entwicklung gemäß

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\nu(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_{\nu'=1}^2 \int d^3r' \langle \mathbf{r}, \nu | \hat{H} | \mathbf{r}', \nu' \rangle \psi_{\nu'}(\mathbf{r}', t) \quad (5.127)$$

erfolgt. Speziell für \hat{H} aus (5.123) erhalten wir ($\hat{\mathbf{r}} \rightarrow \mathbf{r}$, $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow -i\hbar\nabla$):

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \psi_\nu(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_{\nu'=1}^2 \left\{ f\left(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i}\nabla\right) \delta_{\nu\nu'} - \frac{gsq}{2m_q} \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}_{\nu\nu'} \right. \\
 \left. + \frac{gsq}{4m_q^2 c^2} \left[\nabla\phi(\mathbf{r}) \times \frac{\hbar}{i}\nabla \right] \cdot \mathbf{S}_{\nu\nu'} \right\} \psi_{\nu'}(\mathbf{r}, t)
 \end{aligned}
 \tag{5.128}$$

Die (zwei gekoppelten) Gleichungen stellen die Verallgemeinerung der spinfreien Schrödinger-Gleichung (5.93) für die skalare Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ dar. Die zwei (Wellen)-Funktionen $\psi_1(\mathbf{r}, t)$ und $\psi_2(\mathbf{r}, t)$ bilden die Komponenten eines **Spinorfeldes**, dessen zeitliche Entwicklung der Pauli-Gleichung (5.128) folgt.

5.1.4 Addition von Drehimpulsen

Der Gesamtdrehimpuls eines Teilchens setzt sich additiv aus Bahndrehimpuls und Spin zusammen,

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \tag{5.129}$$

Da $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ in verschiedenen Räumen wirken, ist

$$[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0. \tag{5.130}$$

Genügen die \hat{L}_i und die \hat{S}_i jeweils Vertauschungsregeln vom Typ (5.3), dann genügen folglich auch die \hat{J}_i solchen Vertauschungsregeln und stellen also tatsächlich Drehimpulskomponenten dar. Es ist leicht zu zeigen, daß die Vertauschungsregeln

$$[\hat{L}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{J}^2] = 0, \tag{5.131}$$

$$[\hat{S}^2, \hat{J}_i] = 0, \quad [\hat{S}^2, \hat{J}^2] = 0 \tag{5.132}$$

gelten. Die Vertauschungsregeln (5.4), (5.131) und (5.132) implizieren, daß (beispielsweise) \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{L}^2 und \hat{S}^2 miteinander vertauschen und

somit ein gemeinsames Eigenvektorsystem besitzen. Bezeichnen wir die Eigenvektoren mit $|l, s, j, m\rangle$, so gilt

$$\hat{J}^2 |l, s, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |l, s, j, m\rangle, \quad (5.133)$$

$$\hat{J}_z |l, s, j, m\rangle = m\hbar |l, s, j, m\rangle, \quad (5.134)$$

$$\hat{L}^2 |l, s, j, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, s, j, m\rangle, \quad (5.135)$$

$$\hat{S}^2 |l, s, j, m\rangle = s(s+1)\hbar^2 |l, s, j, m\rangle. \quad (5.136)$$

Die Vektoren $|l, s, j, m\rangle$ liegen offensichtlich in dem Produktraum der Vektoren $|l, m_l\rangle$ und $|s, m_s\rangle$,

$$\hat{L}^2 |l, m_l\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m_l\rangle, \quad (5.137)$$

$$\hat{L}_z |l, m_l\rangle = m_l\hbar |l, m_l\rangle, \quad (5.138)$$

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle, \quad (5.139)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle, \quad (5.140)$$

so daß

$$|l, s, j, m\rangle = \sum_{m_l} \sum_{m_s} C_{lsj}^{m_l m_s m} |l, m_l; s, m_s\rangle \quad (5.141)$$

($|l, m_l; s, m_s\rangle = |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$) gilt.

Die obigen Überlegungen gelten natürlich nicht nur für die Addition von Bahndrehimpuls und Spin, sondern generell für die Addition von miteinander vertauschbaren Drehimpulsen (wie etwa im Falle mehrerer Teilchen die Addition ihrer Drehimpulse). Es seien $\hat{\mathbf{J}}_1$ und $\hat{\mathbf{J}}_2$ zwei miteinander vertauschbare Drehimpulse,

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0. \quad (5.142)$$

Dann besitzen \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{J}_1^2 und \hat{J}_2^2 ein gemeinsames System von Eigenvektoren $|j_1, j_2, j, m\rangle$:

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C_{j_1 j_2 j}^{m_1 m_2 m} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \quad (5.143)$$

Die Koeffizienten $C_{j_1 j_2 j}^{m_1 m_2 m}$ heißen auch **Clebsch-Gordan-Koeffizienten**. Es läßt sich zeigen, daß sie nur für

$$\begin{array}{l} m = m_1 + m_2 \\ j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \end{array} \quad (5.144)$$

von Null verschieden sind.

5.2 Reine und gemischte Zustände

Der quantenmechanische Zustand eines Systems ist bekanntlich durch die Messung eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen festlegbar, wobei mit wachsender Anzahl von Teilchen die Anzahl der Observablen zunimmt. Wie in der klassischen Physik wird es ab einer gewissen Anzahl von Teilchen praktisch nicht mehr möglich sein, alle diese Größen zu messen, so daß notgedrungen auf Information über das System verzichtet werden muß.⁸ Dieser Verlust an Information führt sowohl bei der klassischen als auch der quantenmechanischen Beschreibung des Systems dazu, daß nur noch Wahrscheinlichkeitsaussagen machbar sind. Da die Quantentheorie an sich nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gestattet, werden diese i. allg. durch eine weitere Statistik überlagert, die der mangelnden Information über das System Rechnung trägt. Die Wahrscheinlichkeiten, die durch diese (zweite) Statistik in die Quantentheorie eingeführt werden, sind von derselben Natur wie in der klassischen Theorie und sind wohl zu unterscheiden von jenen, die der Quantentheorie zugrunde liegen.

5.2.1 Der Dichteoperator

Wir wollen unter einem *reinen Zustand* eines quantenmechanischen Systems einen Zustand verstehen, der durch einen *Zustandsvektor* (im Hilbert-Raum des Systems) beschreibbar ist.⁹ Ist der reine Zustand und

⁸Obwohl der vollständige Satz von Observablen in der Quantentheorie i. allg. kleiner als in der klassischen Theorie ist, fällt dies bei Systemen aus makroskopisch vielen ($\sim 10^{23}$) Teilchen offensichtlich nicht ins Gewicht.

⁹Das klassische Analogon wäre ein Punkt im Phasenraum des Systems.

damit der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ nicht genau bekannt, kann höchstens die Aussage getroffen werden, daß der Zustandsvektor zu einer Gesamtheit von Zustandsvektoren

$$\{|\psi_\alpha\rangle\} \hat{=} |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_\alpha\rangle, \dots \quad (5.145)$$

mit den relativen Häufigkeiten (d.h. Wahrscheinlichkeiten)

$$\{p_\alpha\} \hat{=} p_1, p_2, \dots, p_\alpha, \dots \quad (5.146)$$

gehört. Das heißt, p_α ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System in dem durch $|\psi_\alpha\rangle$ beschriebenen reinen Zustand befindet, wobei i. allg. nur verlangt wird, daß $|\psi_\alpha\rangle$ normierbar ist,

$$\langle\psi_\alpha|\psi_\alpha\rangle = 1, \quad (5.147)$$

und somit auch nichtorthogonale Zustände,

$$\langle\psi_\alpha|\psi_{\alpha'}\rangle \neq 0, \quad (5.148)$$

erlaubt sind. Entsprechend ihrer Bedeutung als Wahrscheinlichkeiten genügen die p_α den folgenden Bedingungen:

$$\boxed{p_\alpha \geq 0, \quad \sum_{\alpha} p_\alpha = 1} \quad (5.149)$$

Die *Gesamtheit* von reinen Zuständen $\{|\psi_\alpha\rangle\}$ mit Wahrscheinlichkeiten $\{p_\alpha\}$ wird als *gemischter* Zustand bezeichnet.

Befindet sich das System in einem reinen Zustand $|\psi_\alpha\rangle$, dann ist der Erwartungswert einer Größe A bekanntlich durch

$$\langle\hat{A}\rangle_\alpha = \langle\psi_\alpha|\hat{A}|\psi_\alpha\rangle \quad (5.150)$$

gegeben. Ist $|\psi_\alpha\rangle$ Element eines Gemisches von Zuständen, dessen relative Häufigkeit p_α ist, muß noch über alle Erwartungswerte (5.150) gemittelt werden:

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{\alpha} p_\alpha \langle\hat{A}\rangle_\alpha = \sum_{\alpha} p_\alpha \langle\psi_\alpha|\hat{A}|\psi_\alpha\rangle. \quad (5.151)$$

Es sei $\{|g\rangle\}$ ein beliebiges vollständiges Orthonormalsystem, so daß gemäß (4.154)

$$\hat{I} = \sum_g |g\rangle\langle g| \quad (5.152)$$

gilt. Damit formen wir die rechte Seite von (5.151) wie folgt um:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \sum_g \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} | g \rangle \langle g | \psi_{\alpha} \rangle \\ &= \sum_g \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle g | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} | g \rangle \\ &= \sum_g \langle g | \left(\sum_{\alpha} p_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} \right) | g \rangle = \text{Tr} \left(\sum_{\alpha} p_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | \hat{A} \right). \end{aligned} \quad (5.153)$$

Mit der Definition

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | \quad (5.154)$$

lautet die Gleichung (5.153):

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{A}) \quad (5.155)$$

Der (nicht negative) Operator $\hat{\rho}$ heißt Dichteoperator oder auch *statistischer Operator*. Liegt ein reiner Zustand $|\psi\rangle = |\psi_{\alpha}\rangle$ vor ($p_{\beta} = 1$ für $\beta = \alpha$ und $p_{\beta} = 0$ sonst), so reduziert sich $\hat{\rho}$ auf

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (5.156)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem beliebigen reinen Zustand $|\varphi\rangle$ zu finden, ist

$$\langle \hat{P}_{|\varphi\rangle} \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{P}_{|\varphi\rangle}) = \langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \quad (5.157)$$

($\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$). Die Diagonalmatrixelemente des Dichteoperators in einer beliebigen Basis haben also die physikalische Bedeutung von Wahrscheinlichkeiten (bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten, falls die $|\varphi\rangle$ Dirac-Vektoren sein sollten).¹⁰ Erwartungsgemäß gilt

$$0 \leq \langle\varphi|\hat{\rho}|\varphi\rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\langle\varphi|\psi_{\alpha}\rangle|^2 \leq \sum_{\alpha} p_{\alpha} = 1. \quad (5.158)$$

Aus (5.147) und (5.149) [zusammen mit (5.152)] folgt, daß

$$\boxed{\text{Tr } \hat{\rho} = 1} \quad (5.159)$$

ist, wie unschwer zu zeigen ist:

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho} &= \int_g \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle g|\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}|g\rangle \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \int_g \langle\psi_{\alpha}|g\rangle \langle g|\psi_{\alpha}\rangle \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \langle\psi_{\alpha}|\psi_{\alpha}\rangle = \sum_{\alpha} p_{\alpha} = 1. \end{aligned} \quad (5.160)$$

Ferner gilt

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\rho}^2 &= \text{Tr} \left[\sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} p_{\alpha} p_{\alpha'} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}|\psi_{\alpha'}\rangle \langle\psi_{\alpha'}| \right] \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} p_{\alpha} p_{\alpha'} \langle\psi_{\alpha}|\psi_{\alpha'}\rangle \text{Tr} (|\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha'}|) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} p_{\alpha} p_{\alpha'} |\langle\psi_{\alpha}|\psi_{\alpha'}\rangle|^2 \leq \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} p_{\alpha} p_{\alpha'} = 1 \end{aligned} \quad (5.161)$$

und somit

$$\boxed{\text{Tr } \hat{\rho}^2 \leq \text{Tr } \hat{\rho} = 1} \quad (5.162)$$

¹⁰In der Gleichung (4.173) ist $\langle\psi|\hat{P}_{S^{(i)}}|\psi\rangle$ durch $\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{P}_{S^{(i)}})$ zu ersetzen.

Offensichtlich gilt das Gleichheitszeichen im Falle eines reinen Zustands,

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad \rightsquigarrow \quad \text{Tr } \hat{\rho}^2 = 1. \quad (5.163)$$

5.2.2 Die von Neumann-Gleichung

Da im Heisenberg-Bild (Abschnitt 4.2.3.1) die Zustandsvektoren zeitunabhängig sind,

$$\frac{d|\psi_\alpha(t)\rangle}{dt} = 0, \quad (5.164)$$

gilt gemäß (5.154)

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \sum_{\alpha} \dot{p}_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|. \quad (5.165)$$

Üblicherweise kann angenommen werden, daß (im betrachteten Zeitintervall) die zugrunde gelegte Gesamtheit von Zuständen sich selbst überlassen bleibt, die Wahrscheinlichkeiten p_{α} also nicht (durch einen Meßeingriff von außen) verändert werden,

$$\dot{p}_{\alpha} = 0, \quad (5.166)$$

und folglich der Dichteoperator zeitlich konstant ist:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0. \quad (5.167)$$

Anders sieht es im Schrödinger-Bild (Abschnitt 4.2.3.3) aus, in dem

$$\frac{d|\psi_{\alpha}(t)\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (5.168)$$

gilt, wenn $\hat{H}(t)$ der System-Hamilton-Operator ist.¹¹ Mit der Definition

¹¹Beachte, daß der Hamilton-Operator explizit zeitabhängig sein kann.

von $\hat{\varrho}$ gemäß (5.154) folgt dann für die zeitliche Ableitung von $\hat{\varrho}$

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\varrho}}{dt} &= \sum_{\alpha} \left[p_{\alpha} \left(\frac{d|\psi_{\alpha}\rangle}{dt} \langle\psi_{\alpha}| + |\psi_{\alpha}\rangle \frac{d\langle\psi_{\alpha}|}{dt} \right) + \dot{p}_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}| \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{\alpha} \left[p_{\alpha} \left(\hat{H} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}| - |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}| \hat{H} \right) + \dot{p}_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}| \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \varrho] + \sum_{\alpha} \dot{p}_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle\psi_{\alpha}|. \end{aligned} \quad (5.169)$$

Nehmen wir wieder zeitunabhängige p_{α} an, folgt die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators im Schrödinger-Bild der von-Neumann-Gleichung:

$$\frac{d\hat{\varrho}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\varrho}(t)] \quad (5.170)$$

Es ist unschwer zu zeigen, daß die Lösung dieser Gleichung in Form der unitären Transformation

$$\hat{\varrho}(t) = \hat{U}(t, t_0) \hat{\varrho}(t_0) \hat{U}^{\dagger}(t, t_0) \quad (5.171)$$

mit dem Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(t, t_0) = T \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}(\tau) \right] \quad (5.172)$$

[Gleichung (4.255)] angegeben werden kann.

5.2.3 Wechselwirkende Systeme

Gegeben sei ein Gesamtsystem (Hamilton-Operator \hat{H}), das aus zwei miteinander wechselwirkenden Teilsystemen (Hamilton-Operatoren \hat{H}_1 und \hat{H}_2) besteht,

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (5.173)$$

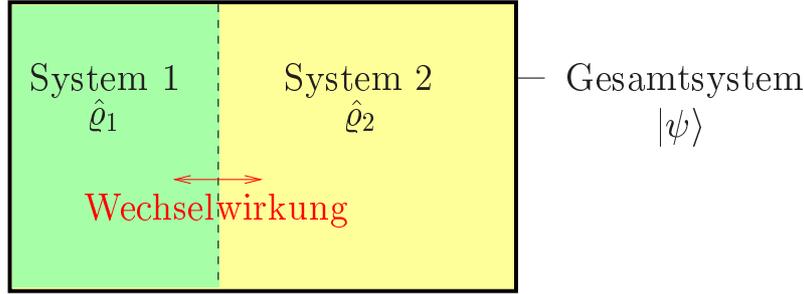


Abbildung 5.1: Gemischte Zustände in wechselwirkenden Systemen.

Der Hilbert-Raum \mathcal{H} des Gesamtsystems, aufgespannt durch das Basisvektorsystem $\{|g\rangle\}$, sei das direkte Produkt der Hilbert-Räume \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 der beiden Teilsysteme, deren Basisvektorsysteme $\{|g_1\rangle\}$ und $\{|g_2\rangle\}$ seien,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2, \quad (5.174)$$

$$|g\rangle = |g_1, g_2\rangle = |g_1\rangle|g_2\rangle. \quad (5.175)$$

Von besonderem Interesse seien nur die Eigenschaften des einen Systems (z.B. des Systems 1), so daß auf die Kenntnis der das andere System charakterisierenden Größen bewußt verzichtet werden kann. Es sei A_1 eine Größe des interessierenden Systems 1. Die Matrixelemente des zugeordneten Operators \hat{A}_1 in der gewählten Basis,

$$\langle g|\hat{A}_1|g'\rangle = \langle g_1, g_2|\hat{A}_1|g'_1, g'_2\rangle = \langle g_1|\hat{A}_1|g'_1\rangle \delta(g_2, g'_2) \quad (5.176)$$

sind dann diagonal bezüglich der Basis von \mathcal{H}_2 . Wir wollen zunächst annehmen, daß sich das Gesamtsystem in einem reinen Zustand $|\psi\rangle$ befindet. Für den Erwartungswert von A_1 folgt dann mit (5.176)

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_1 \rangle &= \sum_{g_1} \sum_{g_2} \langle g_1, g_2 | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A}_1 | g_1, g_2 \rangle \\ &= \sum_{g_1} \sum_{g_2} \langle g_1 | \langle g_2 | \psi \rangle \langle \psi | g_2 \rangle \hat{A}_1 | g_1 \rangle \\ &= \sum_{g_1} \langle g_1 | \left(\sum_{g_2} \langle g_2 | \psi \rangle \langle \psi | g_2 \rangle \right) \hat{A}_1 | g_1 \rangle, \end{aligned} \quad (5.177)$$

und somit gilt:

$$\langle \hat{A}_1 \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho}_1 \hat{A}_1) \quad (5.178)$$

$$\hat{\rho}_1 = \sum_{g_2} \langle g_2 | \psi \rangle \langle \psi | g_2 \rangle \quad (5.179)$$

Der Operator $\hat{\rho}_1$ besitzt alle Eigenschaften eines Dichteoperators des Systems 1. Insbesondere repräsentiert er i. allg. keinen reinen Zustand $|\psi_1\rangle$ des Systems 1. Wir stellen den als rein angenommenen Zustand des Gesamtsystems in der Form

$$|\psi\rangle = \sum_{g_1} \sum_{g_2} |g_1, g_2\rangle \langle g_1, g_2 | \psi \rangle \quad (5.180)$$

dar und finden

$$|\varphi_1^{(g_2)}\rangle \equiv \langle g_2 | \psi \rangle = \sum_{g_1} |g_1\rangle \langle g_1, g_2 | \psi \rangle. \quad (5.181)$$

Offensichtlich ist $|\varphi_1^{(g_2)}\rangle$ ein noch von g_2 abhängender Vektor in \mathcal{H}_1 , der noch nicht auf 1 normiert ist. Es gilt

$$\langle \varphi_1^{(g_2)} | \varphi_1^{(g_2)} \rangle = p^{(g_2)} \quad (5.182)$$

mit

$$p^{(g_2)} = \sum_{g_1} |\langle g_1, g_2 | \psi \rangle|^2, \quad (5.183)$$

$$0 \leq p^{(g_2)} \leq 1, \quad (5.184)$$

als der Wahrscheinlichkeit W_{g_2} [bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte $W(g_2)$], das System 1 in dem Zustand $|g_1\rangle$ anzutreffen. Wir führen die auf 1 normierten Vektoren

$$|\psi_1^{(g_2)}\rangle = \frac{|\varphi_1^{(g_2)}\rangle}{\sqrt{p^{(g_2)}}} \rightsquigarrow |\varphi_1^{(g_2)}\rangle = \sqrt{p^{(g_2)}} |\psi_1^{(g_2)}\rangle \quad (5.185)$$

ein und sehen, daß die Definitionsgleichung (5.179) für $\hat{\varrho}_1$ auf die Form

$$\hat{\varrho}_1 = \sum_{g_2} |\varphi_1^{(g_2)}\rangle\langle\varphi_1^{(g_2)}| = \sum_{g_2} p^{(g_2)} |\psi_1^{(g_2)}\rangle\langle\psi_1^{(g_2)}| \quad (5.186)$$

gebracht werden kann. Diese entspricht aber genau der Definition (5.154), wie sie im Zusammenhang mit dem statistischen Zugang – nämlich Mittelung über ein Ensemble von Systemzuständen mit vorgegebenen statistischen Gewichten – verwendet wurde.

Die Verallgemeinerung von (5.179) auf den Fall, daß für das Gesamtsystem nicht ein reiner Zustand, sondern bereits ein gemischter Zustand mit einem Dichtoperator $\hat{\varrho}$ anzusetzen ist, liegt auf der Hand:

$$\hat{\varrho}_1 = \sum_{g_2} \langle g_2 | \hat{\varrho} | g_2 \rangle = \text{Tr}_2 \hat{\varrho} \quad (5.187)$$

(Tr_2 - Spurbildung bezüglich des Systems 2). Aus der Konstruktion des Dichteoperators $\hat{\varrho}_1$ ist in Verbindung mit (5.173) unmittelbar ersichtlich, daß im Schrödinger-Bild $\hat{\varrho}_1$ i. allg. nicht einer Bewegungsgleichung vom Typ (5.170) [mit \hat{H}_1 anstelle von \hat{H}] genügt, da i. allg.

$$\frac{d\hat{\varrho}_1}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr}_2 \left\{ [\hat{H}, \hat{\varrho}] \right\} \neq \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_1, \hat{\varrho}_1] \quad (5.188)$$

ist.

5.3 Störungstheorie

Wie in der klassischen Theorie sind auch in der Quantentheorie (und hier noch viel stärker als in der klassischen Theorie) nur sehr wenige Probleme streng lösbar, so daß auf Näherungsverfahren zurückgegriffen werden muß. Eine typische Situation ist die folgende. Gegeben sei ein physikalisches System, dessen Hamilton-Operator \hat{H} sich additiv aus zwei Termen zusammensetzt,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad (5.189)$$

wobei die Lösung des durch $\hat{H}^{(0)}$ definierten Problems bekannt ist, jedoch das eigentliche, durch \hat{H} definierte Problem nicht streng lösbar ist, bzw. die Lösung nicht bekannt ist. Kann $\hat{H}^{(1)}$ als kleine Störung aufgefaßt werden,¹² ist es in vielen Fällen möglich, durch Entwicklung nach Potenzen des Kleinheitsparameters akzeptable Näherungslösungen zu erhalten.

5.3.1 Schrödingersche Störungstheorie

Wir wollen ein abgeschlossenes System betrachten, so daß der Hamilton-Operator \hat{H} nicht explizit zeitabhängig ist. Gesucht seien die Eigenwerte und Eigenkets von \hat{H} , d.h. die Lösung des Eigenwertproblems

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle. \quad (5.190)$$

Bekannt sei die Lösung des Eigenwertproblems von $\hat{H}^{(0)}$,

$$\hat{H}^{(0)}|n, \nu\rangle = E_n^{(0)}|n, \nu\rangle, \quad (5.191)$$

wobei wir annehmen wollen, daß $\hat{H}^{(0)}$ zu einem vollständigen Satz von Observablenoperatoren gehört, dessen Eigenvektoren $|n, \nu\rangle$ den Hilbert-Raum des betrachteten Systems ganz aufspannen. Da außer $\hat{H}^{(0)}$ noch weitere Operatoren zu dem gewählten Satz von Operatoren gehören mögen, ist mit Energieentartung zu rechnen, was durch die „Quantenzahlen“ ν zum Ausdruck gebracht wird. Eine Aufgabenstellung dieser Art ist typisch für die Bestimmung der diskreten stationären Zustände von (aus mehreren Elektronen und Kernen bestehenden) Atomen und Molekülen. Wir wollen uns deshalb auf diskretes n und ν beschränken.¹³ In der Darstellung mit den $|n, \nu\rangle$ geht (5.190) in

$$\langle n, \nu | \hat{H} | \varphi \rangle = E \langle n, \nu | \varphi \rangle \quad (5.192)$$

über, woraus das Gleichungssystem

$$\sum_{n', \nu'} \langle n, \nu | \hat{H} | n', \nu' \rangle \langle n', \nu' | \varphi \rangle = E \langle n, \nu | \varphi \rangle \quad (5.193)$$

¹²Das heißt, die für das Problem relevanten Matrixelemente von $\hat{H}^{(1)}$ sind betragsmäßig klein im Vergleich zu den entsprechenden Matrixelementen von $\hat{H}^{(0)}$.

¹³Dies bedeutet für Atome und Moleküle, daß der Hilbert-Raum auf den Unterraum der gebundenen Zustände reduziert wird. Ist dies nicht möglich, sind in den folgenden Gleichungen die Summen durch entsprechende Integrale zu ersetzen bzw. zu ergänzen.

resultiert. Wir berücksichtigen (5.189) und (5.191) und erhalten schließlich:

$$\sum_{n', \nu'} \left[\langle n, \nu | \hat{H}^{(1)} | n', \nu' \rangle - (E - E_n^{(0)}) \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \right] \langle n', \nu' | \varphi \rangle = 0$$

(5.194)

Die Lösbarkeitsbedingung dieses (unendlich-dimensionalen) homogenen, linearen Gleichungssystem,

$$\det \left| \langle n, \nu | \hat{H}^{(1)} | n', \nu' \rangle - (E - E_n^{(0)}) \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \right| = 0, \quad (5.195)$$

stellt dann bekanntlich die Bestimmungsgleichung für die gesuchten Energieeigenwerte E dar (siehe auch Punkt 2 der Anmerkungen auf Seite 223).

Kann $\hat{H}^{(1)}$ als kleine Störung angesehen werden – die durch $\hat{H}^{(1)}$ bedingten Modifikationen der Energieniveaus E_n sind klein im Vergleich zu den Energieniveaus selbst – dann kann versucht werden, das Eigenwertproblem (5.190) im Sinne einer störungstheoretischen Entwicklung zu lösen. Eine mögliche Methode stellt die Schrödingersche Störungstheorie dar.

Nichtentartete ungestörte Energieniveaus

Um die formale Rechnung übersichtlicher zu gestalten, schreiben wir anstelle (5.189)

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \epsilon \hat{H}^{(1)} \quad (5.196)$$

so daß Ordnen nach Potenzen der Störung einfach Ordnen nach Potenzen des (fiktiven) Parameters ϵ bedeutet, wobei am Schluß der jeweiligen Rechnungen dann wieder $\epsilon = 1$ zu setzen ist. Wir suchen die Lösung der Eigenwertgleichung (5.190) in Form der Reihenentwicklungen

$$E = \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon^m E_n^{(m)}, \quad (5.197)$$

$$|\varphi\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon^m |\varphi_n^{(m)}\rangle, \quad (5.198)$$

wobei wir von der Lösung des ungestörten Energieeigenwertproblems ausgehen und versuchen wollen, die durch die Störung bedingten Korrekturen zu berechnen. Wir setzen die Entwicklungen (5.197) und (5.198) in (5.190) ein und erhalten [zusammen mit (5.196)]

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m=1}^{\infty} \epsilon^m \left(\hat{H}^{(0)}|\varphi_n^{(m)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\varphi_n^{(m-1)}\rangle \right) \\ = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m'=0}^m \epsilon^m E_n^{(m')} |\varphi_n^{(m-m')}\rangle. \end{aligned} \quad (5.199)$$

Wir vergleichen gleiche Potenzen von ϵ und erhalten in nullter Ordnung die Gleichung

$$\hat{H}^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle \quad (5.200)$$

und in m -ter Ordnung ($m > 0$)

$$\hat{H}^{(0)}|\varphi_n^{(m)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\varphi_n^{(m-1)}\rangle = \sum_{m'=0}^m E_n^{(m')} |\varphi_n^{(m-m')}\rangle \quad (m > 0). \quad (5.201)$$

Das resultierende Gleichungssystem ist nun Schritt für Schritt zu lösen.

Sind die Energieniveaus in nullter Näherung nicht entartet,

$$|n, \nu\rangle = |n\rangle, \quad (5.202)$$

liefert die Gleichung (5.200) einfach

$$|\varphi_n^{(0)}\rangle = |n\rangle \quad (5.203)$$

Um die Gleichung (5.201) auszuwerten, bemerken wir zunächst, daß die (mathematische) Eigenschaft Eigenvektor zu sein natürlich nicht daran gebunden ist, daß der betreffende Vektor (unter physikalischen Gesichtspunkten bereits) auf eins normiert ist. Für die Berechnung der Energiekorrekturen $E_n^{(m)}$ ist es deshalb oft bequem, die *intermediäre Normierung*

$$\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n \rangle = 1 \quad (5.204)$$

($|\varphi_n\rangle \equiv |\varphi\rangle$) und somit in jeder Ordnung ($m > 0$)

$$\langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(m)} \rangle = 0 \quad (5.205)$$

zu fordern. Wie unschwer zu sehen ist, garantiert sie die Normierung $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$ bis zur ersten Ordnung einschließlich,

$$|\varphi_n\rangle \approx |\varphi_n^{(0)}\rangle + |\varphi_n^{(1)}\rangle, \quad (5.206)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle &\approx \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle + \langle \varphi_n^{(1)} | \varphi_n^{(0)} \rangle + \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(1)} \rangle \\ &= \langle \varphi_n^{(0)} | \varphi_n^{(0)} \rangle = 1. \end{aligned} \quad (5.207)$$

Bei höheren Ordnungen muß diese Normierung nachträglich durchgeführt werden.

Beginnen wir mit $m = 1$ (Störungstheorie 1. Ordnung). In diesem Fall lautet (5.201)

$$\hat{H}^{(0)}|\varphi_n^{(1)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle \quad (5.208)$$

bzw.

$$(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)})|\varphi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\varphi_n^{(0)}\rangle. \quad (5.209)$$

Wir multiplizieren diese Gleichung von links mit $\langle \varphi_n^{(0)} |$ und erhalten unter Berücksichtigung von (5.200), (5.203) sowie (5.205):

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}^{(1)} | n \rangle \quad (5.210)$$

Um $|\varphi_n^{(1)}\rangle$ zu bestimmen, multiplizieren wir die Gleichung (5.209) von links mit $\langle \varphi_{n'}^{(0)} |$ ($n' \neq n$), erhalten

$$(E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)})\langle n' | \varphi_n^{(1)} \rangle = \langle n' | \hat{H}^{(1)} | n \rangle, \quad (5.211)$$

woraus

$$\langle n' | \varphi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle n' | \hat{H}^{(1)} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \quad (n' \neq n) \quad (5.212)$$

folgt.

Wir führen den Projektionsoperator

$$\hat{P}_n = \underbrace{\sum_{n'} |n'\rangle\langle n'|}_{\hat{I}} - |n\rangle\langle n| = \hat{I} - |n\rangle\langle n| \quad (5.213)$$

ein,

$$\hat{P}_n |n'\rangle = \begin{cases} |n'\rangle & \text{für } n' \neq n, \\ |0_V\rangle & \text{für } n' = n, \end{cases} \quad (5.214)$$

schreiben (5.212) in der Form

$$\langle n' | \varphi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle n' | \hat{P}_n \hat{H}^{(1)} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}, \quad (5.215)$$

wobei n' nunmehr auch n sein kann,¹⁴ und sehen, daß

$$\begin{aligned} \sum_{n'} |n'\rangle \langle n' | \varphi_n^{(1)} \rangle &= \sum_{n'} \frac{|n'\rangle \langle n' | \hat{P}_n \hat{H}^{(1)} | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \\ &= \sum_{n'} |n'\rangle \langle n' | \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} \hat{P}_n \hat{H}^{(1)} | n \rangle \end{aligned} \quad (5.216)$$

gilt und somit $|\varphi_n^{(1)}\rangle$ wie folgt dargestellt werden kann:

$$|\varphi_n^{(1)}\rangle = \frac{\hat{P}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} \hat{H}^{(1)} | n \rangle \quad (5.217)$$

Wir wollen abschließend noch die Energiekorrektur 2. Ordnung berechnen. Für $m = 2$ lautet (5.201)

$$\hat{H}^{(0)} |\varphi_n^{(2)}\rangle + \hat{H}^{(1)} |\varphi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\varphi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\varphi_n^{(0)}\rangle \quad (5.218)$$

¹⁴Genaugenommen vor der Division durch $E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}$.

Wir multiplizieren diese Gleichung von links mit $\langle \varphi_n^{(0)} |$ und erhalten wegen (5.205)

$$\langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \varphi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)}, \quad (5.219)$$

woraus mit (5.217)

$$E_n^{(2)} = \langle \varphi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} \frac{\hat{P}_n}{E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)}} \hat{H}^{(1)} | \varphi_n^{(0)} \rangle \quad (5.220)$$

folgt.

Entartete ungestörte Energieniveaus

Ist das ungestörte Ausgangsenergieniveau $E_n^{(0)}$ (für gegebenes n) k -fach entartet, dann ist $|\varphi_n^{(0)}\rangle$ in (5.200) als Linearkombination der $|n, \nu\rangle$ anzusetzen

$$|\varphi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\nu} |n, \nu\rangle \langle n, \nu | \varphi_n^{(0)} \rangle, \quad (5.221)$$

und in der Basis der $|n, \nu\rangle$ wird aus (5.209)

$$\begin{aligned} & (E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n', \nu | \varphi_n^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{\nu'} \left(E_n^{(1)} \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} - \langle n', \nu | \hat{H}^{(1)} | n, \nu' \rangle \right) \langle n, \nu' | \varphi_n^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (5.222)$$

Für $n' = n$ erhalten wir somit ein aus k Gleichungen bestehendes homogenes, lineares, algebraisches Gleichungssystem zur Bestimmung der Korrekturen der Energieeigenwerte in erster Ordnung und zur Festlegung der der Störung angepaßten Eigenvektoren in nullter Ordnung:

$$\sum_{\nu'} \left(E_n^{(1)} \delta_{\nu\nu'} - \langle n, \nu | \hat{H}^{(1)} | n, \nu' \rangle \right) \langle n, \nu' | \varphi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (5.223)$$

Die Energiekorrekturen in erster Ordnung sind somit die Wurzeln der folgenden Säkulargleichung:

$$\det \left| E_n^{(1)} \delta_{\nu\nu'} - \langle n, \nu | \hat{H}^{(1)} | n, \nu' \rangle \right| = 0 \quad (5.224)$$

Die Lösung des Eigenwertproblems (5.223) liefert somit (für gegebene

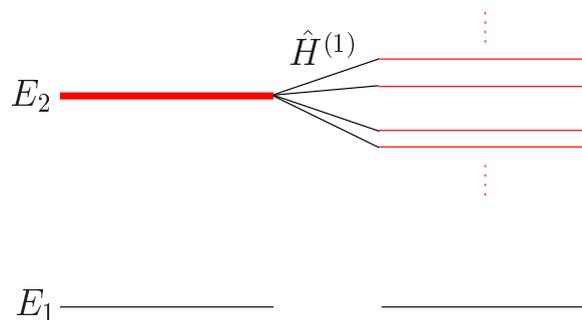


Abbildung 5.2: Teilweise Aufhebung der Entartung in 1. Ordnung Störungstheorie.

nes n) k Energiekorrekturwerte $E_{n\mu}^{(1)}$ ($\mu = 1, 2, 3, \dots, k$) und k Vektoren $|\varphi_{n\mu}^{(0)}\rangle$. Speziell für die Energieeigenwerte gilt also bis einschließlich der ersten Ordnung

$$E_n \rightarrow E_{n\mu} = E_n^{(0)} + E_{n\mu}^{(1)}. \quad (5.225)$$

Da auch mehrfache Wurzeln der Gleichung (5.224) vorkommen können, muß die Entartung (in dieser Ordnung) nicht vollständig aufgehoben werden. Bei der Berechnung höherer Korrekturen kann gegebenenfalls wieder die Störungstheorie für nichtentartete Niveaus angewendet werden, wobei es zweckmäßig ist, von den Energien $E_{n\mu}$ gemäß (5.225) und den $|\varphi_{n\mu}^{(0)}\rangle$ als (neuer) nullter Näherung auszugehen.

5.3.2 Diracsche Störungstheorie

Gegeben sei ein quantenmechanisches System, dessen Zustand zu einem gewissen Zeitpunkt t_0 als bekannt vorausgesetzt werden kann und nach

dessen (weiterer) zeitlicher Entwicklung gefragt wird. Der Hamilton-Operator des Systems habe wieder die Form

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}. \quad (5.226)$$

Legen wir das Schrödinger-Bild zugrunde, so trägt bekanntlich der Zustandsvektor die dynamische Zeitabhängigkeit. Gemäß (4.254) und (4.255) hängt der Zustandsvektor zur Zeit t mit dem Zustandsvektor zum Zeitpunkt t_0 über eine unitäre Transformation zusammen,

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (5.227)$$

($\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$), wobei speziell für nicht explizit zeitabhängiges \hat{H}

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \quad (5.228)$$

gilt. Es sei $\{|a\rangle\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem, das auch Eigenvektorsystem von \hat{H} ist,

$$\hat{H}|a\rangle = \mathcal{E}_a|a\rangle. \quad (5.229)$$

Ist ein solches Orthonormalsystem bekannt, so läßt sich $|\psi(t)\rangle$ nach den (dann ebenfalls bekannten) stationären Zuständen entwickeln und in der Form

$$|\psi(t)\rangle = \sum_a \hat{U}(t, t_0)|a\rangle\langle a|\psi(t_0)\rangle = \sum_a e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_a t}|a\rangle\langle a|\psi(t_0)\rangle \quad (5.230)$$

mit bekannten

$$\langle a|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\mathcal{E}_a t}\langle a|\psi(t_0)\rangle \quad (5.231)$$

darstellen. Das heißt, mit $|\psi(t_0)\rangle$ ist auch $|\psi(t)\rangle$ für beliebiges t bekannt (siehe auch Abschnitt 2.9).

Wie bereits im Abschnitt 5.3.1 erwähnt, ist in der Regel nur ein Basisvektorsystem $\{|g\rangle\}$ verfügbar, dessen Elemente Eigenvektoren eines gewissen ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ sind,

$$\hat{H}^{(0)}|g\rangle = E_g|g\rangle. \quad (5.232)$$

In dieser Basis nimmt $|\psi(t)\rangle$ in (5.227) die Gestalt

$$|\psi(t)\rangle = \sum_g \sum_{g'} |g'\rangle \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \langle g | \psi(t_0) \rangle \quad (5.233)$$

an, und somit lauten die Komponenten von $|\psi(t)\rangle$

$$\langle g' | \psi(t) \rangle = \sum_g \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \langle g | \psi(t_0) \rangle. \quad (5.234)$$

Diese sind bei bekannten Anfangskomponenten $\langle g | \psi(t_0) \rangle$ bekannt, wenn die Matrixelemente¹⁵

$$U_{g'g}(t, t_0) = \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \quad (5.235)$$

des Zeitentwicklungsoperators bekannt sind. Die zentrale Aufgabe ist also die Berechnung der Matrixelemente des Zeitentwicklungsoperators.

Wir wollen zunächst die physikalische Bedeutung dieser Matrixelemente klären. Dazu betrachten wir den Fall, daß das System zu dem Zeitpunkt t_0 in einem Zustand $|g\rangle$ des zugrunde gelegten Orthonormalsystems präpariert ist,¹⁶

$$|\psi(t_0)\rangle = |g\rangle. \quad (5.236)$$

Gemäß (5.233) befindet sich das System zur Zeit t dann in folgendem Zustand:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{g'} |g'\rangle \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \quad (5.237)$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das System zum Zeitpunkt t wieder in einem Zustand des Orthonormalsystems zu finden, nämlich $|g'\rangle$, gerade das entsprechende Matrixelement (5.235) des Zeitentwicklungsoperators,

$$\langle g' | \psi(t) \rangle = \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle, \quad (5.238)$$

¹⁵Wir benutzen der Einfachheit wegen die Indexschreibweise $A_{g'g}$ für Matrixelemente $\langle g' | \hat{A} | g \rangle$ unabhängig davon, ob es sich bei g (und g') um diskrete oder kontinuierliche Größen handelt.

¹⁶Wenn g kontinuierlich ist, ist ein hinreichend kleines g -Intervall zu betrachten.

und dementsprechend ist

$$|\langle g' | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 \quad (5.239)$$

die Wahrscheinlichkeit (bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte), das System zum Zeitpunkt t in dem Zustand $|g'\rangle$ zu finden, wenn es sich zum Zeitpunkt t_0 in dem Zustand $|g\rangle$ befunden hat.

Die Gleichung (5.239) ist ein Spezialfall der allgemein gültigen Gleichung

$$\langle g' | \hat{\rho}(t) | g' \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho}(t) \hat{P}_{|g'\rangle}] = \text{Tr} [\hat{\rho}(t) |g'\rangle \langle g'|] \quad (5.240)$$

für die Wahrscheinlichkeit (bzw. Wahrscheinlichkeitsdichte), das System zum Zeitpunkt t in dem Zustand $|g'\rangle$ zu finden, wobei $\hat{\rho}(t)$ der Dichteoperator des Systems zu diesem Zeitpunkt ist [siehe (5.157)]. Mit (5.171) wird aus (5.240)

$$\langle g' | \hat{\rho}(t) | g' \rangle = \text{Tr} [\hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) |g'\rangle \langle g'|] \quad (5.241)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \langle g' | \hat{\rho}(t) | g' \rangle &= \text{Tr} [\hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) |g'\rangle \langle g'| \hat{U}(t, t_0)] \\ &= \sum_g \langle g | \hat{\rho}(t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) |g'\rangle \langle g' | \hat{U}(t, t_0) |g\rangle \\ &= \sum_g \sum_{g''} \langle g | \hat{\rho}(t_0) |g''\rangle \langle g'' | \hat{U}^\dagger(t, t_0) |g'\rangle \langle g' | \hat{U}(t, t_0) |g\rangle \end{aligned} \quad (5.242)$$

wobei $\hat{\rho}(t_0)$ der Dichteoperator zum Zeitpunkt t_0 ist. Offensichtlich geht (5.242) für den Spezialfall

$$\langle g' | \hat{\rho}(t_0) |g''\rangle = \langle g | \hat{\rho}(t_0) |g\rangle \delta(g, g') \delta(g, g'') \quad (5.243)$$

in (5.239) über. Entsprechend ihrer physikalischen Bedeutung werden die Betragsquadrate $|\langle g' | \hat{U}(t, t_0) |g\rangle|^2$ für $g \neq g'$ als **Übergangswahrscheinlichkeiten** (für $|g\rangle \rightarrow |g'\rangle$) bezeichnet.

Wir wollen im weiteren annehmen, daß der ungestörte Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ nicht explizit zeitabhängig ist, jedoch eine explizite

Zeitabhängigkeit des Störterms $\hat{H}^{(1)}$ zulassen.¹⁷ Entsprechend (4.286) – (4.289) kann dann der Zeitentwicklungsoperator wie folgt faktorisiert werden:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^{(0)}(t, t_0)\hat{U}^{(1)}(t, t_0), \quad (5.244)$$

$$\hat{U}^{(0)}(t, t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(0)}(t-t_0)\right], \quad (5.245)$$

$$\hat{U}^{(1)}(t, t_0) = T \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t d\tau \hat{H}^{(\text{int})}(\tau)\right], \quad (5.246)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(\text{int})}(t) &= \hat{U}^{(0)\dagger}(t, t_0)\hat{H}^{(1)}(t)\hat{U}^{(0)}(t, t_0) \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(0)}(t-t_0)}\hat{H}^{(1)}(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}^{(0)}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (5.247)$$

Damit und unter Berücksichtigung von (5.232) ergibt sich für die gesuchten Matrixelemente:

$$\langle g'|\hat{U}(t, t_0)|g\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_{g'}(t-t_0)}\langle g'|\hat{U}^{(1)}(t, t_0)|g\rangle \quad (5.248)$$

Somit verbleibt das Problem der Berechnung der Matrixelemente von $\hat{U}^{(1)}(t, t_0)$.¹⁸ Offensichtlich ist es dem Störterm $\hat{H}^{(\text{int})}(t)$ geschuldet, wenn $\langle g'|\hat{U}^{(1)}(t, t_0)|g\rangle \neq 0$ für $g' \neq g$ ist und somit ein Übergang des Systems aus dem Zustand $|g\rangle$ in den Zustand $|g'\rangle$ möglich wird.

Die Berechnung der Matrixelemente $\langle g'|\hat{U}^{(1)}(t, t_0)|g\rangle$ ist i. allg. in geschlossener Form nicht möglich. In der Diracschen Störungstheorie wird $\hat{U}^{(1)}(t, t_0)$ in Form der zeitgeordneten Exponentialfunktion (5.246)

¹⁷Dies ist beispielsweise der Fall, wenn von außen kontrollierte, zeitabhängige elektromagnetische Felder mit einem Atom wechselwirken.

¹⁸Beachte, daß $\hat{U}^{(1)}(t, t_0)$ der Zeitentwicklungsoperator für die Zustände im Dirac-Bild ist.

in eine Potenzreihe entwickelt:

$$\begin{aligned}
 \hat{U}^{(1)}(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} T \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}^{(\text{int})}(\tau) \right]^n \\
 &= \hat{I} + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \int_{t_0}^t d\tau_1 \hat{H}^{(\text{int})}(\tau_1) \\
 &\quad + \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 T \hat{H}^{(\text{int})}(\tau_1) \hat{H}^{(\text{int})}(\tau_2) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{5.249}$$

Die Matrixelemente können dann in jeder Ordnung n der Störungstheorie separat berechnet werden. Sie geben Auskunft über die Übergänge, die in den einzelnen Ordnungen möglich sind. Wenn die Störung hinreichend schwach ist, ist es oft ausreichend, sich auf die niedrigste Ordnung zu beschränken, das heißt auf diejenige Ordnung, in der der jeweilige Übergang erstmals erlaubt ist.

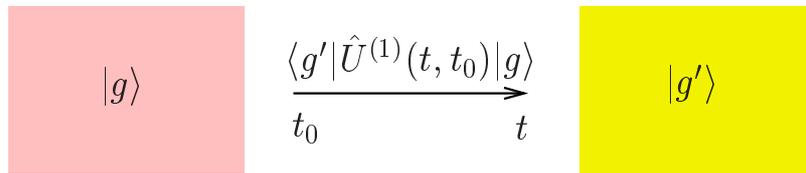


Abbildung 5.3: Übergang eines Systems aus einem Anfangszustand $|g\rangle$ in einen Endzustand $|g'\rangle$.

Wir wollen uns im weiteren auf die erste Ordnung beschränken.¹⁹ Für $g \neq g'$ können wir dann (näherungsweise)

$$\langle g' | \hat{U}^{(1)}(t, t_0) | g \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau_1 \langle g' | \hat{H}^{(\text{int})}(\tau_1) | g \rangle \tag{5.250}$$

setzen, so daß mit (5.248) die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $|g\rangle \rightarrow |g'\rangle$ ($g' \neq g$)

$$\left| \langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 H_{g'g}^{(\text{int})}(\tau_1) H_{gg'}^{(\text{int})}(\tau_2) \tag{5.251}$$

¹⁹Die nullte Ordnung entspricht dem (als bekannt vorausgesetzten) ungestörten Problem.

lautet $(H_{gg'}^{(\text{int})}(t) = \langle g | \hat{H}^{(\text{int})}(t) | g' \rangle)$. Wir verwenden (5.247), berücksichtigen (5.232) und erhalten mit den Variablensubstitutionen $\tau_{1(2)} \rightarrow t_0 + \tau_{1(2)}$ aus (5.251)

$$\begin{aligned} & |\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{t-t_0} d\tau_1 \int_0^{t-t_0} d\tau_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(\tau_2-\tau_1)} H_{g'g}^{(1)}(t_0 + \tau_1) H_{gg'}^{(1)}(t_0 + \tau_2). \end{aligned} \quad (5.252)$$

Offensichtlich gilt

$$|\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 = |\langle g | \hat{U}(t, t_0) | g' \rangle|^2. \quad (5.253)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge $|g\rangle \rightarrow |g'\rangle$ und $|g'\rangle \rightarrow |g\rangle$ sind also gleich groß.

Ist $\hat{H}^{(1)}$ nicht explizit zeitabhängig, dann ist

$$H_{g'g}^{(1)}(t_0 + \tau_1) H_{gg'}^{(1)}(t_0 + \tau_2) = |H_{g'g}^{(1)}|^2 \quad (5.254)$$

unabhängig von $t_0 + \tau_1$ und $t_0 + \tau_2$, so daß (5.252) in

$$|\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \int_0^{t-t_0} d\tau_1 \int_0^{t-t_0} d\tau_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(\tau_2-\tau_1)} \quad (5.255)$$

übergeht und die verbleibenden Zeitintegrale einfach ausgerechnet werden können. Wir wollen dies nicht für die Übergangswahrscheinlichkeit selbst, sondern für die **Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit**, auch **Übergangsrate** genannt,

$$\begin{aligned} w_{g' \leftrightarrow g}(t - t_0) &\equiv \frac{d}{dt} |\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \left[e^{\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(t-t_0)} \int_0^{t-t_0} d\tau_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)\tau} + \text{c.c.} \right] \end{aligned} \quad (5.256)$$

tun.²⁰ Eine einfache Rechnung liefert

$$\begin{aligned}
& e^{\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(t-t_0)} \int_0^{t-t_0} d\tau_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)\tau} + \text{c.c.} \\
&= \frac{1}{(E_{g'}-E_g)/\hbar} \left[-\frac{1}{i} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(t-t_0)} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(t-t_0)} - 1 \right) + \text{c.c.} \right] \\
&= \frac{1}{(E_{g'}-E_g)/\hbar} \left[-\frac{1}{i} \left(1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{g'}-E_g)(t-t_0)} \right) + \text{c.c.} \right] \\
&= 2 \frac{\sin[(E_{g'}-E_g)(t-t_0)/\hbar]}{(E_{g'}-E_g)/\hbar}, \tag{5.257}
\end{aligned}$$

und somit gilt in niedrigster (d.h. erster) Ordnung der Diracschen Störungstheorie für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen $|g\rangle$ und $|g'\rangle$:

$$w_{g' \leftrightarrow g}(t-t_0) = \frac{2}{\hbar^2} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \frac{\sin[(E_{g'}-E_g)(t-t_0)/\hbar]}{(E_{g'}-E_g)/\hbar} \tag{5.258}$$

Wir sehen, daß mit wachsender Zeit $t-t_0$ Übergänge, für die $E_{g'} \neq E_g$ ist, immer unwahrscheinlicher werden. Mit anderen Worten, für hinreichend große Zeiten $t-t_0$ können nur solche Übergänge stattfinden, für die Energieerhaltung gilt.

Befindet sich das System zum Zeitpunkt t_0 in einem (gemischten) Zustand mit der diagonalen Dichtematrix

$$\langle g|\hat{\rho}(t_0)|g''\rangle = p_g \delta(g, g''), \quad [p_g \equiv \langle g|\hat{\rho}(t_0)|g\rangle] \tag{5.259}$$

dann ist [unter Berücksichtigung von (5.242)] die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den Übergang aus diesem Anfangszustand in alle möglichen Endzustände $|g'\rangle$ durch

$$w_{\{g'\} \leftarrow \{g\}}(t-t_0) = \sum_g \sum_{g'} p_g w_{g' \leftrightarrow g}(t-t_0) \tag{5.260}$$

²⁰Im Falle von kontinuierlichen Zuständen $|g\rangle$ und/oder $|g'\rangle$ ist $w_{g' \leftrightarrow g}$ natürlich eine Dichte bezüglich g und/oder g' .

gegeben.

Bekanntlich kann die δ -Funktion $\delta(x)$ als Grenzwert

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(\alpha x)}{x} \quad (5.261)$$

aufgefaßt werden. Dementsprechend kann für $t - t_0 \rightarrow \infty$ im Falle von kontinuierlichen End- und/oder Anfangszuständen, wenn in (5.260) über g' und/oder g integriert wird, in der Gleichung(5.258)

$$\delta_{t-t_0}(E_{g'} - E_g) \equiv \frac{1}{\pi \hbar} \frac{\sin[(E_{g'} - E_g)(t - t_0)/\hbar]}{(E_{g'} - E_g)/\hbar} \rightarrow \delta(E_{g'} - E_g) \quad (5.262)$$

gesetzt werden. In diesem Sinne findet man diese Gleichung üblicher-

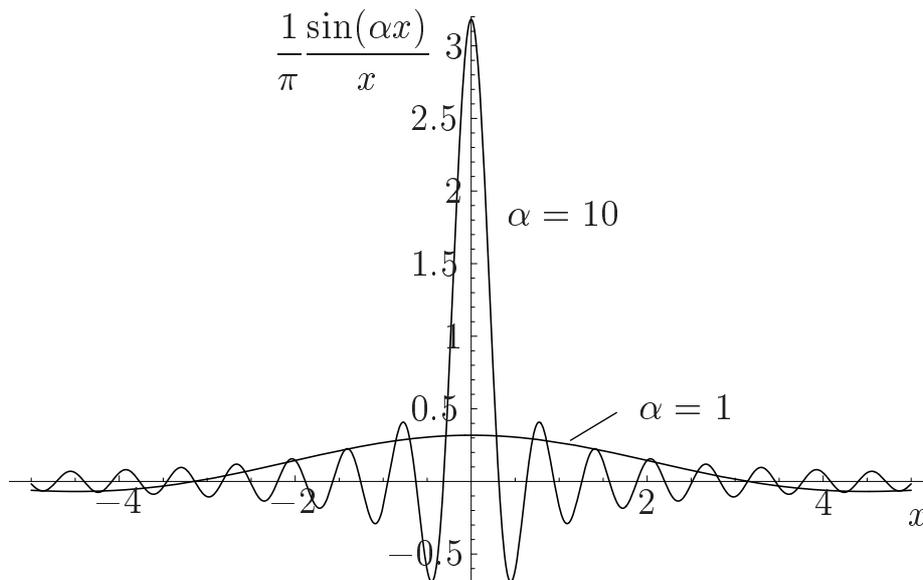


Abbildung 5.4: $\delta(x)$ als Grenzwert von $\sin(\alpha x)/(\pi x)$ für $\alpha \rightarrow \infty$.

weise in der Form

$$w_{g' \leftrightarrow g} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \delta(E_{g'} - E_g) \quad (5.263)$$

und dementsprechend wird die Gleichung (5.260) in der Form

$$w_{\{g'\} \leftarrow \{g\}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_g \sum_{g'} p_g |H_{g'g}^{(1)}|^2 \delta(E_{g'} - E_g) \quad (5.264)$$

angegeben, so daß speziell für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den Übergang aus einem diskreten Ausgangszustand $|g\rangle$ in ein Kontinuum von Endzuständen

$$w_{\{g'\} \leftarrow g} = \frac{2\pi}{\hbar} \int dg' |H_{g'g}^{(1)}|^2 \delta(E_{g'} - E_g) \quad (5.265)$$

gilt.

Es ist klar, daß die unter dem Namen **Fermis goldene Regel** bekannte Ersetzung (5.262) eine Näherung ist, da die Zeitdifferenz $(t - t_0)$ nicht beliebig groß werden kann. Betrachten wir die Gültigkeit der Formel (5.265) etwas genauer. Es sei ΔE ein Maß für die Energieskala, auf der sich $|H_{g'g}^{(1)}|^2$ als Funktion von $E_{g'}$ merklich ändert. Die damit verknüpfte Zeit

$$\tau_c = \hbar / \Delta E \quad (5.266)$$

wird auch als *Korrelationszeit* bezeichnet. Das entsprechende Maß für die Funktion $\delta_{t-t_0}(E_{g'} - E_g)$ ist offensichtlich $\hbar(t - t_0)^{-1}$. Ist

$$t - t_0 \gg \tau_c, \quad (5.267)$$

so kann $|H_{g'g}^{(1)}|^2$ im Vergleich mit $\delta_{t-t_0}(E_{g'} - E_g)$ als langsam veränderliche Funktion angesehen werden und in (5.260) vor das resultierende Energieintegral in gezogen werden. Das verbleibende Energieintegral über $\delta_{t-t_0}(E_{g'} - E_g)$ ergibt dann eins.

Die Gleichung (5.258) und die Folgegleichungen (5.263) und (5.264) lassen sich sinngemäß auch dann anwenden, wenn der Störoperator explizit zeitabhängig ist. Speziell im Falle einer harmonischen Zeitabhängigkeit,

$$\hat{H}_{g'g}^{(1)}(t) \rightarrow \hat{H}_{g'g}^{(1)} e^{\pm i\omega(t-t_0)}, \quad (5.268)$$

entstehen aus (5.255) im Falle von energetisch hinreichend verschiedenen Zuständen $|g\rangle$ und $|g'\rangle$ unter Vernachlässigung nichtresonanter Terme die zwei potentiell resonanten Terme

$$|\langle g' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \int_0^{t-t_0} d\tau_1 \int_0^{t-t_0} d\tau_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{g'} - E_g \pm \hbar\omega)(\tau_2 - \tau_1)}, \quad (5.269)$$

und aus (5.258) wird

$$w_{g' \leftrightarrow g}^{(\pm)}(t - t_0) = \frac{2}{\hbar^2} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \frac{\sin[(E_{g'} - E_g \pm \hbar\omega)(t - t_0)/\hbar]}{(E_{g'} - E_g \pm \hbar\omega)/\hbar} \quad (5.270)$$

bzw. im Sinne von Fermis goldener Regel:

$$w_{g' \leftrightarrow g}^{(\pm)} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{g'g}^{(1)}|^2 \delta(E_{g'} - E_g \pm \hbar\omega) \quad (5.271)$$

Offensichtlich repräsentiert $w_{g' \leftrightarrow g}^{(+)}$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen $|g\rangle$ und $|g'\rangle$, wenn

$$E_g = E_{g'} + \hbar\omega \quad \rightsquigarrow \quad E_g > E_{g'} \quad (5.272)$$

gilt, wobei der Übergang $|g\rangle \rightarrow |g'\rangle$, d.h. der Übergang vom energetisch höher liegenden in den energetisch tiefer liegenden Zustand, mit der Emission und der Übergang $|g'\rangle \rightarrow |g\rangle$, d.h. der Übergang vom energetisch tiefer liegenden in den energetisch höher liegenden Zustand, mit der Absorption eines *Energiequants* $\hbar\omega$ verbunden ist. Entsprechend re-

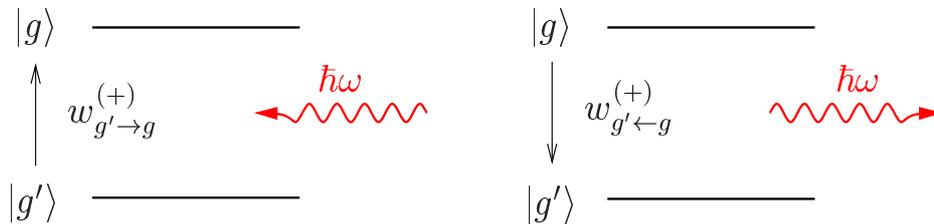


Abbildung 5.5: Absorption und Emission eines Quants $\hbar\omega = E_g - E_{g'}$.

präsentiert $w_{g' \leftrightarrow g}^{(-)}$ die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zwischen den Zuständen $|g\rangle$ und $|g'\rangle$, wenn

$$E_{g'} = E_g + \hbar\omega \quad \rightsquigarrow \quad E_{g'} > E_g \quad (5.273)$$

gilt und somit die Rollen von $|g\rangle$ und $|g'\rangle$ vertauscht sind.

Strahlungsübergänge in Atomen

Betrachten wir den wichtigen Fall der Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Atomen. Im einfachsten Fall, wie etwa im Wasserstoffatom, hat man es mit der Wechselwirkung eines gebundenen Elektrons mit einer elektromagnetischen Welle zu tun.²¹ Der Hamilton-Operator ist dann gemäß (5.86) gegeben, wobei in Coulomb-Eichung das nunmehr zeitabhängige Vektorpotential die elektromagnetische Welle

$$\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) = \tilde{\mathbf{A}}e^{i(\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}-\omega t)} + c.c. \quad (5.274)$$

beschreibt, unter deren Einfluß das betrachtete Atom steht. Beschränken wir uns hinsichtlich der Vektorpotentials auf den linearen Term in (5.92), so können mit Blick auf (5.268) die Identifikation

$$H_{g'g}^{(1)} = -\frac{q}{m_q}\tilde{\mathbf{A}} \cdot \langle g'|e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}\hat{\mathbf{p}}|g\rangle \quad (5.275)$$

machen. Wir wollen dieses Matrixelement in **elektrischer Dipolnäherung** für gebundene Zustände des Elektrons und optische Wellenlängen auswerten, d.h.

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \lesssim 2\pi\frac{r_0}{\lambda} \ll 1 \quad (5.276)$$

[r_0 gemäß (3.373)]. Folglich gilt

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}} \approx \hat{I} \quad \rightarrow \quad \langle g'|e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}\hat{\mathbf{p}}|g\rangle \approx \langle g'|\hat{\mathbf{p}}|g\rangle, \quad (5.277)$$

und wir können in guter Näherung

$$H_{g'g}^{(1)} = -\frac{q}{m_q}\tilde{\mathbf{A}} \cdot \langle g'|\hat{\mathbf{p}}|g\rangle \quad (5.278)$$

setzen.²² Wir wenden die Gleichung (2.179) an, berücksichtigen, daß $\hat{H}^{(0)}$ über die kinetische Energie quadratisch von $\hat{\mathbf{p}}$ abhängt und finden

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}^{(0)}] = \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{p}}} \hat{H}^{(0)} = \frac{1}{m_p} \hat{\mathbf{p}}. \quad (5.279)$$

²¹Bei komplizierteren Atomen kann man sich häufig auch auf ein Elektron – das sogenannte Leuchtelektron – beschränken, das sich in einem effektiven Feld des Atomrumpfs bewegt.

²²Die Dipolnäherung setzt natürlich voraus, daß das verbleibende Matrixelement $\langle g'|\hat{\mathbf{p}}|g\rangle$ von Null verschieden ist. Verschwindet es, müssen die nächsten Entwicklungsglieder von $e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}$ berücksichtigt werden. Die Regeln, die angeben, für welche Übergänge $|g\rangle \leftrightarrow |g'\rangle$ die entsprechenden (Übergangs-)Matrixelemente von Null verschieden sind, werden als **Auswahlregeln** bezeichnet.

Folglich können wir [unter Berücksichtigung von (5.232)]

$$\frac{1}{m_p} \langle g' | \hat{\mathbf{p}} | g \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle g' | [\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}^{(0)}] | g \rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_g - E_{g'}) \langle g' | \hat{\mathbf{r}} | g \rangle \quad (5.280)$$

bzw.

$$\frac{q}{m_q} \langle g' | \hat{\mathbf{p}} | g \rangle = -iq \frac{E_g - E_{g'}}{\hbar} \langle g' | \hat{\mathbf{r}} | g \rangle \quad (5.281)$$

schreiben. Mit

$$\hat{\mathbf{d}} = q\hat{\mathbf{r}} \quad (5.282)$$

als Operator des elektrischen Dipolmoments und der Definition

$$\omega_{gg'} = (E_g - E_{g'})/\hbar \quad (5.283)$$

erhalten wir schließlich

$$\frac{q}{m_q} \langle g' | \hat{\mathbf{p}} | g \rangle = -i\omega_{gg'} \langle g' | \hat{\mathbf{d}} | g \rangle = -i\omega \mathbf{d}_{g'g}. \quad (5.284)$$

Wir setzen dies in (5.278) ein und finden

$$|H_{g'g}^{(1)}|^2 = \omega_{gg'}^2 |\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{d}_{g'g}|^2. \quad (5.285)$$

Damit nimmt (5.271) die Gestalt

$$w_{g' \leftrightarrow g}^{(\pm)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \omega_{gg'}^2 |\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{d}_{g'g}|^2 \delta(\omega_{gg'} \mp \omega) \quad (5.286)$$

an. Speziell für $\omega_{gg'} > 0$ beschreibt $w_{g' \leftarrow g}^{(+)}$ – entsprechend obiger Diskussion – die **induzierte** Emission und $w_{g' \rightarrow g}^{(+)} = w_{g' \leftarrow g}^{(+)}$ die Absorption eines Energiequants $\hbar\omega$.²³

Aus den Ergebnissen könnte geschlossen werden, daß ein Übergang zwischen zwei atomaren Energieniveaus unter Emission bzw. Absorption von elektromagnetischer Strahlung nur möglich ist, wenn solche

²³Dies kann als eine Rechtfertigung des (im Vorfeld der Quantentheorie aufgestellten) **Bohrschen Postulats** angesehen werden, wonach bei einem Übergang zwischen zwei stationären Atomzuständen der Energien E_g und $E_{g'}$ die vom Atom absorbierte bzw. emittierte Strahlung die Frequenz $\nu = |E_g - E_{g'}|/h$ besitzt.

bereits vorhanden ist, d.h. $\tilde{\mathbf{A}} \neq 0$ ist. Eine quantentheoretische Behandlung elektromagnetischer Strahlung zeigt, daß (bei nichtverschwindendem Übergangsmatrixelement) ein Übergang von einem energetisch höher liegenden Zustand in einen energetisch tiefer liegenden Zustand unter Emission eines entsprechenden elektromagnetischen Energiequants mit einer gewissen (endlichen) Wahrscheinlichkeit auch dann erfolgt, wenn das elektromagnetische Strahlungsfeld anfangs nicht angeregt ist (**spontane** Emission).

5.4 Systeme identischer Teilchen

Identische Teilchen stimmen in allen physikalischen Eigenschaften vollkommen überein und verhalten sich entsprechend unter gleichen physikalischen Bedingungen. In der klassischen Mechanik kommt derartigen Teilchen auf Grund der Existenz von wohldefinierbaren (stetigen) Bahnkurven trotz ihrer identischen physikalischen Eigenschaften „Individualität“ zu. Da in der Quantenmechanik der Begriff der Bahnkurve seinen Sinn verliert, verlieren identische Teilchen gänzlich jegliche Individualität. Sie sind prinzipiell **ununterscheidbar**. Nehmen wir an, zu einem gewissen Zeitpunkt t_0 seien die Koordinaten aller Teilchen (exakt) bestimmt. Dann sind zu diesem Zeitpunkt die Impulskomponenten der Teilchen völlig unbestimmt. Wird zu einem späteren (beliebig wenig von t_0 verschiedenen) Zeitpunkt t ($t > t_0$) an einem gewissen Raumpunkt ein Teilchen lokalisiert, so kann dieses offensichtlich nicht mit einem bestimmten Teilchen zu dem früheren Zeitpunkt t_0 identifiziert werden.

Die prinzipielle Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen bedingt die Forderung, daß alle physikalischen Eigenschaften des Vielteilchensystems gegen beliebige Teilchenpermutationen invariant sein müssen. Es sei \hat{P}_p der unitäre Operator, der bei einer *beliebigen* Permutation p der Teilchen den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ des Vielteilchensystems in den Zustandsvektor $|\psi'\rangle$ transformiert,

$$|\psi'\rangle = \hat{P}_p |\psi\rangle \quad (\hat{P}_p^\dagger = \hat{P}_p^{-1}). \quad (5.287)$$

Da sich die Erwartungswerte beliebiger Observablen des Vielteilchensystems bei einer solchen Symmetrietransformation nicht ändern dürfen,

muß die Anwendung von \hat{P}_p auf einen *beliebigen* Zustandsvektor $|\psi\rangle$ diesen bis auf einen Phasenfaktor reproduzieren und somit Eigenzustand von \hat{P}_p sein:

$$|\psi'\rangle = \hat{P}_p|\psi\rangle = c_p|\psi\rangle, \quad |c_p| = 1 \quad (5.288)$$

Statt der Zustände können bekanntlich auch die Observablenoperatoren des Vielteilchensystems transformiert werden. Es sei \hat{A} ein solcher Operator. Aus

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{P}_p^\dagger\hat{A}\hat{P}_p|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}'|\psi\rangle \quad (5.289)$$

lesen wir zunächst

$$\hat{A}' = \hat{P}_p^\dagger\hat{A}\hat{P}_p \quad (5.290)$$

ab [vgl. (4.298) – (4.300)]. Da wegen (5.288)

$$\langle\psi'|\hat{A}|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (5.291)$$

ist, muß folglich wegen (5.289) zusammen mit (5.290)

$$\hat{A}' = \hat{P}_p^\dagger\hat{A}\hat{P}_p = \hat{A} \quad (5.292)$$

gelten, d.h. \hat{A} und \hat{P}_p müssen vertauschen:

$$[\hat{P}_p, \hat{A}] = 0 \quad (5.293)$$

Die prinzipielle Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen bedeutet also, daß alle Observablenoperatoren \hat{A} mit allen Permutationsoperatoren \hat{P}_p vertauschen und es somit keine Observable gibt, welche die Individualität der Teilchen festlegt.

5.4.1 Symmetrische und antisymmetrische Zustände

Der Zustand eines aus n Teilchen bestehenden Systems kann durch einen Vektor in einem Produkt-Hilbert-Raum beschrieben werden, dessen Faktorräume durch vollständige 1-Teilchen-Basissysteme aufgespannt werden. Wir wollen die Gesamtheit der Operatoren eines vollständigen Satzes verträglicher Observablen eines Teilchens mit Spin S durch den (mehrkomponentigen) Operator \hat{G} bezeichnen, beispielsweise

$$\hat{G} \hat{=} (\hat{\mathbf{r}}, \hat{S}_z) \quad \text{oder} \quad \hat{G} \hat{=} (\hat{\mathbf{p}}, \hat{S}_z). \quad (5.294)$$

Die Eigenzustände $|g\rangle$ von \hat{G} bilden dann ein Basissystem für den Faktorraum eines Teilchens,

$$\hat{G}|g\rangle = g|g\rangle, \quad (5.295)$$

$$\langle g|g'\rangle = \delta(g, g'), \quad (5.296)$$

$$\sum_g |g\rangle\langle g| = \hat{I}. \quad (5.297)$$

Bezeichnen wir die Basisvektoren des α -ten Faktorraums mit $|g\rangle^{(\alpha)}$, so bilden die Vektoren

$$|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle = |g_1\rangle^{(1)} |g_2\rangle^{(2)} \dots |g_n\rangle^{(n)} \quad (5.298)$$

ein Basissystem des n -Teilchen-Hilbert-Raums,

$$\langle g_1, g_2, \dots, g_n | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle = \delta(g_1, g'_1) \delta(g_2, g'_2) \dots \delta(g_n, g'_n), \quad (5.299)$$

$$\sum_{g_1} \sum_{g_2} \dots \sum_{g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \langle g_1, g_2, \dots, g_n| = \hat{I}. \quad (5.300)$$

Offensichtlich repräsentiert der Vektor $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle$ einen Zustand des n -Teilchen-Systems, in dem Teilchen 1 im 1-Teilchen-Zustand $|g_1\rangle$, Teilchen 2 im 1-Teilchen-Zustand $|g_2\rangle$, ... und Teilchen n im 1-Teilchen-Zustand $|g_n\rangle$ ist. Es ist klar, daß der tatsächliche Zustandsvektor $|\psi\rangle$ des Systems i. allg. verschieden von einem Vektor dieser Gestalt sein wird – nicht zuletzt auf Grund der Teilchenwechselwirkung untereinander. In jedem Fall kann jedoch $|\psi\rangle$ in der Basis der Vektoren (5.298) dargestellt werden.

Die Wirkung eines Permutationsoperators \hat{P}_p auf einen beliebigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ ist folglich erklärt, wenn seine Wirkung auf die Basisvektoren (5.298) erklärt ist. Das einfachste Beispiel ist die Vertauschung der 1-Teilchen-Zustände der Faktorräume α und β . Wir wollen diese Permutation als $p = (\alpha\beta)$ bezeichnen. Die Wirkung des entsprechenden Permutationsoperators $\hat{P}_{(\alpha\beta)}$ ist dann gemäß²⁴

$$\hat{P}_{(\alpha\beta)}|g_1, g_2, \dots, g_\alpha, \dots, g_\beta, \dots, g_n\rangle = |g_1, g_2, \dots, g_\beta, \dots, g_\alpha, \dots, g_n\rangle \quad (5.301)$$

definiert. Betrachten wir nunmehr eine allgemeine Permutation

$$p \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \cdots & \alpha_n \end{pmatrix}, \quad (5.302)$$

bei der α_1 an die Stelle von 1, α_2 an die Stelle von 2, ... und α_n an die Stelle von n tritt. Der zugeordnete Permutationoperator sei \hat{P}_p . Der inversen Permutation

$$p^{-1} \hat{=} \begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \cdots & \alpha_n \\ 1 & 2 & 3 & \cdots & n \end{pmatrix} \quad (5.303)$$

ist dann der Operator $\hat{P}_{p^{-1}}$ zugeordnet. Offensichtlich gilt

$$\hat{P}_{p^{-1}} = \hat{P}_p^{-1}. \quad (5.304)$$

Aufeinanderfolgende Permutationen p und p' liefern wieder eine Permutation p'' ,

$$p'' = p'p \quad \rightsquigarrow \quad \hat{P}_{p''} = \hat{P}_{p'}\hat{P}_p \quad (5.305)$$

Da die Anwendung von \hat{P}_p auf einen Basisvektor (5.298) eineindeutig wieder einen Vektor dieser Basis ergibt, muß \hat{P}_p bekanntlich unitär sein,

$$\hat{P}_p\hat{P}_p^\dagger = \hat{P}_p^\dagger\hat{P}_p = \hat{I}. \quad \rightsquigarrow \quad \hat{P}_p^\dagger = \hat{P}_p^{-1}. \quad (5.306)$$

Wenden wir uns nun der Wirkung von \hat{P}_p auf einen beliebigen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ zu, wobei für ein System identischer Teilchen (5.288)

²⁴Um die Bezeichnung nicht übermäßig zu verkomplizieren, wollen wir verabreden, daß die Reihenfolge der 1-Teilchen-Faktorräume immer die gleiche bleibt und bei fester Reihenfolge die jeweiligen „Quantenzahlen“ permutiert werden.

gelten muß. Beginnen wir wieder mit einer Zweierpermutation $p = (\alpha\beta)$. Offensichtlich gilt²⁵

$$\hat{P}_{(\alpha\beta)}^2 = \hat{I}, \quad (5.307)$$

da zweimalige Anwendung der Permutation $p = (\alpha\beta)$ wieder die ursprüngliche Situation wiederherstellt. Gemäß (5.288) und (5.307) muß also

$$\hat{P}_{(\alpha\beta)}^2 |\psi\rangle = c_{(\alpha\beta)}^2 |\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (5.308)$$

gelten, woraus

$$c_{(\alpha\beta)}^2 = 1 \quad (5.309)$$

und somit

$$c_{(\alpha\beta)} = \pm 1 \quad (5.310)$$

folgt. Jede Zweierpermutation kann als Ergebnis der Hintereinanderausführung anderer Zweierpermutationen angesehen werden, speziell

$$(\gamma\delta) = (\gamma\alpha)(\delta\beta)(\alpha\beta)(\delta\beta)(\gamma\alpha) \quad (5.311)$$

($\gamma \neq \delta \neq \alpha \neq \beta$) und folglich

$$\hat{P}_{(\gamma\delta)} = \hat{P}_{(\gamma\alpha)} \hat{P}_{(\delta\beta)} \hat{P}_{(\alpha\beta)} \hat{P}_{(\delta\beta)} \hat{P}_{(\gamma\alpha)}. \quad (5.312)$$

Wir wenden $\hat{P}_{(\gamma\delta)}$ auf $|\psi\rangle$ an und erhalten mit (5.288) und (5.309)

$$\hat{P}_{(\gamma\delta)} |\psi\rangle = c_{(\gamma\delta)} |\psi\rangle = \underbrace{c_{(\gamma\alpha)}^2}_1 \underbrace{c_{(\delta\beta)}^2}_1 c_{(\alpha\beta)} |\psi\rangle = c_{(\alpha\beta)} |\psi\rangle, \quad (5.313)$$

d.h., alle $c_{(\alpha\beta)}$ besitzen den gleichen Wert,

$$c_{(\gamma\delta)} = c_{(\alpha\beta)}. \quad (5.314)$$

Somit sind entweder alle $c_{(\alpha\beta)}$ gleich $+1$ oder gleich -1 . Nun läßt sich jedoch eine beliebige Permutation p als Produkt von Zweierpermutationen schreiben,

$$p = \prod_k (\alpha_k \beta_k) \quad \rightsquigarrow \quad \hat{P}_p = \prod_k \hat{P}_{(\alpha_k \beta_k)} \quad (5.315)$$

²⁵Damit gilt also $\hat{P}_{(\alpha\beta)}^\dagger = \hat{P}_{(\alpha\beta)}^{-1} = \hat{P}_{(\alpha\beta)}$.

$(\alpha_k \neq \beta_k)$, und folglich gilt

$$\hat{P}_p|\psi\rangle = c_p|\psi\rangle, \quad (5.316)$$

wobei

$$c_p = \begin{cases} 1 & \text{wenn } c_{(\alpha\beta)} = 1 \\ \eta_p = \pm 1 & \text{wenn } c_{(\alpha\beta)} = -1 \end{cases} \quad (5.317)$$

und

$$\eta_p = \begin{cases} 1 & \text{für gerades } N_{(\alpha\beta)} \\ -1 & \text{für ungerades } N_{(\alpha\beta)} \end{cases} \quad (5.318)$$

ist ($N_{(\alpha\beta)}$ - Anzahl der Zweierpermutationen). Zustände mit $c_p = 1$ für alle p heißt **symmetrische Zustände** und entsprechend Zustände mit $c_p = \eta_p$ **antisymmetrische Zustände**. Damit kommen wir zu dem Ergebnis, daß es für ununterscheidbare Teilchen nur zwei mögliche Arten von Zuständen geben kann, die die Physik richtig beschreiben, nämlich symmetrische und antisymmetrische.

Aus den Permutationsoperatoren \hat{P}_p können Projektionsoperatoren

$$\hat{P}_+ = \frac{1}{n!} \sum_p \hat{P}_p \quad (5.319)$$

$$\hat{P}_- = \frac{1}{n!} \sum_p \eta_p \hat{P}_p \quad (5.320)$$

gebildet werden. Offensichtlich projiziert \hat{P}_+ einen beliebigen Vektor in den Unterraum der symmetrischen Vektoren, und entsprechend projiziert \hat{P}_- in den Unterraum der antisymmetrischen Vektoren. Wird

nämlich \hat{P}_+ oder \hat{P}_- mit irgendeinem Permutationsoperator \hat{P}_p multipliziert, so läßt sich in den Summen

$$\hat{P}_p \hat{P}_+ = \frac{1}{n!} \sum_{p'} \hat{P}_p \hat{P}_{p'} \quad (5.321)$$

und

$$\hat{P}_p \hat{P}_- = \frac{1}{n!} \sum_{p'} \eta_{p'} \hat{P}_p \hat{P}_{p'} \quad (5.322)$$

jedes Produkt von Zweierpermutationen durch eine resultierende Permutation ersetzen, wobei dann die Summen wieder über alle $n!$ Permutationen laufen. Das Ergebnis ist²⁶

$$\hat{P}_p \hat{P}_+ = \hat{P}_+ \hat{P}_p = \hat{P}_+, \quad (5.323)$$

$$\hat{P}_p \hat{P}_- = \hat{P}_- \hat{P}_p = \eta_p \hat{P}_-. \quad (5.324)$$

Da in den Summen in (5.319) und (5.320) der Übergang von \hat{P}_p nach $\hat{P}_p^\dagger = \hat{P}_p^{-1}$ lediglich den Übergang zur inversen Permutation bedeutet, bei dem gerade Permutationen gerade und ungerade Permutationen ungerade bleiben, gilt

$$\hat{P}_\pm^\dagger = \hat{P}_\pm. \quad (5.325)$$

Ferner besitzen die Operatoren \hat{P}_\pm als Projektionsoperatoren die Eigenschaften

$$\hat{P}_\pm^2 = \hat{P}_\pm \quad (5.326)$$

und

$$\hat{P}_\pm \hat{P}_\mp = 0. \quad (5.327)$$

Bezeichnen wir symmetrische Zustandsvektoren mit $|\psi\rangle_+$ und antisymmetrische mit $|\psi\rangle_-$, so daß gemäß (5.316) – (5.318)

$$\hat{P}_p |\psi\rangle_+ = |\psi\rangle_+, \quad (5.328)$$

$$\hat{P}_p |\psi\rangle_- = \eta_p |\psi\rangle_- \quad (5.329)$$

²⁶Ist p eine gerade Permutation (gerade Anzahl von Zweierpermutationen!), so ist $\hat{P}_p \hat{P}_- = \hat{P}_-$, weil das Produkt zweier gerader Permutationen gerade, das Produkt einer geraden Permutation mit einer ungeraden Permutation ungerade ist. Für eine ungerade Permutation p hingegen wird $\hat{P}_p \hat{P}_- = -\hat{P}_-$.

gilt, so läßt sich unschwer zeigen, daß die Anwendung der Operatoren \hat{P}_\pm auf diese Zustände erwartungsgemäß

$$\hat{P}_\pm |\psi\rangle_\pm = |\psi\rangle_\pm \quad (5.330)$$

sowie

$$\hat{P}_\mp |\psi\rangle_\pm = 0 \quad (5.331)$$

liefert. Zum Beweis betrachten wir beispielsweise die zweite der Relationen (5.330). Mit (5.320) und (5.329) erhalten wir

$$\begin{aligned} \hat{P}_- |\psi\rangle_- &= \frac{1}{n!} \sum_p \eta_p \hat{P}_p |\psi\rangle_- \\ &= \frac{1}{n!} \sum_p \underbrace{\eta_p^2}_1 |\psi\rangle_- = \frac{1}{n!} \sum_p \underbrace{1}_{n!} |\psi\rangle_- = |\psi\rangle_- . \end{aligned} \quad (5.332)$$

Die Gültigkeit der anderen Relationen läßt sich analog zeigen. Die zu den Projektoren \hat{P}_\pm gehörenden Unterräume des betrachteten Produkt-Hilbert-Raums sind tatsächlich die Unterräume der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustände. Im Falle von zwei Teilchen bilden die beiden orthogonalen Unterräume zusammen den gesamten Produkt-Hilbert-Raum. Für $n > 2$, ist dies nicht mehr der Fall. Es sei

$$\hat{P}' = \hat{I} - \hat{P}_- - \hat{P}_+ \quad (5.333)$$

der restliche Projektionsoperator. Wir verwenden die Gleichungen (5.326) und (5.327) und sehen, daß diese durch die Gleichungen

$$\hat{P}' \hat{P}_\pm = \hat{P}_\pm \hat{P}' = \hat{P}_\pm (\hat{I} - \hat{P}_- - \hat{P}_+) = \hat{P}_\pm - \hat{P}_\pm^2 = 0 \quad (5.334)$$

und

$$\hat{P}'^2 = (\hat{I} - \hat{P}_- - \hat{P}_+) \hat{P}' = \hat{P}' \quad (5.335)$$

zu ergänzen sind.

5.4.2 Das Pauli-Prinzip

Wie wir gesehen haben, kann sich ein System identischer Teilchen nur in symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen befinden. Nach Pauli besteht nun ein Zusammenhang zwischen dem Spin der Teilchen und der Permutationssymmetrie der Mehrteilchenzustände.²⁷

Identische Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) werden durch symmetrische Zustände beschrieben, während identische Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) durch antisymmetrische Zustände beschrieben werden.

Die orthonormierte Basis des Unterraums der antisymmetrischen Zustände kann durch Projektion der Basisvektoren (5.298) in diesen Unterraum konstruiert werden:

$$|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \sim \hat{P}_- |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \quad (5.336)$$

Wir verwenden die Definition (5.320) von \hat{P}_- und setzen

$$\begin{aligned} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- &= \sqrt{n!} \hat{P}_- |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p \eta_p \hat{P}_p |g_1\rangle^{(1)} |g_2\rangle^{(2)} \dots |g_n\rangle^{(n)}, \end{aligned} \quad (5.337)$$

d.h.:

$$|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} |g_1\rangle^{(1)} & |g_1\rangle^{(2)} & \dots & |g_1\rangle^{(n)} \\ |g_2\rangle^{(1)} & |g_2\rangle^{(2)} & \dots & |g_2\rangle^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ |g_n\rangle^{(1)} & |g_n\rangle^{(2)} & \dots & |g_n\rangle^{(n)} \end{vmatrix} \quad (5.338)$$

²⁷Von Pauli 1940 in einer grundlegenden Arbeit zur relativistischen Invarianz von Quantenfeldtheorien begründet.

Die Determinante in (5.338) heißt **Slater-Determinante**. Aus ihr kann das Pauli-Prinzip im Sinne des sogenannten Pauli-Verbots abgelesen werden: Können die Zustände eines aus n identischen Fermionen bestehenden Systems schon durch die Angabe eines Satzes von **Besetzungszahlen** von diskreten Einteilchenzuständen $|g\rangle$ charakterisiert werden, so sind nur solche Systemzustände möglich, für die n verschiedene 1-Teilchen-Zustände einfach besetzt (und alle anderen unbesetzt) sind.

Für das Skalarprodukt der Zustände (5.336) [bzw. (5.338)] ergibt sich²⁸

$$\begin{aligned}
& -\langle g_1, g_2, \dots, g_n | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle - \\
& = n! \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{P}_-^\dagger \hat{P}_- | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \\
& = n! \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{P}_- | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \\
& = \sum_p \eta_p \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{P}_p | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \\
& = \begin{vmatrix} \delta(g_1, g'_1) & \delta(g_2, g'_1) & \dots & \delta(g_n, g'_1) \\ \delta(g_1, g'_2) & \delta(g_2, g'_2) & \dots & \delta(g_n, g'_2) \\ \vdots & & \dots & \\ \vdots & & \dots & \\ \delta(g_1, g'_n) & \delta(g_2, g'_n) & \dots & \delta(g_n, g'_n) \end{vmatrix}, \quad (5.339)
\end{aligned}$$

und somit sind sie für diskretes g auf eins normiert.

Analog zu (5.336) kann durch Projektion der Basisvektoren (5.298) in den Unterraum der symmetrischen Zustände ein orthonormiertes Basisvektorsystem konstruiert werden:

$$\boxed{|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_+ \sim \hat{P}_+ |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle} \quad (5.340)$$

In diesem Fall müssen für diskretes g die g_α nicht alle voneinander verschieden sein, sondern können mehrfach vorkommen. Das Pauli-Prinzip läßt sich dann auch wie folgt formulieren: Können die Zustände

²⁸Beachte, daß gemäß (5.325) und (5.326) $\hat{P}_-^\dagger = \hat{P}_-$ und $\hat{P}_-^2 = \hat{P}_-$ gilt.

eines aus n identischen Bosonen bestehenden Systems schon durch die Angabe eines Satzes von Besetzungszahlen von diskreten Einteilchenzuständen $|g\rangle$ charakterisiert werden, so können die 1-Teilchen-Zustände auch mehrfach besetzt sein.

Anmerkungen

- Sowohl die symmetrischen Basisvektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_+$ als auch die antisymmetrischen Basisvektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_-$ lassen sich für diskretes g durch die Anzahlen der besetzten 1-Teilchen-Zustände eindeutig charakterisieren. Demgegenüber ist es zur Charakterisierung der Produktvektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle$ in (5.298) notwendig anzugeben, welches Teilchen den jeweiligen 1-Teilchen-Zustand besetzt. Die Tatsache, daß im Falle identischer Teilchen zwischen Zuständen $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle$, die sich nur durch die Teilchennumerierung unterscheiden, nicht unterschieden werden kann, wird als **Austauschentartung** bezeichnet.
- Betrachten wir ein System identischer Teilchen, deren Wechselwirkung untereinander (in gewisser Näherung) vernachlässigt werden kann, so daß sich der Hamilton-Operator \hat{H} des Gesamtsystems additiv aus den jeweils gleichen 1-Teilchen-Hamilton-Operatoren \hat{H}_α zusammensetzt,

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^n \hat{H}_\alpha, \quad (5.341)$$

und folglich [in Übereinstimmung mit (5.293)]

$$[\hat{P}_p, \hat{H}] = 0 \quad (5.342)$$

gilt. Wählen wir einen vollständigen Satz verträglicher 1-Teilchen-Observablen, in dem der 1-Teilchen-Hamilton-Operator enthalten ist, so können die Eigenzustände des Hamilton-Operators des Gesamtsystems (und damit die stationären Zustände des Gesamtsystems) eindeutig durch die Angabe eines Satzes von Besetzungszahlen der 1-Teilchen-Eigenzustände dieser 1-Teilchen-Observablen charakterisiert werden. Es ist klar, daß für

den so gewählten vollständigen Satz verträglicher 1-Teilchen-Observablen die Produktvektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle$ Eigenvektoren von \hat{H} sind. Offensichtlich existieren im Falle diskreter 1-Teilchen-Zustände genau $n! / \prod_{\alpha=1}^n n_{g_\alpha}!$ Zustände, die zum gleichen Energiewert gehören. Diese Austauschentartung wird gerade durch das Pauli-Prinzip aufgehoben.

5.4.3 Elektronen in atomaren Systemen

Der der klassischen Hamilton-Funktion eines aus mehreren punktförmigen Teilchen bestehenden konservativen Systems entsprechende Hamilton-Operator lautet:²⁹

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots). \quad (5.343)$$

Im Falle von Atomkernen und Elektronen in atomaren Systemen setzt sich die potentielle Energie additiv aus der Coulomb-Wechselwirkungsenergie je zweier Ladungen zusammen. Indizieren wir die Atomkerne mit λ und die Elektronen mit i und bezeichnen wir der Übersichtlichkeit halber die Ortsvektoren, Impulsvektoren und Massen der Kerne mit Großbuchstaben, so geht (5.343) in

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{K}} + \hat{T}_{\text{El}} + \hat{V}_{\text{K-K}} + \hat{V}_{\text{El-El}} + \hat{V}_{\text{K-El}} \quad (5.344)$$

über, wobei die einzelnen Terme wie folgt lauten:

$$\hat{T}_{\text{K}} = \sum_{\lambda} \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\lambda}^2}{2M_{\lambda}} \quad (5.345)$$

²⁹Spin-Terme und andere relativistische Korrekturen sind hier nicht berücksichtigt.

$$\hat{T}_{\text{El}} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} \quad (5.346)$$

$$\hat{V}_{\text{K-K}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda,\lambda'}' \frac{Z_\lambda Z_{\lambda'}}{|\hat{\mathbf{R}}_\lambda - \hat{\mathbf{R}}_{\lambda'}|} \quad (5.347)$$

$$\hat{V}_{\text{El-El}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i'}' \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{i'}|} \quad (5.348)$$

$$\hat{V}_{\text{K-El}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda,i} \frac{Z_\lambda}{|\hat{\mathbf{R}}_\lambda - \hat{\mathbf{r}}_i|} \quad (5.349)$$

Die verwendeten Teilchenkoordinaten beziehen sich zunächst auf ein raumfestes Koordinatensystem. Bei Atomen und Molekülen ist es zweckmäßig, die Translationsbewegung abzuspalten und in ein Koordinatensystem überzugehen, dessen Ursprung mit dem Massenmittelpunkt des sich bewegenden Atoms bzw. Moleküls zusammenfällt und dessen Achsenorientierung jedoch raumfest bleibt. Wegen der relativen Kleinheit der Elektronenmasse im Vergleich zu den Kernmassen kann der Massenmittelpunkt in guter Näherung mit dem Massenmittelpunkt der Atomkerne gleichgesetzt werden.

Bei einem Atom kennzeichnet der Massenmittelpunkt folglich einfach die Kernlage. Bei gegebener Kernlage und n Elektronen kann dann der (nichtrelativistische) Hamilton-Operator des Elektronensystems in

der Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_i|} \right) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i'}' \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_{i'}|} \quad (5.350)$$

angesetzt werden (der Atomkern befindet sich im Koordinatenursprung), wobei speziell in der Ortsdarstellung

$$\hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i, \quad \hat{\mathbf{p}}_i = \frac{\hbar}{i} \nabla_i \quad (5.351)$$

gilt.³⁰ Wir sehen, daß für $n > 1$ im Vergleich zum Wasserstoffatom als wesentlich neuer Beitrag zum Hamilton-Operator die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen hinzugekommt. Diese verkompliziert das mathematische Problem der Lösung der (zeitfreien) Schrödinger-Gleichung ganz wesentlich, so daß analog zur klassischen Mechanik keine analytischen Lösungen mehr zu erhalten sind und Näherungsverfahren erforderlich werden.

5.4.3.1 Das Helium-Atom

Betrachten wir als einfachsten Fall eines Mehrelektronenatoms das Heliumatom mit zwei Elektronen. In nullter Näherung, d.h. ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\hat{\mathbf{r}}_i|} \right) \quad (Z = 2), \quad (5.352)$$

können die Lösungen der zeitfreien Schrödinger-Gleichung aus 1-Teilchen-Wellenfunktionen (genauer 1-Teilchen-Spinoren) unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips aufgebaut werden, wobei die 1-Teilchen-Wellenfunktionen einfach die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms (unter Berücksichtigung der geänderten Kernladungszahl)

³⁰ ∇_i bedeutet den Nabla-Operator bezüglich der Koordinaten des i -ten Teilchens.

sind. Es sei $|\varphi\rangle$ ein 1-Teilchen-Vektor; in der Orts- und Spindarstellung (bzgl. S_z) wird daraus das Spinorfeld

$$\varphi_\nu(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \nu | \varphi \rangle \quad (\nu = 1, 2) \quad (5.353)$$

(siehe Abschnitt 5.1.2). Repräsentiert $|\varphi\rangle$ einen 2-Teilchen-Zustand, dann werden daraus in der Orts- und Spindarstellung die von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 funktional abhängigen Spinorkomponenten

$$\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1, \nu_1; \mathbf{r}_2, \nu_2 | \varphi \rangle. \quad (5.354)$$

Da der Spin nicht explizit in den Hamilton-Operator (5.350) eingeht, kann $\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ gemäß

$$\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{\nu_1\nu_2} \quad (5.355)$$

in einen Bahn- und einen Spinanteil separiert werden, wobei ein symmetrischer (antisymmetrischer) Ortsanteil $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ einen antisymmetrischen (symmetrischen) Spinanteil $\varphi_{\nu_1\nu_2}$ impliziert, damit $\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch ist:

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \longleftrightarrow \quad \varphi_{\nu_1\nu_2} = \mp \varphi_{\nu_2\nu_1} \quad (5.356)$$

Bekanntlich können die Energieeigenzustände des Wasserstoffatoms durch die Quantenzahlen n , l und $m_l \equiv m$ sowie die dazugehörigen Wellenfunktionen $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ charakterisiert werden (Abschnitt 3.5.3). Setzen wir die beiden Elektronen des Heliumatoms in den gleichen 1-Teilchen-Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$, dann müssen sich beide Elektronen offenbar in ihrer Spinprojektion unterscheiden, so daß speziell für den Zustand mit $\varphi_{100}(\mathbf{r})$

$$\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \underbrace{\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)}_{\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\delta_{\nu_1 1}\delta_{\nu_2 2} - \delta_{\nu_2 1}\delta_{\nu_1 2})}_{\varphi_{\nu_1\nu_2}} \quad (5.357)$$

gilt. Da sich die Spins der beiden Elektronen gegenseitig kompensieren, liegt ein sogenannter **Singulett**-Zustand vor. Das bedeutet folgendes. Betrachten wir den Operator des Gesamtspins

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2, \quad (5.358)$$

so läßt sich unschwer zeigen, daß $\varphi_{\nu_1\nu_2}$ Eigenspinor von \hat{S}^2 und \hat{S}_z mit jeweils verschwindendem Eigenwert ist (siehe auch Abschnitt 5.1.4),

$$\hat{S}^2\varphi_{\nu_1\nu_2} = 0, \quad \hat{S}_z\varphi_{\nu_1\nu_2} = 0. \quad (5.359)$$

Betrachten wir nunmehr den Fall, daß sich eines der beiden Elektronen im Grundzustand mit der Wellenfunktion $\varphi_{100}(\mathbf{r})$ und das andere in einem angeregten Zustand mit der Wellenfunktion $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ ($n > 1$) befindet. Dann können folgende 2-Elektronen-Zustände konstruiert werden:

$$\begin{aligned} \varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)] \times \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{\nu_1 1}\delta_{\nu_2 2} - \delta_{\nu_2 1}\delta_{\nu_1 2}), \end{aligned} \quad (5.360)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)] \times \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{\nu_1 1}\delta_{\nu_2 2} + \delta_{\nu_2 1}\delta_{\nu_1 2}), \end{aligned} \quad (5.361)$$

$$\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)] \delta_{\nu_1 1}\delta_{\nu_2 1}, \quad (5.362)$$

$$\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)] \delta_{\nu_1 2}\delta_{\nu_2 2}. \quad (5.363)$$

Der Zustand (5.360) ist offensichtlich wieder ein Singulett-Zustand. Die drei Zustände (5.361) – (5.363) sind **Triplet**-Zustände. Man überzeugt sich unschwer, daß für diese Zustände

$$\hat{S}^2\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1(1+1)\hbar^2\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2\hbar^2\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5.364)$$

$$\hat{S}_z \varphi_{\nu_1 \nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = m_s \varphi_{\nu_1 \nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.365)$$

gilt, wobei $m_s = 0$ im Falle (5.361), $m_s = 1$ im Falle (5.362) und $m_s = -1$ im Falle (5.363) ist. Die drei Zustände sind also Eigenzustände zum Gesamtspin 1 und seiner Projektion auf die z -Achse.

Wie bereits erwähnt, sind die Singulett-Zustände mit den Wellenfunktionen (5.357) und (5.360) sowie die Triplettzustände mit den Wellenfunktionen (5.361) - (5.363) als Eigenzustände von $\hat{H}^{(0)}$ nur näherungsweise auch Eigenzustände des noch die Coulomb-Wechselwirkungsenergie

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} \quad (5.366)$$

enthaltenden exakten (nichtrelativistischen) Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}. \quad (5.367)$$

Die Wellenfunktionen (5.357) - (5.363) der ungestörten Zustände³¹ und die dazugehörigen (ungestörten) Energien können als nullte Näherung einer Schrödingerschen Störungstheorie (Abschnitt 5.3.1) zur Berechnung der exakten Energien und Wellenfunktionen verwendet werden. Man findet, daß die Singulett-Zustände (5.360) eine etwas größere Energie als die entsprechenden Triplett-Zustände (5.361) - (5.363) (welche untereinander energetisch gleichwertig sind) besitzen. Beide Arten von Zuständen beschreiben angeregte Zustände. Zu dem Singulett-Zustand (5.357) (Grundzustand) existiert offensichtlich kein entsprechender Triplett-Zustand. Mit Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung verbundene Übergänge (Seite 272) sind jedoch nur zwischen Triplett-Zuständen bzw. Singulett-Zuständen erlaubt, so daß sich zwei leicht unterschiedliche Typen von Spektren ergeben.

5.4.3.2 Das Wasserstoffmolekül

Die quantenmechanische Behandlung von Molekülen (und sinngemäß auch die von Festkörpern) geschieht üblicherweise wie folgt. Zunächst wird eine geeignete Kernkonfiguration, die durch die Lage der Atomrümpfe im betrachteten Molekül bestimmt ist, gewählt, für die (d.h. bei

³¹Es ist klar daß mit den Zuständen (5.357) - (5.363) nicht alle möglichen antisymmetrischen Eigenzustände von $\hat{H}^{(0)}$ ausgeschöpft sind.

festgehaltener Kernkonfiguration) das elektronische Energieeigenwertproblem gelöst wird. Die Energieeigenwerte als Funktionen der Kernkoordinaten können dann als die potentiellen Energien für die Kernbewegung angesehen werden. Insbesondere ist die Kernkonfiguration des elektronischen Grundzustands durch das Minimum der entsprechenden potentiellen Energie festgelegt. Ein Molekül ist nur dann stabil, wenn solch ein Minimum existiert und dieses deutlich unter der *Dissoziationsenergie* liegt. Für angeregte Elektronenzustände ist die Situation etwas komplizierter. Existiert kein Minimum, so ist das Molekül in einem solchen Zustand instabil. Es gibt auch Zustände mit (relativen) Minima, die sowohl oberhalb der Dissoziationsenergie liegen können (und zu metastabilen Molekülzuständen Anlaß geben) oder wie im Grundzustand unterhalb der Dissoziationsenergie.

Wenn die Elektronenenergie ein Minimum bei einer speziellen Kernkonfiguration besitzt, dann kann sie (als Funktion der Kernkoordinaten) nach den Auslenkungen aus dieser (Gleichgewichts-) Kernkonfiguration entwickelt werden, und es ergibt sich in niedrigster Ordnung eine in den Kernauslenkungen quadratische potentielle Energie. Dynamisch bedeutet dies harmonische Schwingungen der Kerne um die Gleichgewichtslagen, deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung Anlaß zu (typischerweise) Infrarotspektren gibt. Eine Normalschwingungsanalyse (siehe Abschnitt 2.3.7.2 der Mechanik-Vorlesung) führt auf ein System von ungekoppelten harmonischen Oszillatoren, die standardmäßig behandelt werden können.

Schließlich können Moleküle (wenn sie nicht durch benachbarte daran gehindert werden) auch wie starre Körper Rotationsbewegungen ausführen und damit zu weiteren diskreten Energieniveaus Anlaß geben, die infolge der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ebenfalls zu Spektren (aber mit noch geringeren Frequenzen als bei den Schwingungen) führen. Da sich bei einem Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen auch die Schwingungs- und Rotationszustände in vielfältiger Weise ändern können, bestehen die Elektronenspektren der Moleküle in der Regel aus (breiten) **Banden** anstelle (schmaler) Linien, wie sie für Atome typisch sind.

Betrachten wir den einfachsten Fall eines aus zwei Wasserstoffatomen gebildeten Wasserstoffmoleküls. Es ist ein Beispiel für ein Molekül

mit **kovalenter Bindung** der beiden Atome, die (im Gegensatz zur **ionischen Bindung** wie etwa im HCl-Molekül) nur quantenmechanisch erklärt werden kann, wobei das Pauli-Prinzip eine ganz wesentliche Rolle spielt. Der nichtrelativistische Hamilton-Operator für die Elektronenbewegung bei festgehaltenen Kernlagen \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 lautet gemäß (5.344) – (5.349) (ohne \hat{T}_K)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} \\ & -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}. \end{aligned} \quad (5.368)$$

Eine gute Näherung für die Wellenfunktion des energetisch tiefsten Zustand ist durch den auf auf Heitler und London zurückgehenden Ansatz

$$\begin{aligned} \varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim & \left[\varphi_{100}^{(1)}(\mathbf{r}_1)\varphi_{100}^{(2)}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{100}^{(1)}(\mathbf{r}_2)\varphi_{100}^{(2)}(\mathbf{r}_1) \right] \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{\nu_1 1}\delta_{\nu_2 2} - \delta_{\nu_2 1}\delta_{\nu_1 2}) \end{aligned} \quad (5.369)$$

gegeben, wobei $\varphi_{100}^{(1)}(\mathbf{r})$ und $\varphi_{100}^{(2)}(\mathbf{r})$ (elektronische) Grundzustandswellenfunktionen vom Typ der Wellenfunktionen von (als voneinander getrennt gedachten) Wasserstoffatomen an den Orten \mathbf{R}_1 bzw. \mathbf{R}_2 sind. Das Minimum der damit berechneten elektronischen Grundzustandsenergie, d.h. des Erwartungswerts von \hat{H} mit der (normierten) Wellenfunktion $\varphi_{\nu_1\nu_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, liegt bei einem Kernabstand $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \approx 1,64 r_0$, der in etwa dem tatsächlichen Kernabstand im Wasserstoffmolekül entspricht.³² Damit ist die kovalente Bindung im Wasserstoffmolekül durch die Quantenmechanik prinzipiell erklärt. Die Wellenfunktion (5.369) repräsentiert einen Singulett-Zustand, in dem sich die Spins der beiden Elektronen gegenseitig kompensieren und keine Zuordnung der Elektronen zu den Kernen gemacht werden kann. Denkbar wäre natürlich auch ein Ansatz für die Wellenfunktion mit symmetrischem Spinanteil

³²Die Dissoziationsenergie ergibt sich als $E_{\text{diss}} \approx 3,14 \text{ eV}$.

und antisymmetrischem Bahnanteil. Dieser würde jedoch zu keinem stabilen Wasserstoffmolekül führen.

Physikalisch begründete Ansätze wie etwa der Ansatz (5.369) bilden in der Regel den Ausgangspunkt für **Variationsverfahren** zur näherungsweise Grundzustandsbestimmung. Betrachten wir ganz allgemein ein quantenmechanisches System mit einem Hamilton-Operator \hat{H} und nehmen wir der Einfachheit halber an, daß die Lösung des Eigenwertproblems

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (5.370)$$

auf diskrete Zustände $|n\rangle$ führt und somit auch auf ein diskretes Energiespektrum. Ist $|\varphi\rangle$ ein beliebiger auf eins normierter Zustandsvektor des Hilbert-Raums, dann kann er bekanntlich nach den Zuständen $|n\rangle$ entwickelt werden,

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad (5.371)$$

$$\sum_n |c_n|^2 = 1, \quad (5.372)$$

und der Erwartungswert der Energie des Systems im Zustand $|\varphi\rangle$ lautet

$$\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (5.373)$$

Ist E_0 die Energie des Grundzustands, d.h. $E_n \geq E_0$, dann gilt offensichtlich

$$\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0. \quad (5.374)$$

Das Ergebnis besagt, daß der Erwartungswert der Energie des Systems in einem beliebigen (auf 1 normierten) Zustand $|\varphi\rangle$ größer oder höchstens gleich dem tiefsten Energieeigenwert des Systems ist. Durch einen physikalisch begründeten Ansatz $|\varphi\rangle$ für den Grundzustand mit zunächst unbestimmten Parametern kann $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ als Funktion dieser Parameter berechnet werden. Durch Variation der Parameter kann dann das Minimum dieser Funktion bestimmt werden. Auf diese Weise kann (bei geeignetem Ansatz) die (nicht negative) Differenz $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle - E_0$ hinreichend klein gemacht werden, so daß $|\varphi\rangle$ und $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$ als gute Näherungen für den Grundzustand und die Grundzustandsenergie angesehen werden können.

5.4.4 2. Quantisierung (Feldquantisierung)

In unseren bisherigen Überlegungen haben wir die Anzahl der Teilchen stets als vorgegeben betrachtet. Der entsprechende Hilbert-Raum gehörte somit zu einer festen Teilchenzahl n . Um Probleme mit variabler Teilchenzahl zu behandeln, kann aus den Hilbert-Räumen \mathcal{H}_n , die zu verschiedenen n gehören, ein größerer Raum \mathcal{H} konstruiert werden.

5.4.4.1 Fermionen

Der Zustandsvektor $|\psi\rangle$ eines aus n Teilchen bestehenden Systems kann bekanntlich nach den Basisvektoren (5.298) entwickelt werden,

$$|\psi\rangle = \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \psi\rangle, \quad (5.375)$$

so daß insbesondere für einen Vektor

$$|\psi\rangle_- \sim \hat{P}_- |\psi\rangle \quad (5.376)$$

[mit \hat{P}_- aus (5.320)]

$$|\psi\rangle_- = \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \psi\rangle_- \quad (5.377)$$

gilt. Wenden wir auf $|\psi\rangle_-$ in dieser Gleichung den Projektionsoperator \hat{P}_- an, so erhalten wir wegen (5.330)

$$|\psi\rangle_- = \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} \hat{P}_- |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{P}_- |\psi\rangle_-, \quad (5.378)$$

woraus mit (5.337)

$$|\psi\rangle_- = \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- - \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \psi\rangle_- \quad (5.379)$$

folgt und somit

$$\hat{I}_- = \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- - \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \quad (5.380)$$

die Vollständigkeitsrelation im Raum der antisymmetrischen Zustände eines n -Teilchen-Systems darstellt.

Die zu verschiedenen Teilchenzahlen n gehörenden Hilbert-Räume können durch orthogonales Aneinanderfügen der jeweiligen Zustände zu einem größeren Hilbert-Raum zusammengefaßt werden. Es sei $|0\rangle$ der Vakuumzustand, d.h. der Zustand mit keinem Teilchen. Wir fügen zu diesem Zustand orthogonal die Zustände $|g\rangle$ mit einem Teilchen hinzu, so daß ein Zustandsvektor in diesem Raum

$$|\psi\rangle_- = |0\rangle\langle 0|\psi\rangle_- + \sum_g |g\rangle\langle g|\psi\rangle_- \quad (\langle 0|g\rangle = 0) \quad (5.381)$$

lautet. Im nächsten Schritt fügen wir orthogonal die antisymmetrischen 2-Teilchen-Zustände $|g_1, g_2\rangle_-$ hinzu. Wir fahren entsprechend fort und erhalten für einen allgemeinen Zustandsvektor $|\psi\rangle_-$ die Zerlegung

$$\begin{aligned} |\psi\rangle_- &= |0\rangle\langle 0|\psi\rangle_- + \sum_g |g\rangle\langle g|\psi\rangle_- + \dots \\ &\dots + \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \langle g_1, g_2, \dots, g_n|\psi\rangle_- + \dots, \end{aligned} \quad (5.382)$$

wobei

$$-\langle g_1, g_2, \dots, g_n | g'_1, g'_2, \dots, g'_{n'} \rangle_- = 0 \quad \text{für } n \neq n' \quad (5.383)$$

gilt. Dementsprechend lautet die dyadische Darstellung des Einheitsoperators (d.h. die Vollständigkeitsrelation) in diesem Raum:

$$\begin{aligned} \hat{I}_- &= |0\rangle\langle 0| + \sum_g |g\rangle\langle g| + \dots \\ &+ \dots + \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \langle g_1, g_2, \dots, g_n| + \dots \end{aligned} \quad (5.384)$$

Der Übergang von einem Zustand mit n Teilchen in einen Zustand mit

$n + 1$ bzw. $n - 1$ Teilchen kann mittels **Erzeugungsoperatoren**

$$\begin{aligned} \hat{c}_g^\dagger &= |g\rangle\langle 0| + \sum_{g_1}^f |g, g_1\rangle\langle g_1| + \dots \\ &+ \dots \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n}^f |g, g_1, g_2, \dots, g_n\rangle\langle g_1, g_2, \dots, g_n| + \dots \end{aligned} \quad (5.385)$$

bzw. **Vernichtungsoperatoren**

$$\begin{aligned} \hat{c}_g &= |0\rangle\langle g| + \sum_{g_1}^f |g_1\rangle\langle g, g_1| + \dots \\ &+ \dots \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n}^f |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle\langle g, g_1, g_2, \dots, g_n| + \dots \end{aligned} \quad (5.386)$$

vollzogen werden.

Offensichtlich bewirkt die Anwendung von \hat{c}_g^\dagger auf einen Zustand mit n Teilchen den Übergang zu einem Zustand mit $n + 1$ Teilchen:

$$\hat{c}_g^\dagger |0\rangle = |g\rangle, \quad (5.387)$$

$$\hat{c}_g^\dagger |g_1\rangle = |g, g_1\rangle, \quad (5.388)$$

\vdots

$$\hat{c}_g^\dagger |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle = |g, g_1, g_2, \dots, g_n\rangle. \quad (5.389)$$

Dementsprechend finden wir

$$\hat{c}_g^\dagger \hat{c}_{g'}^\dagger |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle = |g, g', g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \quad (5.390)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g^\dagger |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle &= |g', g, g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \\ &= -|g, g', g_1, g_2, \dots, g_n\rangle, \end{aligned} \quad (5.391)$$

woraus

$$(\hat{c}_g^\dagger \hat{c}_{g'}^\dagger + \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g^\dagger) |g, g', g_1, g_2, \dots, g_n\rangle = 0 \quad (5.392)$$

und somit auch

$$(\hat{c}_g^\dagger \hat{c}_{g'}^\dagger + \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g^\dagger) |\psi\rangle_- = 0 \quad (5.393)$$

für beliebiges $|\psi\rangle_-$ folgt. Folglich gilt

$$[\hat{c}_g^\dagger, \hat{c}_{g'}^\dagger]_+ = 0 = [\hat{c}_g, \hat{c}_{g'}]_+ \quad (5.394)$$

mit $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ als dem **Antikommutator**.

Die Anwendung von \hat{c}_g auf einen Zustand mit n Teilchen bewirkt den Übergang in einen Zustand mit $n - 1$ Teilchen. Unter Berücksichtigung von (5.339) finden wir

$$\hat{c}_g |0\rangle = 0, \quad (5.395)$$

$$\hat{c}_g |g_1\rangle = \delta(g, g_1) |0\rangle, \quad (5.396)$$

$$\begin{aligned} \hat{c}_g |g_1, g_2\rangle_- &= \sum_{g'_1} - \langle g, g'_1 | g_1, g_2 \rangle_- |g'_1\rangle \\ &= \sum_{g'_1} [\delta(g, g_1) \delta(g'_1, g_2) - \delta(g'_1, g_1) \delta(g, g_2)] |g'_1\rangle \\ &= \delta(g, g_1) |g_2\rangle - \delta(g, g_2) |g_1\rangle, \end{aligned} \quad (5.397)$$

$$\begin{aligned} &\dots \\ &\dots \\ \hat{c}_g |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- &= \delta(g, g_1) |g_2, g_3, \dots, g_n\rangle_- \\ &\quad - \delta(g, g_2) |g_1, g_3, \dots, g_n\rangle_- \pm \dots \end{aligned} \quad (5.398)$$

Wir machen von (5.389) und (5.398) Gebrauch und finden

$$\begin{aligned} \hat{c}_g \hat{c}_{g'}^\dagger |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- &= \hat{c}_g |g', g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \\ &= \delta(g, g') |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \\ &\quad - \delta(g, g_1) |g', g_2, \dots, g_n\rangle_- \pm \dots \end{aligned} \quad (5.399)$$

sowie

$$\begin{aligned}
\hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- &= \hat{c}_{g'}^\dagger [\delta(g, g_1) |g_2, g_3, \dots, g_n\rangle_- \\
&\quad - \delta(g, g_2) |g_1, g_3, \dots, g_n\rangle_- \pm \dots] \\
&= \delta(g, g_1) |g', g_2, g_3, \dots, g_n\rangle_- \\
&\quad - \delta(g, g_2) |g', g_1, g_3, \dots, g_n\rangle_- \pm \dots, \quad (5.400)
\end{aligned}$$

woraus nunmehr

$$(\hat{c}_g \hat{c}_{g'}^\dagger + \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g) |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- = \delta(g, g') |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \quad (5.401)$$

folgt. Damit gilt für beliebiges $|\psi\rangle_-$

$$(\hat{c}_g \hat{c}_{g'}^\dagger + \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_g) |\psi\rangle_- = \delta(g, g') |\psi\rangle_-, \quad (5.402)$$

und wir gelangen zu folgender Vertauschungsregel:

$$\boxed{[\hat{c}_g, \hat{c}_{g'}^\dagger]_+ = \delta(g, g')} \quad (5.403)$$

Betrachten wir schließlich die Operatoren

$$\hat{n}_g = \hat{c}_g^\dagger \hat{c}_g. \quad (5.404)$$

Aus (5.400) ist ersichtlich, daß

$$\begin{aligned}
\hat{c}_g^\dagger \hat{c}_g |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- &= \delta(g, g_1) |g, g_2, g_3, \dots, g_n\rangle_- \\
&\quad - \delta(g, g_2) |g, g_1, g_3, \dots, g_n\rangle_- \pm \dots \\
&= \delta(g, g_1) |g, g_2, g_3, \dots, g_n\rangle_- \\
&\quad + \delta(g, g_2) |g_1, g, g_3, \dots, g_n\rangle_- + \dots \quad (5.405)
\end{aligned}$$

gilt. Somit sind alle Vektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_-$, für die kein g_α mit g übereinstimmt, Eigenvektoren von \hat{n}_g zum Eigenwert 0. Entsprechend sind im diskreten Fall alle Vektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_-$, für die irgendein g_α mit g übereinstimmt, Eigenvektoren von \hat{n}_g zum Eigenwert 1.

Die Operatoren stellen offensichtlich die **Anzahloperatoren** bzw. **Anzahldichteoperatoren** der Teilchen dar (auch Besetzungszahl- bzw. Besetzungszahldichteoperatoren genannt). Der Anzahl der Teilchen insgesamt entspricht somit der Operator

$$\hat{n} = \sum_g \hat{n}_g. \quad (5.406)$$

Bei praktischen Rechnungen ist es oft zweckmäßig, von diskreten 1-Teilchen-Zuständen auszugehen und im Falle von kontinuierlichen Zuständen den entsprechenden Grenzprozeß erst am Ende der Rechnungen durchzuführen. Im diskreten Fall nehmen die Vertauschungsregeln (5.394) und (5.403) die Gestalt ($g \rightarrow k$)

$$[\hat{c}_k^\dagger, \hat{c}_{k'}^\dagger]_+ = 0 = [\hat{c}_k, \hat{c}_{k'}]_+ \quad (5.407)$$

$$[\hat{c}_k, \hat{c}_{k'}^\dagger]_+ = \delta_{kk'} \quad (5.408)$$

an, wobei k ($k = 1, 2, 3, \dots$) die 1-Teilchen-Zustände in geeigneter Weise durchnummerieren soll. Bezeichnen wir in diesem Fall die Eigenzustände der Anzahloperatoren mit $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$, dann können wir gemäß (5.405)

$$\hat{n}_k |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\rangle = n_k |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (5.409)$$

schreiben, wobei die n_k nur die Werte 0 und 1 annehmen können. Dementsprechend nimmt die Gleichung (5.389) die Gestalt

$$\hat{c}_k^\dagger |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = (-1)^{\lambda_k} \sqrt{1 - n_k} |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (5.410)$$

und die Gleichung (5.398) die Gestalt

$$\hat{c}_k |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = (-1)^{\lambda_k} \sqrt{n_k} |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (5.411)$$

an, wobei

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{k-1} n_i, \quad (5.412)$$

ist.

Wir wollen zu einem anderen vollständigen Satz F von verträglichen 1-Teilchen-Observablen übergehen,

$$\hat{F}|f\rangle = f|f\rangle, \quad (5.413)$$

$$\langle f|f'\rangle = \delta(f, f'), \quad (5.414)$$

$$\sum_f |f\rangle\langle f| = \hat{I}. \quad (5.415)$$

Dann gilt³³

$$\begin{aligned} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle &= \sum_{f_1, f_2, \dots, f_n} |f_1, f_2, \dots, f_n\rangle \langle f_1, f_2, \dots, f_n | g_1, g_2, \dots, g_n\rangle \\ &= \sum_{f_1, f_2, \dots, f_n} |f_1, f_2, \dots, f_n\rangle \langle f_1 | g_1\rangle \langle f_2 | g_2\rangle \dots \langle f_n | g_n\rangle \end{aligned} \quad (5.416)$$

und folglich auch

$$|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- = \sum_{f_1, f_2, \dots, f_n} |f_1, f_2, \dots, f_n\rangle_- \langle f_1 | g_1\rangle_- \langle f_2 | g_2\rangle_- \dots \langle f_n | g_n\rangle_-. \quad (5.417)$$

³³ $\langle f_\alpha | g_\alpha\rangle \equiv \langle f_\alpha | g_\alpha\rangle^{(\alpha)}$.

Wir betrachten ein Glied in der Definitionsgleichung (5.386) für \hat{c}_g ,

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g, g_1, g_2, \dots, g_n| \\
&= \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} \sum_{f_1, f_2, \dots, f_n} \sum_{f, f_1, \dots, f_n} |f_1, f_2, \dots, f_n\rangle - \\
&\quad \times \langle f_1|g_1\rangle \langle f_2|g_2\rangle \dots \langle f_n|g_n\rangle \dots \\
&\quad \times -\langle f, f'_1, \dots, f'_n|g\rangle \langle g|f\rangle \langle g_1|f'_1\rangle \dots \langle g_n|f'_n\rangle \\
&= \sum_f \left[\frac{1}{n!} \sum_{f_1, f_2, \dots, f_n} |f_1, f_2, \dots, f_n\rangle - \langle f_1, f_2, \dots, f_n| \right] \langle g|f\rangle,
\end{aligned} \tag{5.418}$$

und sehen, daß folgender Zusammenhang zwischen den Vernichtungsoperatoren \hat{c}_g und \hat{c}_f besteht:

$$\boxed{\hat{c}_g = \sum_f \hat{c}_f \langle g|f\rangle} \tag{5.419}$$

Es sei \hat{A} ein gewisser Observablenoperator des Vielteilchensystems. Offensichtlich gilt für \hat{A} im Raum der antisymmetrischen Zustände

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \hat{I}_- \hat{A} \hat{I}_- \\
&= \left(|0\rangle\langle 0| + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g_1, g_2, \dots, g_n| \dots \right) \hat{A} \\
&\quad \times \left(|0\rangle\langle 0| + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g_1, g_2, \dots, g_n| \dots \right),
\end{aligned} \tag{5.420}$$

so daß insbesondere \hat{A} mit $\hat{P}_- \hat{A} \hat{P}_-$ identisch ist,

$$\hat{P}_- \hat{A} \hat{P}_- = \hat{A}. \tag{5.421}$$

Ist speziell \hat{A} diagonal bezüglich der Teilchenzahlen,

$$-\langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{A} | g'_1, g'_2, \dots, g'_{n'} \rangle_- = 0 \quad \text{für } n \neq n', \quad (5.422)$$

so folgt aus (5.420)

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_n \frac{1}{n!} \frac{1}{n!} \prod_{g_1, g_2, \dots, g_n} \prod_{g'_1, g'_2, \dots, g'_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_- \\ &\quad \times -\langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{A} | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle_- - \langle g'_1, g'_2, \dots, g'_n |, \end{aligned} \quad (5.423)$$

wobei offenbar

$$\begin{aligned} &\frac{1}{n!} -\langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{A} | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle_- \\ &= \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{P}_- \hat{A} \hat{P}_- | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \\ &= \langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{A} | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \end{aligned} \quad (5.424)$$

ist.

Betrachten wir den einfachsten Fall, daß \hat{A} sich additiv aus 1-Teilchen-Operatoren zusammensetzt,³⁴

$$\hat{A} = \sum_n \hat{A}_n, \quad \hat{A}_n = \sum_{\alpha=1}^n \hat{a}_\alpha. \quad (5.425)$$

Wir finden

$$\begin{aligned} &\langle g_1, g_2, \dots, g_n | \hat{A}_n | g'_1, g'_2, \dots, g'_n \rangle \\ &= \langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle \delta(g_2, g'_2) \dots \delta(g_n, g'_n) + \dots \\ &\quad \dots + \delta(g_1, g'_1) \dots \delta(g_{n-1}, g'_{n-1}) \langle g_n | \hat{a}_n | g'_n \rangle, \end{aligned} \quad (5.426)$$

³⁴Zur besseren Unterscheidung von Vielteilchen- und Einteilchengrößen wollen wir hier und im folgenden letztere durch kleine Buchstaben kennzeichnen.

und somit geht (5.423) in

$$\begin{aligned} \hat{A} = \sum_n \left\{ \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_n} \sum_{g'_1, g'_2, \dots, g'_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \right. \\ \times [\langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle \delta(g_2, g'_2) \dots \delta(g_n, g'_n) + \dots \\ \left. \dots + \delta(g_1, g'_1) \dots \delta(g_{n-1}, g'_{n-1}) \langle g_n | \hat{a}_n | g'_n \rangle] - \langle g'_1, g'_2, \dots, g'_n | \right\} \quad (5.427) \end{aligned}$$

über. Wir formen (5.427) etwas um,

$$\begin{aligned} \hat{A} = \sum_n \left\{ \frac{1}{n!} \sum_{g_1, g'_1} \sum_{g_2, g_3, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle - \langle g'_1, g_2, \dots, g_n | \right. \\ \left. + \dots + \frac{1}{n!} \sum_{g_n, g'_n} \sum_{g_1, g_2, \dots, g_{n-1}} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g_n | \hat{a}_n | g'_n \rangle - \langle g_1, g_2, \dots, g'_n | \right. \\ \left. = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{g_1, g'_1} \sum_{g_2, g_3, \dots, g_n} |g_1, g_2, \dots, g_n\rangle - \langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle - \langle g'_1, g_2, \dots, g_n | \right\}, \quad (5.428) \end{aligned}$$

und sehen, daß mit (5.389)

$$\hat{A} = \sum_n \left\{ \frac{1}{(n-1)!} \sum_{g_1, g'_1} \sum_{g_2, g_3, \dots, g_n} \hat{c}_{g_1}^\dagger |g_2, g_3, \dots, g_n\rangle - \langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle - \langle g_2, g_3, \dots, g_n | \hat{c}_{g'_1} \right\} \quad (5.429)$$

gilt. Unter Berücksichtigung der Vollständigkeitsrelation (5.384) erhalten wir also das folgende Ergebnis:

$$\hat{A} = \sum_{g_1, g'_1} \hat{c}_{g_1}^\dagger \langle g_1 | \hat{a}_1 | g'_1 \rangle \hat{c}_{g'_1} \quad (5.430)$$

Im Falle eines Observablenoperators, der sich additiv aus 2-Teilchen-Operatoren zusammensetzt,

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2}, \quad (5.431)$$

kann analog verfahren werden. Das Ergebnis lautet:

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{g_1, g'_1} \sum_{g_2, g'_2} \hat{c}_{g_1}^\dagger \hat{c}_{g_2}^\dagger \langle g_1, g_2 | \hat{a}_{12} | g'_1, g'_2 \rangle \hat{c}_{g'_2} \hat{c}_{g'_1} \quad (5.432)$$

Mit (5.430) und (5.432) kann insbesondere der Hamilton-Operator eines Zweierwechselwirkungen unterliegenden Vielteilchensystems durch Erzeugungs- und -vernichtungsoperatoren ausgedrückt und somit in einer der Behandlung von Vielteilchenproblemen adäquaten Form angegeben werden. Im weiteren können dann die bekannten quantenmechanischen Untersuchungen durchgeführt werden, wie die Lösung von Eigenwertproblemen, die Behandlung von stationären und instationären Problemen, wobei in den verschiedenen Bildern gearbeitet werden kann.

Betrachten wir beispielsweise die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für die Erzeugungs- und -vernichtungsoperatoren im Heisenberg-Bild,

$$\frac{d\hat{c}_g}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{c}_g, \hat{H}], \quad (5.433)$$

im Falle eines Systems identischer Fermionen, dessen Hamilton-Operator sich additiv aus 1-Teilchen-Operatoren zusammensetzt,

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{h}_{\alpha}. \quad (5.434)$$

Gemäß (5.430) lautet er durch Erzeugungs- und -vernichtungsoperatoren ausgedrückt

$$\hat{H} = \sum_{g, g'} \hat{c}_g^\dagger \langle g | \hat{h} | g' \rangle \hat{c}_{g'}. \quad (5.435)$$

Damit folgt aus (5.433) unter Berücksichtigung der Vertauschungsregeln (5.394) und (5.403)

$$\begin{aligned}
 \frac{d\hat{c}_g}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{g',g''} \langle g'|\hat{h}|g''\rangle [\hat{c}_g, \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_{g''}] \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{g',g''} \langle g'|\hat{h}|g''\rangle [\hat{c}_g \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_{g''} - \hat{c}_{g'}^\dagger \hat{c}_{g''} \hat{c}_g] \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{g',g''} \langle g'|\hat{h}|g''\rangle [\delta(g, g') \hat{c}_{g''} - \hat{c}_{g'}^\dagger \underbrace{(\hat{c}_g \hat{c}_{g''} + \hat{c}_{g''} \hat{c}_g)}_0], \quad (5.436)
 \end{aligned}$$

d.h., die Operatoren \hat{c}_g genügen im Heisenberg-Bild der folgenden Bewegungsgleichung:

$$\boxed{\frac{d\hat{c}_g}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{g'} \langle g|\hat{h}|g'\rangle \hat{c}_{g'}} \quad (5.437)$$

Für Teilchen mit innerem Drehimpuls stellen die Operatoren \hat{r} , \hat{S}_z bekanntlich einen vollständigen Satz verträglicher Observablenoperatoren eines Teilchens dar, so daß wir speziell für Fermionen mit $s = 1/2$ (wie etwa Elektronen)

$$|g\rangle = |\mathbf{r}, \nu\rangle \quad (\nu = 1, 2) \quad (5.438)$$

setzen (siehe Abschnitt 5.1.2) und dementsprechend

$$\hat{c}_g = \hat{c}_\nu(\mathbf{r}) \equiv \hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}) \quad (5.439)$$

schreiben können. In dieser Darstellung nehmen die Matrixelemente eines 1-Teilchen-Hamilton-Operators vom Typ

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \quad (5.440)$$

bekanntlich die Gestalt

$$\langle g|\hat{h}|g'\rangle = \delta_{\nu\nu'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_r + V(\mathbf{r}) \right] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.441)$$

an. Dementsprechend geht der Hamilton-Operator (5.435) in

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \int d^3r \hat{\psi}_{\nu}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (5.442)$$

über, wobei gemäß (5.394) und (5.403) für die **Feldoperatoren** $\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r})$ die Antikommutatorbeziehungen

$$[\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\nu'}(\mathbf{r}')]_{+} = [\hat{\psi}_{\nu}^{\dagger}(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\nu'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = 0 \quad (5.443)$$

$$[\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{\nu'}^{\dagger}(\mathbf{r}')]_{+} = \delta_{\nu\nu'}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (5.444)$$

gelten. Im Heisenberg-Bild genügen sie gemäß (5.437) der (nunmehr operatorwertigen) Schrödinger-Gleichung:³⁵

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}, t) \quad (5.445)$$

Schreiben wir den Hamilton-Operator (5.442) in der Form

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \int d^3r \hat{\mathcal{H}}_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (5.446)$$

³⁵Wird die 1-Teilchen-Schrödinger-Gleichung als klassische Feldgleichung für das Schrödinger-Feld $\psi(\mathbf{r}, t)$ aufgefaßt, so kann der Übergang zu dem Feldoperator $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$ und der operatorwertigen Schrödinger-Gleichung (5.445) als Quantisierung des Schrödinger-Feldes aufgefaßt werden. Deswegen wird in diesem Zusammenhang auch von zweiter Quantisierung gesprochen.

so bedeutet

$$\hat{\mathcal{H}}_\nu(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_\nu^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}_\nu(\mathbf{r}) \quad (5.447)$$

offensichtlich den Operator der Hamilton-Dichte (Energiedichte) für die Teilchen mit Spinprojektion ν , und entsprechend stellt $\hat{\psi}_\nu^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_\nu(\mathbf{r})$ den Operator der Anzahldichte dieser Teilchen dar.

Sind die Zustände $|g\rangle$ insbesondere Eigenzustände des 1-Teilchen-Hamilton-Operators \hat{h} ,

$$\hat{h}|g\rangle = \epsilon_g|g\rangle \quad (5.448)$$

(ϵ_g - Einzelteilchenenergien), so ist

$$\langle g|\hat{h}|g'\rangle = \epsilon_g \delta(g, g'). \quad (5.449)$$

In diesem Fall nimmt der Hamilton-Operator (5.435) die einfache Form

$$\hat{H} = \sum_g \hat{c}_g^\dagger \hat{c}_g \epsilon_g = \sum_g \hat{n}_g \epsilon_g \quad (5.450)$$

an, so daß im Heisenberg-Bild gemäß (5.437) einfach

$$\dot{\hat{c}}_g = -i\omega_g \hat{c}_g \quad \rightsquigarrow \quad \hat{c}_g(t) = \hat{c}_g(t') e^{-i\omega_g(t-t')} \quad (5.451)$$

($\omega_g = \epsilon_g/\hbar$) gilt. Da die Anzahloperatoren (bzw. Anzahldichteoperatoren) mit dem Hamilton-Operator vertauschen, besitzen sie ein gemeinsames Eigenvektorsystem. Ist speziell g diskret, so haben wir [$g \rightarrow k$; siehe (5.407) – (5.412)]

$$\hat{H} = \sum_k \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \epsilon_k = \sum_k \hat{n}_k \epsilon_k \quad (5.452)$$

und können unter Verwendung der Zustände $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ einfach

$$\hat{H}|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = E_{\{n_k\}}|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \quad (5.453)$$

schreiben, wobei

$$E_{\{n_k\}} = \sum_k n_k \epsilon_k \quad (5.454)$$

gilt. Erwartungsgemäß ist die Anzahl der Teilchen (hier 0 oder 1) in jedem 1-Teilchen-Zustand mit der entsprechenden Energie dieses Zustands zu multiplizieren und über alle 1-Teilchen-Zustände zu summieren.

Im einfachsten Fall freier Teilchen mit Spin 1/2 kann

$$|g\rangle = |\mathbf{p}, \nu\rangle \quad (\nu = 1, 2) \quad (5.455)$$

mit \mathbf{p} als dem Teilchenimpuls gewählt werden. Der Vielteilchen-Hamilton-Operator lautet dann

$$\hat{H} = \sum_{\nu} \int d^3p \hat{n}_{\nu}(\mathbf{p}) \epsilon(\mathbf{p}) \quad (5.456)$$

wobei

$$\hat{n}_{\nu}(\mathbf{p}) = \hat{c}_{\nu}^{\dagger}(\mathbf{p}) \hat{c}_{\nu}(\mathbf{p}), \quad (5.457)$$

$$[\hat{c}_{\nu}(\mathbf{p}), \hat{c}_{\nu'}^{\dagger}(\mathbf{p}')] = \delta_{\nu\nu'} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \quad (5.458)$$

gilt und die 1-Teilchen-Energie die kinetische

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (5.459)$$

ist. Gemäß (5.419) ist der Zusammenhang zwischen $\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r})$ und $\hat{c}_{\nu}(\mathbf{p})$ durch

$$\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \int d^3p \hat{c}_{\nu}(\mathbf{p}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \quad (5.460)$$

gegeben, d.h.:

$$\hat{\psi}_{\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sum_{\nu} \int d^3p \hat{c}_{\nu}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad (5.461)$$

5.4.4.2 Bosonen

Die Überlegungen im Falle von Bosonen können in enger Analogie zu denen für Fermionen durchgeführt werden, wobei den Rechnungen nunmehr die symmetrischen Vektoren $|g_1, g_2, \dots, g_n\rangle_+$ und $|\psi\rangle_+$ zugrunde zu legen sind. Die Tatsache, daß im Falle von Bosonen die 1-Teilchen-Zustände mehrfach besetzt sein können, hat zur Folge, daß die Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren \hat{c}_g und \hat{c}_g^\dagger den (Kommutator-)Vertauschungsregeln

$$[\hat{c}_g, \hat{c}_{g'}^\dagger] = \delta(g, g') \quad (5.462)$$

$$[\hat{c}_g^\dagger, \hat{c}_{g'}^\dagger] = 0 = [\hat{c}_g, \hat{c}_{g'}] \quad (5.463)$$

genügen. Insbesondere lassen sich wieder Feldoperatoren einführen und (im Heisenberg-Bild) entsprechende Feldgleichungen formulieren.

Für diskrete 1-Teilchen-Zustände wird aus (5.462)

$$[\hat{c}_k, \hat{c}_{k'}^\dagger] = \delta_{k, k'} \quad (5.464)$$

In diesem Fall stellen die

$$\hat{n}_k = \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \quad (5.465)$$

Anzahloperatoren dar, und analog zu (5.409) gilt:

$$\hat{n}_k |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\rangle = n_k |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (5.466)$$

Im Gegensatz zu (5.409) sind die Werte der n_k nicht mehr auf 0 und 1 beschränkt, sondern können beliebige (nichtnegative) ganze Zahlen sein. Die Vektoren $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ können als Basisvektoren des Raums der symmetrischen Zustände angesehen werden. Die zu (5.410) und

(5.411) analogen Gleichungen lauten:³⁶

$$\hat{c}_k^\dagger |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (5.467)$$

$$\hat{c}_k |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |n_1, n_2, n_3, \dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (5.468)$$

³⁶Diese Gleichungen entsprechen (wegen des gleichen Typs von Vertauschungsregeln) den Gleichungen (4.405) und (4.408) für harmonische Oszillatoren.