Quantenmechanik

Prof.Dr.Heinz Georg Schuster
Jens Christian Claussen

Institut für Theoretische Physik und Sternwarte
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

29. Oktober 1998
— Version 0.6 —
Letzte Änderungen : 2. November 1998

Vorwort des Scriptautors

Im Angesicht von GIBBONS' durchaus niederschmetternder Erkenntnis

> "Die Kraft der Lehre ist selten von großer Wirksamkeit, außer unter jenen glücklichen Umständen, wo sie beinahe überflüssig ist."

scheint es doch unmöglich, einen Lehrtext zu entwerfen, der allen Studenten gleichermaßen gerecht wird.

Trotzdem muß das Unterfangen nicht a priori zum Scheitern verurteilt sein, denn ein Vorlesungsscript wird zweifellos vom fortgeschritteneren Studenten anders benutzt werden als vom weniger fortgeschrittenen Studenten oder von Nebenfächlern.

In diesem Sinne habe ich riskiert, lieber ausführlicher und doppelt zu erklären und die Aussagen der wesentlichen Gleichungen zusätzlich in Worte zu kleiden. Ein Script kann, soll und darf ein gutes Lehrbuch nicht ersetzen, soll aber zumindestens eine einheitliche Grundlage anbieten.

Da der Quelltext in LaTeX vorliegt und sich daher jederzeit Neuauflagen ohne zusätzliches Tipp- und Setzfehlerrisiko durchführen lassen, hoffe ich, daß genug Rückkopplung entsteht, damit sich dieses Script in einem dynamischen Prozeß weiterentwickeln kann. Das geschieht jedoch nicht dadurch, daß Unmutsäußerungen in einem Weitwurf dieses Scripts in die Altpapieröffnung des nächsten Recyclingcontainers resultieren (das ist dann die Dämpfung ...), sondern daß alle Hinweise auf Fehler aller Art, mögliche Verbesserungen und (vor allem) auf unverständliche Stellen auch tatsächlich weitergegeben werden. Da Gleichungsnumerierung und Layout sich ständig ändern können, bitte ich bei allen Korrekturhinweisen um Angabe der Versionsnummer.

Auch wenn in jeder Seite des Scripts letztlich viele Stunden Arbeit stecken, so haben mir viele Abschnitte beim Schreiben sehr viel Freude gemacht. Und so hoffe ich , daß es vielen Studenten beim Einstieg in diese wichtige Grundlage unserer heutigen Physik nützlich sein wird.

Aus dem Vorwort zu Version 0.5

In dieser Version sind jetzt alle Vorlesungsstunden, die in der Vorlesung im WS 1988/89 gelesen wurden, eingearbeitet. Einige Kapitel sind völlig neu bearbeitet oder auch mit Ergänzungen versehen worden, in einigen Fällen, um die Kompatibilität mit üblicheren Schreibweisen zu erhöhen. Im Falle der PAULI-Gleichung und der DIRAC-Gleichung wurden alle Gleichungen mit elektromagnetischen Feldgrößen ins SI-Einheitensystem übersetzt. In der Elementarteilchentheorie rechnet man ohnehin heute in einem Einheitensystem, wo c und $\hbar$ den Wert 1 annehmen. Alle anderen Gleichungen sind sowohl in SI- wie auch in cgs-Einheiten gültig.

Vorwort zu Version 0.6

Kapitel 1 hat einige Ergänzungen bekommen, die früher mal als Einschub auftauchten und jetzt an den Anfang gestellt sind. Außerdem sind eine Vielzahl kleinerer Fehler beseitigt worden, wobei der Unterwasserteil des Eisbergs sicher beachtlich ist.
Gegen Ende des Semesters könnte, wenn hinreichend viele Hinweise eingegangen sind, nochmal eine überarbeitete Fassung entstehen. Dabei bin ich aber auf viel Mitdenken und kritisches Lesen angewiesen!
Jens Christian Claussen (geb. Gruel)

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis **5**

1 Die Anfänge der Quantenmechanik **6**
1.1 Das Versagen der klassischen Mechanik 6
1.2 Geschichte der Quantenmechanik 7
1.3 DieUnschärferelation: Teilchenbild und Wellenbild des Elektrons 8

2 Die Schrödinger - Gleichung **11**
2.1 Die Geometrische Optik als Grenzfall 11
2.2 Identifikation korrespondierender Größen 13
2.3 Aufstellen einer Materiewellen-Gleichung 14
2.4 Verallgemeinerung der Wellengleichung 14
2.5 Die Klassische Mechanik als Grenzfall 15

3 Erwartungswerte und Hermitesche Operatoren **18**
3.1 Interpretation von $\Psi(x)$ 18
3.2 Erwartungswerte von Ort und Impuls 19
3.3 Das Theorem von Ehrenfest 20
3.4 Hermitesche Operatoren 20
3.5 Eigenschaften Hermitescher Operatoren 22
3.6 Vollständige Orthonormalsysteme 23

4 Die Unschärferelation **27**
4.1 Quantenmechanik im Impulsraum 27
4.2 Das Unschärfeprodukt für ein Gauß'sches Wellenpaket 28
4.3 Das Unschärfeprodukt allgemein 31

5 Der Harmonische Oszillator **33**
5.1 Direkte Lösung 34
5.2 Lösung mittels Operatorenalgebra 36

6 Der Matrixkalkül der Quantenmechanik **40**
6.1 Darstellung von Operatoren durch Matrizen 40
6.2 Unitäre Räume und Hilberträume 43
6.3 Darstellungstheorie nach Dirac 44
6.4 Schrödinger- und Heisenbergbild 49

7 Das Wasserstoffatom **52**
7.1 Eigenwerte des Drehimpulses . . . 54
7.2 Die Drehimpulsmatrizen . . . 59
7.2.1 Matrixelemente der Drehimpulsmatrizen . . . 59
7.2.2 Die Drehimpulsmatrizen für $l = \frac{1}{2}$ . . . 60
7.3 Eigenfunktionen des Drehimpulses . . . 62
7.3.1 Die Drehimpulsoperatoren in Kugelkoordinaten . . . 62
7.3.2 Separation der Eigenfunktionen . . . 63
7.4 Lösung der Radialgleichung . . . 66

8 Störungsrechnung **71**
8.1 Zeitunabhängige Störungsrechnung . . . 71
8.2 Der "normale" Zeeman-Effekt . . . 73
8.3 Die Pauli-Gleichung . . . 77
8.4 Zeitabhängige Störungsrechnung nach Dirac . . . 82
8.5 Streuprobleme . . . 87
8.5.1 Streuung am Potential . . . 87
8.5.2 Differentieller Streuquerschnitt . . . 87
8.5.3 Streuung am Coulombpotential . . . 88
8.6 Periodische Störungen . . . 89
8.6.1 Fermi's Erste Goldene Regel . . . 89
8.6.2 Fermi's Zweite Goldene Regel . . . 90
8.6.3 Absorption und Emission . . . 90

9 Das Pauli-Prinzip **92**
9.1 Quantenmechanik von Zweiteilchensystemen . . . 92
9.2 Quantenmechanik von Mehrteilchensystemen . . . 94
9.2.1 Das Pauli-Prinzip . . . 95
9.2.2 Beispiel: Freie Fermionen und Bosonen . . . 95
9.3 Spinzustände . . . 97
9.4 Der Einfluß von Symmetrie und Antisymmetrie . . . 98

10 Die Dirac-Gleichung **100**
10.1 Die Aufstellung der Dirac-Gleichung . . . 100
10.2 Ableitung der Pauli-Gleichung aus der Dirac-Gleichung . . . 102
10.3 Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen . . . 104
10.4 Eine kovariante Schreibweise der Dirac-Gleichung . . . 105

Literaturverzeichnis

1. Richard Becker. *Theorie der Elektrizität - Zweiter Band.* B.G Teubner, Stuttgart, 1959. Unter diesem Titel verbirgt sich ein klassisches Lehrbuch der Quantenmechanik.

2. D.I. Blochinzew. *Grundlagen der Quantenmechanik.* Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1988.

3. Richard P. Feynman, Robert B.Leighton, Matthew Sands. *The Feynman Lectures on Physics. Vol.III, Quantum Mechanics* . Addison-Wesley, Reading Massachusetts, 1965.

4. Gerald Grawert. *Quantenmechnik.* AULA-Verlag, Wiesbaden, 1989.

5. Siegfried Großmann. *Funktionalanalysis im Hinblick auf Anwendungen in der Physik.* AULA-Verlag, Wiesbaden, 1988. Das Buch führt in ausgesprochen gut lesbarer Form in die Funktionalanalysis ein und stellt den Bezug zur Anwendung in der Quantentheorie her.

6. Hermann Haken, Hans Christoph Wolf . *Atom- und Quantenphysik.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. Behandelt experimentelle und theoretische Atomphysik.

7. Lew Dawidowitsch Landau, E.M.Lifschitz . *Lehrbuch der Theoretischen Physik Band III (Quantenmechanik).* Akademie-Verlag, Berlin, 1979. Ein zeitloser Klassiker.

8. Albert Messiah. *Quantenmechanik.* de Gruyter, Berlin, New York, 1976. Eine leichtverständlich geschriebene Einführung in zwei Bänden.

9. Werner R. Theis. *Grundzüge der Quantenmechanik.* Teubner, Stuttgart, 1985. Eine knappe, prägnante Darstellung mit einer Einführung in die Feldtheorie.

10. Wolfgang Nolting: Grundkurs Theoretische Physik Band 5, Teil 1 und 2, Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen 1992.

11. Torsten Fließbach. *Quantenmechanik*, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg 1995.

Mathematische und physikalische Stichwortsammlung

Mathematische Stichwörter, die bekannt sein sollten: Orthonormierte Basis, Vollständigkeitsrelation, Sesquilinearform, unitärer Raum, Banachraum, Hilbertraum, Dualraum (Raum der linearen Abbildungen vom Vektorraum in den Körper), δ–Distribution, Diagonalisierbarkeit, normale, unitäre und herlitesche Matrizen, Satz von Cayley–Hamilton, Vektoranalysis.

Physikalische Stichwörter, die bekannt sein sollten: Hamiltonfunktion, Hamliton-Jacobi-Gleichung, Poissonklammern, Eikonalgleichung.

Kapitel 1

Die Anfänge der Quantenmechanik – Teilchenbild und Wellenbild des Elektrons

1.1 Das Versagen der klassischen Mechanik

Systeme, die mit der klassischen Mechanik nicht verstanden werden können, aber durch die Quantenmechanik erklärt werden:

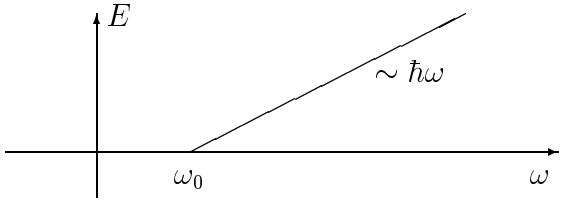
Problem	**Quantenmechanische Lösung**
1. Lichtelektrischer Effekt $E_{\text{kin}} \not\sim$Lichtintensität	Lichtquanten $E = h\nu$
2. Davisson-Germer-Experiment (Beugung von Elektronen an Kristall)	Elektronenwellen $\lambda = h/p$ (de Broglie)
3. Problem: Widerspruch mit Teilchenbild	Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta p\, \Delta x \geq \frac{1}{2}\hbar$.
4. Atombau: (a) Stabilität – wieso fallen Elektronen nicht in den Kern? (b) Lichtemission: Wieso scharfe Linien? (c) Periodensystem der Elemente	Löse Schrödingergleichung für Elektron im Zentralpotential
5. Stern-Gerlach-Experiment: Wieso spaltet der Elektronenstrahl im Magnetfeld auf?	Elektronen-Spin (Elektron hat quantisisertes magnetisches Moment)
6. Verhalten fester Stoffe: (a) chemische Bindung: Wie kommt sie zustande? (b) Wann ist ein Stoff Metall, Isolator oder Halbleiter? (c) Ferromagnetismus	Lösung der Schrödingergleichung für viele Teilchen
7. Planck'sche Strahlungsformel, Verhalten der spezifischen Wärme fester Körper, Laser, Maser	Lösung der Schrödingergleichung für viele harmonische Oszillatoren

1.2 Geschichte der Quantenmechanik

1900 PLANCK'sche Strahlungsformel
Die klassische Theorie, welche eine Energiedichte (Energie im Intervall zwischen ω und $\omega + \mathrm{d}\omega$) proportional dem Quadrat der Frequenz ergibt, $\rho(\omega, T) \sim \omega^2 T$, führt auf eine unendliche Gesamtenergie $\int_0^\infty \mathrm{d}\omega\ \rho(\omega, T) = \infty$ (Ultraviolettkatastrophe). PLANCK postulierte harmonische Oszillatoren mit quantisierter Energie $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, $h = 2\pi\hbar = 6.6 \cdot 10^{-34}$Js. (Die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ findet sich noch nicht bei Planck.) Die resultierende Strahlungsformel besaß endliche Gesamtenergie und erklärte das Experiment:

$$\rho(\omega, t) \sim \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

1905 EINSTEINs Deutung des Photoeffektes: Einführung von Lichtquanten der Energie $\hbar\omega$.



1912 Das Atommodell von RUTHERFORD (ein leichtes Elektron kreist um einen schweren, im Vergleich zum Bahnradius kleinen Kern) gab Rätsel auf: Das Elektron müßte auf seiner Keplerbahn ständig Energie abstrahlen und in den Kern stürzen!
Warum aber beobachtet man Linienspektren (Balmer-Serie)?

1913 BOHR'sches Atommodell: Im Widerspruch zur Klassischen Physik postulierte BOHR die Existenz stabiler Bahnen des Elektrons im Wasserstoffatom. Es sollten genau die Bahnen stabil sein, in denen der Bahndrehimpuls ganzzahlige Vielfache von $\hbar$ annimmt. Eine anschauliche Motivation könnte man etwa in stehenden Wellen auf einer Kreisbahn finden. Dieses Modell ist ein Vorläufer der SOMMERFELDSCHEN'schen Quantisierungsbedingung
$\oint p dq = E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. (Die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}\hbar\omega$ wurde von SOMMERFELDSCHEN allerdings noch nicht angegeben.)

1923 DE BROGLIE Beziehung $\lambda = h/|\vec{p}|$ ordnet einer Wellenlänge einen Impuls zu und umgekehrt.

1925 Die HEISENBERG'sche Unschärferelation $\Delta p\ \Delta x \geq \frac{1}{2}\hbar$.

1926 SCHRÖDINGER stellt eine (nichtrelativistische) Wellengleichung für das Elektron auf und begründet damit die "Wellenmechanik" oder "Quantenmechanik".

1928 BORN führt eine statistische Deutung der Wellenfunktion ein.

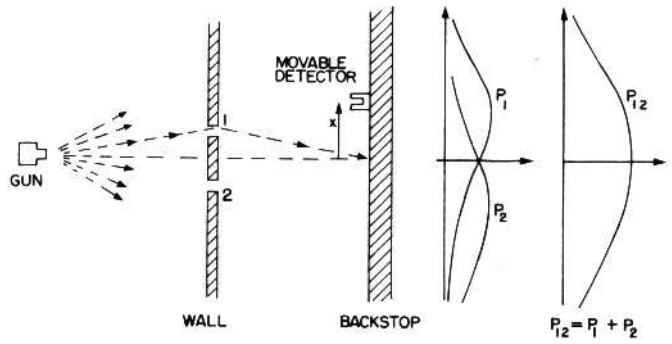
Mit der Schrödingergleichung (und der Heisenbergschen Matrizenmechanik) und der statistische Deutung der Wellenfunktion ist die Quantenmechanik "erfunden". Es gibt also wieder eine Vorschrift, nach der Meßergebnisse vorhergesagt werden können, auch wenn die Vorhersagen nur noch statistische Aussagen sind. (Erstaunlicherweise ist es dazu im allgemeinen nicht notwendig, zu verstehen, wie der Meßprozeß selbst physikalisch abläuft.)
Die Vorlesung geht daher nicht historisch vor, sondern baut auf der Schrödingergleichung als der zentralen Gleichung der Quantenmechanik auf.

1.3 Die HEISENBERG'sche Unschärferelation: Teilchenbild und Wellenbild des Elektrons

Die grundlegende Frage der Quantenmechanik ist: Wie verhält sich Materie auf atomarer Skala? Newton hatte die Auffassung, daß Licht aus Teilchen besteht (Goethes Auffassung des Sehprozesses war sogar, daß das Licht vom Auge ausgeht). Später fand man, daß sich Licht wie Wellen verhält. Im 20. Jahrhundert entdeckte man wieder Teilcheneigenschaften des Lichts. Elektronen hingegen wurden, wie Protonen und Neutronen auch, als Teilchen angesehen, aber dann entdeckte man, daß sich Elektronen auch wie Wellen verhalten können. Was also "ist" ein Elektron? Offenbar *weder* Teilchen *noch* Welle! Es scheint also nicht möglich, Elektronen (und Licht) mit jenen Begriffen allein zu beschreiben, die wir aus der makroskopischen Anschauung gewonnen haben. Eine neue Theorie ist daher nötig, die Quantenmechanik. Da aber Elektronen, Protonen, Neutronen und Licht (Photonen) gleichartiges Verhalten zeigen können, erwarten wir, sie mit der gleichen Theorie beschreiben zu können.

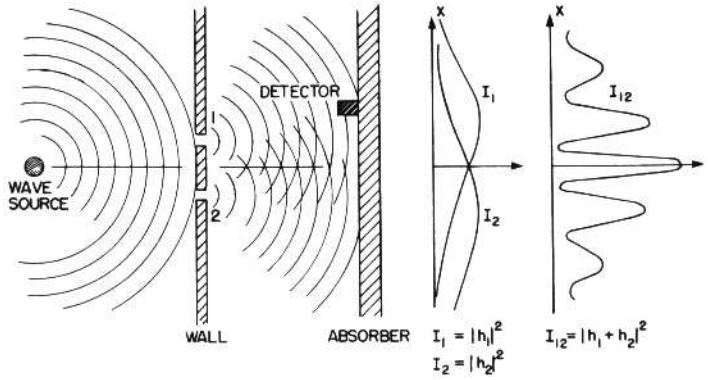
Zwei mechanische Experimente

Bevor wir Quantenexperimente durchführen, wollen wir uns zwei mechanische makroskopische Experimente ansehen. Als erstes betrachten wir eine Art Tontaubenschießen mit Doppelspalt,[1] und je nachdem, ob Spalt 1 oder 2 oder beide geöffnet sind, können wir auf der Rückseite der Wand die Verteilungen P_1, P_2 und P_{12} messen. Wir finden heraus, daß $P_{12} = P_1 + P_2$. Das ist das Verhalten, was wir von "Teilchen" erwarten, und was historisch auch für atomare Teilchen vermutet wurde.



[1] Der Betreiber des Jahrmarktstandes habe für ein hinreichend schlecht schießendes Gewehr mit breiter Streuung gesorgt.

Das zweite Experiment machen wir mit Wasserwellen. Wieder messen wir für einzeln geöffnete Spalte und für den Fall, daß beide Spalte geöffnet sind. Statt Statistik über Einzelereignisse zu machen, können wir als Intensitäten das Quadrat der Wellenhöhe messen: $I_1 = |h_1|^2$ und $I_2 = |h_2|^2$.

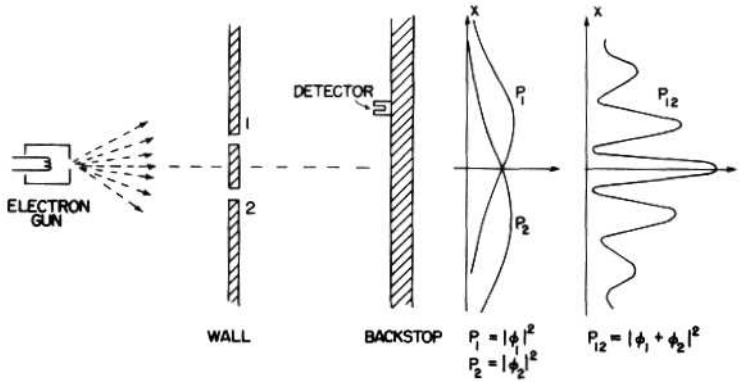


Wenn wir beide Spalte öffnen, messen wir ein Interferenzmuster, und die Intensität ist nicht mehr die Summe der Einzelintensitäten: $I_{12} \neq I_1 + I_2$. Wir können aber das Experiment trotzdem quantitativ beschreiben: Bei kleinen Wellenhöhen können wir näherungsweise annehmen, daß sich die Wellenhöhen linear überlagern, $h_{12} = h_1 + h_2$. Dann gilt (δ sei die Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen)

$$I_{12} = |h_{12}|^2 = |h_1 + h_2|^2 = |h_1|^2 + |h_2|^2 + 2|h_1||h_2| \cos\delta = I_1 + I_2 + \underbrace{2\sqrt{I_1 I_2}\cos\delta}_{\text{Interferenzterm}}$$

Wir haben durch Einführung einer Wellenhöhe – die in diesem mechanischen Fall auch meßbar ist – eine quantitative Beschreibung des Experiments gefunden, die den Interferenzterm erklärt.

Ein Experiment mit Elektronen



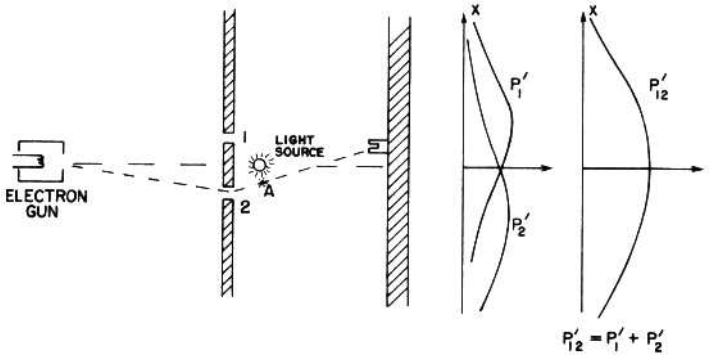
Wenn wir das Doppelspaltexperimet mit Elektronen durchführen, so finden wir – wie bei den Wasserwellen – ein Interferenzmuster, und es gilt wieder $P_{12} \neq P_1 + P_2$. Also verhalten sich Elektronen (nicht immer) wie Teilchen – sie können sich wie Wellen verhalten.
Um das Modell quantitativ zu beschreiben, können wir wie bei den Wasserwellen eine Art Wellenhöhe einführen, so daß

$$P_1 = |\phi_1|^2, \qquad P_2 = |\phi_2|^2, \qquad P_{12} = |\phi_{12}|^2 = |\phi_1 + \phi_2|^2.$$

Dabei darf ϕ jeweils auch komplex sein. Damit haben wir eine Größe eingeführt, um das Experiment beschreiben zu können. Was ϕ physikalisch bedeutet, und ob es meßbar ist, ist noch offen. In diesem Fall wissen wir nicht, durch welchen Spalt das Elektron gekommen ist. Was passiert aber, wenn wir die Elektronen beobachten?

Das Elektron wird beobachtet

Wir wollen das Elektron mit Licht beobachten, da Licht an Elektronen gestreut wird. Also bringen wir hinter dem Doppelspalt eine Lichtquelle an:



Das Ergebnis des Experimentes ist überraschend und zeigt eine grundlegende Eigenschaft quantenmechenischen Verhaltens: Sobald wir mit unserem Mikroskop "sehen", ob das Elektron durch Spalt 1 oder 2 gegangen ist, verschwindet die Interferenzfigur! Quantitativ erhalten wir $P'_{12} = P'_1 + P'_2$, also genau dasselbe Verhalten wie bei makroskopischen Teilchen!
Woran liegt das? Wir haben das Elektron dadurch beobachtet, daß wir es mit Licht in Wechselwirkung gebracht haben, dabei erfährt das Elektron eine Impulsänderung. Diese *Beobachtung* stört das Elektron derart, daß keine Interferenz beobachtet wird.

Die Unschärferelation

Nun wollen wir abschätzen, wie in diesem Experiment sich die Beobachtung quantitativ auswirkt. Dazu betrachten wir
(a) die Wirkungsweise des Mikroskops: Zwei Punkte mit Abstand Δx (hier: Elektron mit Ortsunschärfe Δx) werden als getrennt erkannt, wenn noch die erste Beugungsordnung ins Objektiv gelangt, also $\lambda = \Delta x \sin\alpha$.
(b) Mit der DE BROGLIE-Beziehung ordnen wir dem Licht einen Impuls $p_L = h/\lambda$ zu.
(c) Nach dem Impulssatz soll betragsweise $\Delta p_L = \Delta p_e$ gelten, und der maximale Ablenkwinkel kann $\sin\alpha = \Delta p/p$ sein.
Wenn wir diese drei Beziehungen verwenden, bekommen wir für das Produkt von Orts- und Impulsunsicherheit des Elektrons $\Delta x \Delta p_e = \Delta x \Delta p_L = \frac{\lambda}{\sin\alpha}\frac{h}{\lambda}\sin\alpha = h$. Wir können Ort und Impuls des Elektrons also nicht genau messen, und das Produkt $\Delta x \Delta p$ ist nach unserer Abschätzung von der Größenordnung des PLANCK'schen Wirkungsquantums.

Dies ist die HEISENBERG'sche Unschärferelation: Bei gleichzeitiger Messung von Ort und Impuls eines Teilchens gilt stets ($\hbar := \frac{h}{2\pi}$)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{1.1}$$

Diese Relation wird später exakt als Konsequenz der Wellenmechanik abgeleitet, und tatsächlich ist es eine Konsequenz der Welleneigenschaft allein: Bei jedem Wellenpaket endlicher Länge sind Ort und Wellenlänge nur mit endlicher Genauigkeit meßbar.

Die Unschärferelation *verhindert* also einen direkten Widerspruch zwischen Wellenbild und Teilchenbild. Durch die Messung wird das System gestört, das Teilchen ist nicht ohne Wechselwirkung beobachtbar.

Je nach "Fragestellung durch die Meßapparatur" verhält sich das Elektron also als Welle oder als Teilchen.

Kapitel 2

Die Schrödinger - Gleichung

Die Unmöglichkeit, atomare Phänomene mit den Gesetzen der Klassischen Mechanik zu beschreiben, zeigte sich am deutlichsten im Versuch, das Linienspektrum des Wasserstoffs zu erklären: Auf einer klassischen KEPLER-Bahn würde das Elektron ständig Energie abstrahlen und müßte in den Atomkern stürzen. Dies widerspricht aber den experimentellen Beobachtungen von der Stabilität der Atome. Durch Hinzufügen zweier zusätzlicher Quantenpostulate – die im Widerspruch zur Klassischen Physik standen – versuchte NIELS BOHR, das beobachtete Wasserstoffspektrum (die Balmer-Serie) zu erklären: BOHR forderte die Existenz nicht strahlender stationärer Energiezustände, deren Bahndrehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von $\hbar$ ist ($2\pi\hbar = h$ ist die PLANCK'sche Konstante). Außerdem sollte die Emission und Absorption von Licht nur für solche Frequenzen erlaubt sein, für die $h\nu = \hbar\omega$ der Energiedifferenz zwischen zwei stationären Zuständen entspricht.

Die Stabilität der BOHR'schen Bahnen wurde mit der quasiklassischen Vorstellung einer "stehenden Welle auf einer Kreisbahn" plausibilisiert. Zusammen mit den anderen erfolgreichen Vorstellungen von PLANCK und EINSTEIN der Quantisierung der Hohlraumstrahlung, der elektromagnetischen Strahlung (Deutung des Photoeffektes) sowie der Gitterschwingungen im Festkörper drängte sich also die Vermutung auf, daß auf atomarer Ebene Wellenerscheinungen und Quanteneffekte in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Ein solcher Zusammenhang war in der klassischen Physik nur bei Wellenerscheinungen unter bestimmten Randbedingungen bekannt, wo Eigenschwingungen auftraten, deren mögliche Frequenzen häufig in ganzzahligem Verhältnis zueinander standen. Die Vorstellung, daß Teilchen sich unter bestimmten Bedingungen wie Wellen verhalten könnten, führte DE BROGLIE 1926 ein und ordnete jedem Teilchen des Impulses p eine Wellenlänge $\lambda = h/|\vec{p}|$ zu. Er schrieb:

> *"Es gilt, eine neue Mechanik zu schaffen, die die alte Mechanik ebenso als Grenzfall enthält, sie aber gleichzeitig erweitert, wie dies die Wellenoptik mit der geometrischen Optik tut"*

Genau eine solche Wellenmechanik wurde drei Jahre später von ERWIN SCHRÖDINGER gefunden – ein Jahr, bevor DAVISSON und GERMER durch Beugungsexperimente mit Elektronen die Vermutung der Wellennatur von Elektronen experimentell direkt bestätigten.

2.1 Die Geometrische Optik als Grenzfall der Wellenoptik

Die Phänomene der Wellenoptik werden beschrieben durch Wellengleichungen der Form

$$\left(\triangle - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Phi(\vec{x},t) = 0, \tag{2.1}$$

wobei $n = n(\vec{x})$ den Brechungsindex an jedem Punkt des Ortsraums angibt und $\Phi(\vec{x}, t)$ eine Feldgröße ist, also beispielsweise das elektrische Potential. (Im allgemeinen Fall tritt auf der rechten Seite der Gleichung 2.1 noch eine Inhomogenität auf.)

Lösungen dieser Wellengleichung findet man mit dem Ansatz

$$\Phi(\vec{x}, t) = A(\vec{x})e^{i\theta} \text{ mit } \theta = kL - \omega t \tag{2.2}$$

Dabei ist zu beachten, daß im homogenen Medium $\theta = knx - \omega t$ gelten soll; k ist also die Vakuumwellenzahl:

$$k := k_{Vak} = \frac{2\pi}{\lambda_{Vak}} = \frac{2\pi}{n\lambda} = \frac{\omega}{c} \tag{2.3}$$

Dabei ist $L = L(\vec{x})$ das sogenannte Welleneikonal.

Um Gleichungen für die Funktionen A und L zu gewinnen, setzen wir in die Wellengleichung ein. Dazu berechnen wir zunächst:

$$-\frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Phi = -\frac{n^2}{c^2}(-\omega^2)\Phi = n^2k^2\Phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Phi.$$

Damit reduziert sich unsere Wellengleichung bereits zu einer Wellengleichung für nicht explizit zeitabhängige Phänomene:

$$\left(\triangle + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\right)\Phi = 0 \tag{2.4}$$

oder auch $(\triangle + n^2k^2)\Phi = 0$.

Durch Einsetzen der räumlichen Ableitungen[1]erhalten wir die Gleichung

$$\Big((\triangle A - Ak^2(\nabla L)^2 + n^2k^2A) + ik(2(\nabla A)(\nabla L) + A \triangle L)\Big)\, e^{i\theta} = 0,$$

die wir in Real- und Imaginärteil zerlegen:

$$\left(\frac{n\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{\triangle A}{A} + \Big(n^2 - (\nabla L)^2\Big) = 0 \tag{2.5}$$

$$\frac{2}{A}(\nabla A)(\nabla L) + \triangle L = 0. \tag{2.6}$$

Worin besteht der Übergang von der Wellenoptik zur Geometrischen Optik? In der Geometrischen Optik werden keine Interferenzphänomene beobachtet, weil die höheren Beugungsordnungen praktisch mit der nullten zusammenfallen. Die Intensitäten der höheren Beugungsordnungen nehmen wie $1/n^2$ ab (unabhängig von λ), so daß für hinreichend kleine λ alle sichtbaren Beugungsordnungen unaufösbar mit der nullten zusammenfallen. Durch der Grenzübergang $\lambda \to 0$ wird also der Übergang von der Wellenoptik zur Geometrischen Optik vollzogen. In diesem Grenzfall vereinfacht sich die Gleichung 2.5 zur soganannten Eikonalgleichung der Geometrischen Optik:

$$(\nabla L)^2 = n^2. \tag{2.7}$$

Die Eikonalgleichung ist dem Fermatschen Prinzip des kürzesten Lichtwegs äquivalent:

$$L = \int n ds \stackrel{!}{=} \text{Extremum}. \tag{2.8}$$

Dabei steht der Lichtstrahl stets senkrecht auf den Flächen $L = \text{const}$.

[1]Die räumlichen Ableitungen sind:

$$\begin{aligned}
\nabla\Phi &= (\nabla A)e^{i\theta} + ikA(\nabla L)e^{i\theta} \text{ sowie} \\
\triangle\Phi &= (\triangle A + ik(\nabla A)(\nabla L) + ik(\nabla A)(\nabla L) + ikA(\triangle L) + ikA(\nabla L)(ik\nabla L))\, e^{i\theta} \\
&= \big((\triangle A - Ak^2(\nabla L)^2) + ik(2(\nabla A)(\nabla L) + A \triangle L)\big)\, e^{i\theta}
\end{aligned}$$

2.2 Identifikation korrespondierender Größen von Geometrischer Optik und Klassischer Mechanik

Ein freies Teilchen im konservativen, zeitlich konstanten Potential wird in der Klassischen Mechanik beschrieben durch die Lagrangefunktion (in kartesischen Koordinaten):

$$L = \left(\sum_i \frac{1}{2} m x_i^2 \right) - V(x_i),$$

welche durch Bildung der kanonisch konjugierten Impulse

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m\dot{x}_i$$

die zugehörige Hamiltonfunktion bekommt:

$$H(x_i, p_i) = \sum_i \dot{x}_i p_i - L = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + V(x_i). \tag{2.9}$$

Eine kanonische Transformation auf neue Koordinaten P_i, Q_i wird vermittelt durch die "kanonische Erzeugende" der Transformation $S(q_i, P_i)$, wobei gilt: $p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i} = \frac{\partial S}{\partial x_i}$ sowie $Q_i = \frac{\partial S}{\partial P_i}$ und S so gewählt werden kann, daß die neue Hamiltonfunktion identisch Null wird, folglich die P_i Konstanten der Bewegung werden (die Gesamtenergie ist eine davon). Dieses S finden wir durch Lösen der HAMILTON-JACOBI'schen (partiellen!) Differentialgleichung, die für nicht explizit zeitabhängige Phänomene die Form

$$H\left(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i} \right) = E \tag{2.10}$$

annimmt; für unser Teilchen im Potential also lautet:

$$(\nabla S)^2 = 2m(E - V(x)) \tag{2.11}$$

Die Lösungen dieser Gleichung bestimmen also die Bahn des klassischen Teilchens. Davon können wir auch eine anschauliche Vorstellung finden: Wegen der Beziehung $p_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}$ oder $\vec{p} = \vec{\nabla} S$ stehen die Impulse senkrecht auf den Flächen $S = \text{const}$.

Die Analogie zur geometrischen Optik ist nun offensichtlich: Auf den durch die jeweilige Eikonalgleichung bestimmten Flächen gleichen Wertes der Eikonalfunktion (L oder S) stehen die Impulse und damit die Bahnen (des Lichtes oder des Teilchens) senkrecht.

Dem Brechungsindex der Geometrischen Optik entspricht in der Klassischen Mechanik der Ausdruck $\sqrt{2m(E - V(x))}$.

Als Phasenwinkel der Teilchenbewegung wollen wir einen ähnlichen Ausdruck zu $\theta = \frac{2\pi}{\lambda}[L - ct] = kL - \omega t$ finden; hier bietet sich beispielsweise $S - Et$ an, wir müssen aber einen dimensionslosen Ausdruck für die Exponentialfunktion bereitstellen und daher noch durch eine Größe teilen, die die Dimension einer Wirkung (Produkt aus Energie und Zeit) [2] besitzt, also etwa das Plancksche "Wirkungs"quantum – oder natürlich ein Vielfaches davon. Die EINSTEIN-Beziehung $E = h\nu = \hbar\omega$ legt hier nahe, als Faktor $\frac{1}{\hbar}$ zu verwenden, da wir unter Verwendung dieser Beziehung den Zeitfaktor $e^{-i\omega t}$ abseparieren können.

[2] Man muß nicht notwendigerweise versuchen, sich unter einer Wirkung etwas anschaulich vorzustellen; es ist lediglich eine abkürzende Sprechweise für die Dimension Energie mal Zeit.

2.3 Aufstellung einer Gleichung für Materiewellen

Wir wollen unsere neue Einsicht

> "Jedem Problem der geometrischen Optik (Vorhersage der Lichtbahn im lichtbrechenden Medium) kann ein äquivalentes Problem der Klassischen Mechanik (Vorhersage der Teilchenbahn im gegebenen Potentialgebirge) zugeordnet werden, indem man das Welleneikonal L mit der kanonischen Erzeugenden und den Brechungsindex mit der Größe $\sqrt{2m(E-V(x))}$ identifiziert."

benutzen, um eine (zunächst hypothetische) Gleichung für Materiewellen aufzustellen.

Dabei wollen wir die Wellengleichung (2.4)

$$\left(\triangle + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\right)\Phi = 0.$$

auf Materiewellen übertragen. Darin ist zumindestens für die Wellenlänge ein neuer Ausdruck einzusetzen. Hier bietet sich die DE BROGLIE-Relation $\lambda = \frac{h}{|p|} = \frac{2\pi\hbar}{|p|}$ an, so daß wir erhalten: $(2\pi/\lambda)^2 = p^2/\hbar^2$. Für p^2 können wir aber die klassische Beziehung $p^2 = 2m(E-V(x))$ hineinschummeln; alles zusammengenommen findet sich die Gleichung

$$\left(\hbar^2 \triangle + 2m(E-V(x))\right)\Psi = 0,$$

die wir noch durch $(2m)$ teilen und etwas umstellen. Es ist dies die sogenannte zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2\triangle}{2m} + V(x)\right)\Psi = E\Psi. \tag{2.12}$$

Der darin auftretende Operatorausdruck

$$\hat{H} := -\frac{\hbar^2\triangle}{2m} + V(x) \tag{2.13}$$

wird als Hamiltonoperator bezeichnet. Vergleichen wir ihn mit der klassischen Hamiltonfunktion (Gleichung 2.9 auf Seite 13), so sehen wir, daß der erste Term des Hamiltonoperators an die Stelle der klassischen kinetischen Energie tritt. Wir können sogar aus dem Operatorterm "die Wurzel ziehen", und erhalten – bis auf ein frei wählbares Vorzeichen – die Identifikation

$$\vec{p}_{\text{klassisch}} \leftrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}.$$

Wir werden später sehen, daß anstelle des klassischen Impulses in der Quantenmechanik tatsächlich genau dieser Ausdruck tritt.

2.4 Verallgemeinerung der Wellengleichung auf zeitabhängige Phänomene

In der Optik hatten wir bei nicht explizit zeitabhängigen Problemen mit dem Faktor $\exp(-i\omega t)$ die Zeitabhängigkeit abseparieren können. Entsprechend unserer Wahl der Materiewellen-Phase erwarten wir, daß der entsprechende Faktor $\exp(-\frac{i}{\hbar}Et)$ uns die Zeitabhängigkeit der Materiewellen bei zeitunabhängigen Problemen der Wellenmechanik angibt. Dies wäre gleichzeitig eine Verallgemeinerung der EINSTEIN-Beziehung $E = \hbar\omega$ für Lichtquanten auf Elektronenwellen.

Wenn dieser Ansatz richtig ist, hat eine solche Materiewelle die Gestalt:

$$\Psi(\vec{x},t) = \Psi(\vec{x})e^{-\frac{i}{\hbar}Et},$$

und es gilt

$$\frac{\partial\Psi(\vec{x},t)}{\partial t} = (-\frac{i}{\hbar}E)\Psi(\vec{x},t)$$

Vielleicht kann man diese Beziehung für die Verallgemeinerung verwenden? Damit könnte man ersetzen: $E = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$. Tatsächlich liefert diese Ersetzung (die hier wirklich nur auf dem Niveau "Beweis am Beispiel" begründet ist) genau die Gleichung, die SCHRÖDINGER 1926 als Wellengleichung und damit als quantenmechanische Bewegungsgleichung für das Elektron postulierte:

$$\left(-\frac{\hbar^2\triangle}{2m} + V(\vec{x})\right)\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \tag{2.14}$$

Die Schrödingergleichung ist wieder eine lineare Differentialgleichung, damit sind auch Linearkombinationen von Lösungen wieder Lösungen (Superpositionsprinzip).

Aber: Die Schrödingergleichung ist – im Gegensatz zur Wellengleichung der Elektrodynamik – nicht relativistisch invariant. Sie enthält nicht eine zweite, sondern eine erste Ableitung in der Zeit. Für eine relativistisch korrekte Gleichung hätte man nur lorenztinvariante Größen, also insbesondere Vierervektoren, zulassen dürfen und weitere Gleichungen einbringen müßen, etwa die relativistische Energie-Impulsbeziehung (Mit diesen "Zutaten" fand DIRAC bereits ein Jahr nach Schrödinger die korrekte relativistisch invariante Gleichung).

Mit der Frage, was denn die Lösungsfunktionen Ψ der Schrödingergleichung für eine physikalische Bedeutung haben, ob sie meßbar sind oder wie sie mit meßbaren Größen in Verbindung stehen, werden wir uns erst im nächsten Kapitel beschäftigen. Zunächst soll untersucht werden, ob die Klassische Mechanik – auch zeitabhängiger Phänomene – denn wirklich als Grenzfall in unserer neuen Wellenmechanik enthalten ist!

2.5 Die Klassische Mechanik als Grenzfall der Wellenmechanik

Nach der DE BROGLIE-Relation $\lambda = 2\pi\hbar/|p|$ muß dem Grenzübergang $\lambda \to 0$ von der Wellenoptik zur geometrischen Optik in der Quantenmechanik der Übergang $\hbar \to 0$ zur Klassischen Mechanik entsprechen. Da die "Herleitung" der Schrödingergleichung nicht in jedem Schritt zwingend war, ist – bevor wir ihre Eignung zur Beschreibung von Quantenphänomenen untersuchen – zu klären, ob sie denn die Klassische Mechanik tatsächlich enthält.

Die "klassischen" Lösungen der Schrödingergleichung (2.14) suchen wir in der Form

$$\Psi(q_i,t) = e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)}, \tag{2.15}$$

wobei $\tilde{S}$ eine reelle Funktion ihrer Argumente sein soll.

Wir haben bereits gesehen, wie der quantenmechanische Hamiltonoperator aus der klassischen Hamiltonfunktion gewonnen werden kann: Die klassischen Hamiltonfunktion sei entweder eine ganzrationale Funktion der Orte q_i, der Impulse p_i und der Zeit, oder sie sei (wenn beispielsweise trigonometrische Funktionen der Koordinaten auftreten, wie beim Pendel) durch eine Taylorreihe der Orte, der Impulse und der Zeit darstellbar.

Im nächsten Schritt ist der klassische Impuls p_i durch die mit $\hbar/i$ multiplizierte Ableitung nach der zugehörigen Koordinate $\partial/\partial q_i$ zu ersetzen; es tritt also ein Impulsoperator an Stelle der klassischen Impulse.

Wie auch Matrizen nicht kommutieren, ist auch bei Operatoren die Reihenfolge wichtig. Es gilt beispielsweise die wichtige Beziehung

$$(p_i q_j - q_j p_i)\Psi = (\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i} q_j)\Psi + q_j p_i \Psi - q_j p_i \Psi = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij}\Psi. \tag{2.16}$$

Um reelle Meßwerte zu erhalten, müssen in der Quantenmechanik Produkte von Operatoren, die nicht miteinander vertauschen, im quantenmechanischen Hamiltonoperator durch symmetrisierte Ausdrücke wie $\frac{1}{2}(q_i p_i + p_i q_i)$ oder auch antisymmetrisierte Ausdrücke wie $\frac{1}{2}(\vec{L}\times\vec{p} - \vec{p}\times\vec{L})$ ersetzt werden (Begründung später). Dies ändert aber nichts daran: Auch der korrekte Hamiltonoperator ist formal eine gemischte Potenzreihe der Orte und Impulsoperatoren (und der Zeit, die aber mit allen anderen Größen vertauscht).

Wir wollen uns nun überlegen, wie diese einzelnen Summanden der Reihe auf unseren Lösungsansatz (2.15) wirken. Sie bestehen aus einem Produkt von Orts- und Impulsoperatoren in einer festgelegten, aber gemischten Reihenfolge.

Ortsoperatoren, also Ortskoordinaten, deren zugehöriger Impulsoperator nicht in diesem Summanden auftritt, vertauschen mit allen anderen Größen, bewirken also lediglich eine Multiplikation.

Treten zu einer Koordinate q_i auch Impulsoperatoren auf, so wollen wir diese mit der Vertauschungsregel (2.16) so weit vertauschen, daß alle Impulsoperatoren rechts von den Ortsoperatoren stehen. Dabei treten zusätzliche Terme auf, die aber alle eine Ordnung höher in $\hbar$ sind; sie können als klein gegen den verbleibenden Term abgeschätzt werden, sofern man $\hbar$ nur genügend klein wählt.

Wir müssen also herausfinden, was die (einfache oder wiederholte) Anwendung eines Impulsoperators auf unseren Lösungsansatz (2.15) bewirkt. Für die einmalige Anwendung gilt:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i} e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)} = \left(\frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial q_i}\right) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)}.$$

Die einmalige Anwendung bewirkt also eine Multiplikation mit der partiellen Ableitung von $\tilde{S}$.

Untersuchen wir die zweimalige Anwendung:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial q_i}\right) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial^2 \tilde{S}(q_i,t)}{\partial q_i^2}\right) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)} + \left(\frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial q_i}\right)^2 e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)}.$$

Hier entsteht ein Term, in dem der Impulsoperator die Multiplikation mit dem Quadrat der partiellen Ableitung von $\tilde{S}$ bewirkt hat sowie ein Term, der einen zusätzliche Faktor $\hbar$ enthält und der somit für den klassischen Grenzfall zu vernachlässigen ist.

Entsprechend kann für beliebige Potenzen des Impulses verfahren werden. Wir erkennen: Im klassischen Grenzfall vereinfacht sich der Impulsoperator zu einer Multiplikation. Und dann spielt auch die Reihenfolge der Faktoren keine Rolle mehr, so daß wir wieder die klassische Taylorreihe, also auch die klassische Hamiltonfunktion verwenden können.

Damit wissen wir, wie der Hamiltonoperator im klassischen Grenzfall aussieht: Es ist dies die klassische Hamiltonfunktion, in der die Impulse ersetzt sind durch partielle Ableitungen von $\tilde{S}$ nach der jeweiligen Koordinate:

$$H = H(\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial q_i}\right), q_i, t).$$

Damit ist die linke Seite der Schrödingergleichung geklärt. Für die rechte Seite erhalten wir:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)} = (-1)\left(\frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial t}\right) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)}.$$

Damit bekommt unsere Schrödingergleichung des Klassischen Grenzfalls, in der wir alle Terme höherer Ordnung in $\hbar$ vernachlässigt haben, die Gestalt:

$$\left(H(\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial q_i}\right), q_i, t) + \frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial t}\right) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{S}(q_i,t)} = 0.$$

Da die Funktion Ψ – außer vielleicht auf bestimmten Knotenflächen – nicht identisch verschwinden wird, muß im Phasenraum der Impulse und Koordinaten der davorstehende Faktor identisch verschwinden. Wir erkennen dies wieder als die (zeitabhängige) HAMILTON-JACOBI-Gleichung

$$H(\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial q_i}\right), q_i, t) + \frac{\partial \tilde{S}(q_i,t)}{\partial t} = 0. \tag{2.17}$$

Damit ist auch unser Ansatz (2.15) gerechtfertigt: Die Funktion $\tilde{S}$ existiert tatsächlich für Systeme der Klassischen Mechanik, es ist die (nicht verkürzte) kanonische Erzeugende der HAMILTON-JACOBI-Theorie.

Kapitel 3

Erwartungswerte und Hermitesche Operatoren

3.1 Interpretation von $\Psi(x)$

In der Elektrodynamik stellt das Quadrat der Feldstärkegrößen eine Energiedichte dar. Wir fragen: Ist das Quadrat der Lösungen der Schrödindergleichung (2.14) eine Art Dichtefunktion der Materie?

Dann sollte ein "Erhaltungssatz für Materie", also eine Kontinuitätsgleichung gelten:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0. \tag{3.1}$$

Nehmen wir an, $|\Psi|^2$ wäre (bis auf eine Normierungskonstante) die Materiedichte ρ. Dann müssen wir versuchen, einen Strom $\vec{j}$ zu finden, so daß Gleichung (3.1) erfüllt ist.

Dazu multiplizieren wir die Schrödingergleichung und die dazu komplex konjugierte Gleichung $\hat{H}\Psi^* = +\frac{\hbar}{i}\dot{\Psi}^*$ von links mit Ψ^* beziehungsweise Ψ. (Wir werden Operatoren, um sie von den zugehörigen klassischen Größen zu unterscheiden, im Folgenden mit einem kleinen Dach markieren.) Diese beiden Gleichungen verwenden wir in folgender Rechnung, in der wir versuchen, die zeitliche Änderung der Dichte als Divergenz eines Stromes darzustellen.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\rho &= \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*\Psi = \dot{\Psi}^*\Psi + \Psi^*\dot{\Psi} \\
&= (-i/\hbar)(\Psi^*\hat{H}\Psi - \Psi\hat{H}\Psi^*) \\
&= (-i/\hbar)(-\frac{\hbar^2}{2m})\,(\Psi^*\triangle\Psi - \Psi\triangle\Psi^*) \\
&= \vec{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{2m}(-\frac{\hbar}{i})(\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*)\right) \\
&= \vec{\nabla}\cdot\left(\frac{1}{2m}(\Psi^*(-\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla})\Psi - \Psi(-\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla})\Psi^*)\right)
\end{aligned}$$

Für $|\Psi|^2$ gilt also eine Kontinuitätsgleichung. Ist dies nun als Dichte der Materie, also als Elektronendichte zu verstehen? Wenn man diese Vorstellung auf ein einzelnes Elektron anwendet, so müßte ein Elektron –und damit seine Ladung– im Raum "verschmiert" sein! Dies steht jedoch im Widerspruch zu allen Experimenten, in denen stets ganzzahlige Ladungen gemessen wurden (beispielsweise im Öltröpfchenversuch von Millikan).

Statistische Deutung von $|\Psi(x)|^2$

Den Ausweg aus diesem Interpretationsdilemma fand erst Max Born im Jahre 1928:

Nach BORN ist $|\Psi(x)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron am Ort $\vec{x}$ zu finden. Damit verzichtet die Physik darauf, beispielsweise die Bewegung eines Teilchens deterministisch vorherzusagen! — Die von der Quantenmechanik gemachten Wahrscheinlichkeitsaussagen sind aber trotzdem exakte Vorhersagen, die experimentell geprüft werden können, auch wenn das einzelne Ereignis nicht vorhergesagt werden kann.

$\Psi(x)$ wird als Wellenfunktion oder als Wahrscheinlichkeitsamplitude bezeichnet.

Dabei ist noch anzumerken, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte sich nicht ändert, wenn wir Ψ mit einer komplexen Zahl vom Betrag 1 (also einem Phasenfaktor $e^{i\phi}$ mit reellem ϕ) multiplizieren.

Wir wollen im Folgenden vereinbaren, daß Ψ so normiert ist, daß gilt:
$\int |\Psi(\vec{x})|^2 d^3x = 1$.

Dies soll wie folgt verstanden werden: Wenn Ψ ein Elektron beschreibt, dann soll die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron sich **irgendwo** im Raum befindet (also der Wert dieses Integrals), gleich Eins sein.

3.2 Erwartungswerte von Ort und Impuls

Mittelwert des Teilchenorts

Wie wollen wir den Teilchenort in der Quantenmechanik messen? Wir nehmen N identische Systeme mit gleichen Randbedingungen und messen in jedem System den Ort $\vec{x}_i$. Im Grenzfall $N \to \infty$ sollen wir als Mittelwert

$$\langle \vec{x} \rangle = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \vec{x}_i$$

genau den Wert erhalten, den die Quantentheorie als Erwartungswert vorhersagt. Im Fall des Ortes ist dies leicht; wir kennen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Ortsraum:

$$\langle \vec{x} \rangle = \int d^3x |\Psi(\vec{x})|^2 \vec{x}.$$

Mittelwert des Impulses

Für den Erwartungswert einer beliebigen Komponente des Impulses gilt:

$$\begin{aligned}
\langle p_i \rangle &= m\frac{d}{dt}\langle x_i \rangle = m\frac{d}{dt}\int d^3x\; x_i |\Psi(\vec{x},t)|^2 \\
&= m\int d^3x\; (\dot{\Psi}^* x_i \Psi + \Psi^* x_i \dot{\Psi}) = \frac{\hbar}{2i}\int d^3x\; ((\triangle\Psi^*)x_i\Psi - \Psi^* x_i(\triangle\Psi)) \\
&= \frac{\hbar}{2i}\int d^3x\; \vec{\nabla}\cdot((\vec{\nabla}\Psi^*)x_i\Psi - \Psi^* x_i(\vec{\nabla}\Psi)) - \frac{\hbar}{2i}\int d^3x\; ((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}x_i)\Psi - \Psi^*(\vec{\nabla}x_i)(\vec{\nabla}\Psi)) \\
&\quad - \frac{\hbar}{2i}\int d^3x\; (\underbrace{(\vec{\nabla}\Psi^*)x_i(\vec{\nabla}\Psi) - (\vec{\nabla}\Psi^*)x_i(\vec{\nabla}\Psi)}_{=0}) \\
&= \frac{\hbar}{2i}\underbrace{\oint_{|\vec{x}|\to\infty} d\vec{F}\cdot((\vec{\nabla}\Psi^*)x_i\Psi - \Psi^* x_i(\vec{\nabla}\Psi))}_{\to 0} - \frac{\hbar}{2i}\int d^3x\; (\vec{\nabla}x_i)\cdot(\vec{\nabla}(\Psi^*\Psi) - 2\Psi^*(\vec{\nabla}\Psi)) \\
&= \frac{\hbar}{2i}(\vec{\nabla}x_i)\vec{\nabla}\underbrace{\int d^3x\; |\Psi|^2}_{=\text{const.}} + \frac{\hbar}{i}(\vec{\nabla}x_i)\int d^3x\; \Psi^*\vec{\nabla}\Psi \\
&= \int d^3x \Psi^* \vec{e}_i \cdot (\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla})\Psi
\end{aligned}$$

Damit haben wir den Impulsoperator gefunden:

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}, \tag{3.2}$$

und der Erwartungswert des Impulses berechnet sich nach der Formel

$$\langle \vec{p} \rangle = \int d^3x \; \Psi^* \hat{\vec{p}} \, \Psi. \tag{3.3}$$

Der gefundene Ausdruck für den Impulsoperator ist völlig konsistent mit der Beobachtung, daß sich der quantenmechanische Hamiltonoperator genau durch formales Einsetzen dieses Impulsoperators in die klassische Hamiltonfunktion ergibt.

3.3 Das Theorem von EHRENFEST

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir erfolgreich die Beziehung $\langle p_i \rangle = m\frac{d}{dt}\langle x_i \rangle$ verwendet. Gilt eine solche Analogie allgemein? Diese Verallgemeinerung ist das Theorem von EHRENFEST:

Für die quantenmechanischen Erwartungswerte
gelten wieder die NEWTON*'schen Bewegungsgleichungen*

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{p} \rangle = -\langle \underbrace{\vec{\nabla} V(\vec{x})}_{\text{“Kraft”}} \rangle. \tag{3.4}$$

Der Beweis:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\langle \vec{p} \rangle &= \frac{\hbar}{i}\int d^3x \; (\dot{\Psi}^* \vec{\nabla}\Psi + \Psi^* \vec{\nabla}\dot{\Psi}) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3x \; ((\vec{\nabla}^2\Psi^*)(\vec{\nabla}\Psi) - \Psi^*(\vec{\nabla}^3\Psi)) \; + \int d^3x \; ((V^*\Psi^*)(\vec{\nabla}\Psi) - \Psi^*\vec{\nabla}(V\Psi)) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3x \; \left(\vec{\nabla}((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}\Psi)) - \vec{\nabla}(\Psi^*(\vec{\nabla}^2\Psi)) \underbrace{-((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}^2\Psi)) + ((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}^2\Psi))}_{=0} \right) \\
&\quad - \int d^3x \; \Psi^*(\vec{\nabla}V)\Psi \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int d^3x \; \vec{\nabla}\left((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}\Psi) - \Psi^*(\vec{\nabla}^2\Psi)\right) \; - \; \langle(\vec{\nabla}V)\rangle \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\underbrace{\oint_{|x|\to\infty} d\vec{F} \; \left((\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{\nabla}\Psi) - \Psi^*(\vec{\nabla}^2\Psi)\right)}_{\to 0} - \langle(\vec{\nabla}V)\rangle \\
&= -\langle(\vec{\nabla}V)\rangle.
\end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt, daß das Potential reell ist, die Schrödingergleichung gilt sowie Ψ und seine ersten beiden Ableitungen für $|\vec{x}| \to \infty$ hinreichend rasch abfallen.

3.4 Beschreibung von Meßgrößen durch Hermitesche Operatoren

Wir fassen noch einmal zusammen: Wird ein System durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben (die Lösung der Schrödingergleichung ist), so erhält man den Erwartungswert einer physikalischen Meßgröße A in diesem Zustand, indem man den quantenmechanischen Erwartungswert

des zu A gehörigen linearen Operators $\hat{A}$ bildet nach der Vorschrift:

$$\langle\, A \,\rangle := \int d^3x\; \Psi^* \hat{A} \Psi. \tag{3.5}$$

Die Kunst besteht natürlich darin, zur einer physikalischen Größe den richtigen Operator zu finden!

Wir haben bisher folgende Operatoren kennengelernt:

Physikalische Größe	klassischer Ausdruck	quantenmechanischer Operator
Ort	$\vec{x}$	$\vec{x}$
Impuls	$\vec{p}$	$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$
kinetische Energie	$\frac{1}{2m}\vec{p}^2$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle$
potentielle Energie	$V(\vec{x})$	$V(\vec{x})$
Kraft	$-\vec{\nabla}V$	$-\vec{\nabla}V$

Alle hier aufgeführten Operatoren erzeugen reelle Erwartungswerte und sind linear[1]. Die Linearität fordern wir wegen des Superpositionsprinzips der Lösungen, denn für eine Linearkombination von Lösungen soll gelten: $\hat{A}(\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2) = \lambda_1\hat{A}\Psi_1 + \lambda_2\hat{A}\Psi_2$. Da Meßwerte reelle Größen sind, wollen wir dies zu einer allgemeinen Forderung erheben:

Operatoren, die physikalische Meßgrößen repräsentieren, haben reelle Erwartungswerte.

Was bedeutet diese Forderung für die Operatoren? Für alle Funktionen Ψ, die als Lösung der Schrödingergleichung auftreten, muß gelten: $\langle A\rangle = \langle A\rangle^*$. Dies bedeutet wegen

$$\begin{aligned} \langle A\rangle &= \int d^3x\; \Psi^* \hat{A} \Psi \\ \langle A\rangle^* &= \int d^3x\; \Psi (\hat{A}\Psi)^* = \int d^3x\; (\hat{A}\Psi)^* \Psi, \end{aligned}$$

daß die Gleichung

$$\int d^3x\; \Psi^* \hat{A} \Psi = \int d^3x\; (\hat{A}\Psi)^* \Psi \tag{3.6}$$

erfüllt ist. Die Gleichung (3.6) wird auch Hermitezitätsbedingung genannt.[2]

Beispielsweise ist der Impulsoperator hermitesch:

$$\begin{aligned} \int d^3x\; (\hat{\vec{p}}\,\Psi)^* \Psi &= (-1)\frac{\hbar}{i}\int d^3x\; (\vec{\nabla}\Psi)^*\Psi = (-1)\frac{\hbar}{i}\int d^3x\; \vec{\nabla}\Psi^*\Psi \\ &= (-1)\frac{\hbar}{i}\left[\int d^3x\; \vec{\nabla}(\Psi^*\Psi) - \int d^3x\; (\Psi^*\vec{\nabla}\Psi)\right] \\ &= +\frac{\hbar}{i}\int d^3x\; \Psi^*\vec{\nabla}\Psi = \int d^3x\; \Psi^* \hat{\vec{p}}\,\Psi \end{aligned}$$

Übungsaufgabe : Zeigen Sie, daß (obwohl $\hat{\vec{r}}$ und $\hat{\vec{p}}$ hermitesch sind), die Produkte $\hat{\vec{r}}\,\hat{\vec{p}}$ und $\hat{\vec{p}}\,\hat{\vec{r}}$ keine hermiteschen Operatoren darstellen.

Dieses Problem tritt bei allen Produkten quantenmechanischer Operatoren auf, die nicht vertauschen (obwohl dies die entsprechenden klassischen Größen natürlich tun!). Der Ausweg ist folgender: Man ersetzt das klassische Produkt, für das $AB = BA$ gilt, durch das symmetrisierte Produkt hermitescher Operatoren $\frac{1}{2}(\hat{A}\,\hat{B} + \hat{B}\,\hat{A})$.

[1] Der Operator, welcher die komplexe Konjugation bewirkt, ist ein Beispiel für einen nichtlinearen Operator.

[2] Wir werden diese nach dem Mathematiker HERMITE benannte Eigenschaft gemäß der verbreitetsten Sprechweise mit dem Wort "hermitesch" bezeichnen und den anderen Varianten ("HERMITEsch", "hermiteïsch", "hermitisch") vorziehen.

Übungsaufgabe: Sind $\hat{A}$ und $\hat{B}$ zwei hermitesche Operatoren, (deren zugehörige klassische Größen vertauschen), so sind das symmetrisierte Produkt $\frac{1}{2}(\hat{A}\,\hat{B}+\hat{B}\,\hat{A})$ sowie das i-fache des antisymmetrisierten Produktes $\frac{i}{2}(\hat{A}\,\hat{B}-\hat{B}\,\hat{A})$ wieder hermitesche Operatoren.

Nicht bei allen klassischen Größen kommt man so einfach davon; wenn nämlich schon das klassische Produkt nicht kommutiert, sondern antikommutiert, wie dies alle vektoriellen Kreuzprodukte tun. Falls klassisch $\vec{A}\times\vec{B}=(-1)\vec{B}\times\vec{A}$ gilt, und $\hat{A}$ und $\hat{B}$ die zugehörigen hermiteschen Operatoren sind, so ist der "antisymmetrisierte" Ausdruck $\frac{1}{2}(\hat{\vec{A}}\times\hat{\vec{B}}-\hat{\vec{B}}\times\hat{\vec{A}})$ ein hermitescher Operator.

Übungsaufgabe: Welcher Operator beschreibt in der Quantenmechanik den Drehimpuls? Warum vereinfacht sich der Ausdruck in diesem Fall?[3]

Leider ist die Konstruktion quantenmechanischer Operatoren nicht immer so eindeutig, zur klassischen Größe $(AB)^2$ existieren mindestens zwei verschiedene hermitesche Operatoren: $\frac{1}{2}(\hat{A}^2\hat{B}^2+\hat{B}^2\hat{A}^2)\neq\frac{1}{4}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})^2$.

3.5 Eigenschaften Hermitescher Operatoren

Die Eigenwerte Hermitescher Operatoren sind reell

Sei $\Phi_n(\vec{x})$ Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$ zum Eigenwert a_n, gelte also $\hat{A}\Phi_n=a_n\Phi_n$, und sei Φ_n außerdem normiert, dann erhalten wir durch Multiplikation der Eigenwertgleichung von links mit Φ_n^* und Integration:

$\int d^3x\;\Phi_n^* A\Phi_n=\int d^3x\;\Phi_n^* a_n\Phi_n=a_n\int d^3x\;\Phi_n^*\Phi_n=a_n$.

Damit können wir das komplex Konjugierte von a_n berechnen:

$$\begin{aligned} a_n^* &= \left(\int d^3x\;\Phi_n^*\hat{A}\Phi_n\right)^* = \int d^3x\;\left(\Phi_n^*(\hat{A}\Phi_n)\right)^* \\ &= \int d^3x\;(\hat{A}\Phi_n)^*\Phi_n = \int d^3x\;\Phi_n^*(\hat{A}\Phi_n) = a_n. \end{aligned}$$

Es gilt $a_n=a_n^*$, damit ist der Eigenwert reell.

Eine äquivalente Hermitezitätsbeziehung

Eine rechentechnisch bedeutende Beziehung für hermitesche Operatoren ist die folgende:

$$\int d^3x\;\Psi_1^*(\hat{A}\Psi_2)=\int d^3x\;\left(\hat{A}\Psi_1\right)^*\Psi_2 \tag{3.7}$$

Der Beweis ergibt sich mit folgendem Ansatz: Sei β eine beliebige komplexe Zahl. Dann lautet die Hermitezitätsbedingung für die Funktion $\Psi_1+\beta\Psi_2$:

$$0 = \int d^3x\;[\Psi_1+\beta\Psi_2]^*\hat{A}[\Psi_1+\beta\Psi_2]-\int d^3x\;\left(\hat{A}[\Psi_1+\beta\Psi_2]\right)^*[\Psi_1+\beta\Psi_2]$$

Diesen Ausdruck formen wir stur um:

$$0 = \beta\underbrace{\left[\int d^3x\;\Psi_1^*\hat{A}\Psi_2-\int d^3x\;(\hat{A}\Psi_1^*)^*\Psi_2\right]}_{=:\alpha}+\beta^*\underbrace{\left[\int d^3x\;\Psi_2^*\hat{A}\Psi_1-\int d^3x\;(\hat{A}\Psi_2^*)^*\Psi_1\right]}_{=:\gamma} \tag{3.8}$$

oder mit den eingeführten Abkürzungen: $0=\beta\alpha+\beta^*\gamma$.

[3] Im Kapitel über das Wasserstoffatom wird der Operator des sogenannten RUNGE-LENZ-Vektors erwähnt, bei dem eine solche Antisymmetrisierung notwendig ist.

Da β frei wählbar ist, wählen wir einmal $\beta := 1$ und einmal $\beta := i$. Daraus folgt $0 = \alpha + \gamma$ sowie $0 = \alpha - \gamma$ und daraus wiederum $\alpha = 0$ sowie $\gamma = 0$. Jede dieser beiden Gleichungen ist äquivalent zur Behauptung.

Die entsprechende Aussage in der Linearen Algebra ist, daß hermitesche (≡selbstadjungierte) Matrizen gleich ihrem "hermitesch Adjungierten", also dem komplex Konjugierten der transponierten Matrix, sind; für die Komponenten also $A_{ij} = A^*_{ji}$ gilt.

Man kann auch zu jedem Operator $\hat{A}$ den (hermitesch) adjungierten Operator $\hat{A}^\dagger$ bilden; er erfüllt für jede Wellenfunktion Ψ die Beziehung:
$(\hat{A}^\dagger\Psi)^* = \Psi^*(\hat{A}\Psi)$.
Ein Operator, der gleich seinem (hermitesch) Adjungierten ist ($\hat{A}^\dagger = \hat{A}$), heißt selbstadjungiert oder hermitesch.

Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal

Seien a_n und a_m verschiedene Eigenwerte des hermiteschen Operators $\hat{A}$ zu den Eigenfunktionen $\Psi_n(\vec{x})$ und $\Psi_m(\vec{x})$. Dann gilt unter Benutzung der beiden Eigenwertgleichungen und der äquivalenten Hermitezitätsbeziehung 3.7:

$$\underbrace{(a_n - a_m)}_{\neq 0} \int d^3x\ \Psi_n^*\Psi_m = \int d^3x\ (\hat{A}\Psi_n)^*\Psi_m - \int d^3x\ \Psi_n^*\hat{A}\Psi_m = 0.$$

Daraus folgt die Orthogonalitätsrelation:

$$\int d^3x\ \Psi_n^*(\vec{x})\ \Psi_m(\vec{x}) = 0. \tag{3.9}$$

3.6 Entwicklung nach einem vollständigen Orthonormalsystem

Wie wir gezeigt haben, sind Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal. Gibt es zu einem Eigenwert jedoch mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen (dies nennt man Entartung), dann müssen diese nicht notwendigerweise orthogonal sein. Man kann sie aber mit dem SCHMIDT'schen Orthogonalisierungsverfahren schrittweise orthogonalisieren, indem man das innere Produkt (also das Hilbertraum-Skalarprodukt) mit den anderen Vektoren subtrahiert. Man läßt die erste Funktion Ψ_1 fest. Von der n-ten Funktion Ψ_n wird das innere Produkt mit allen $\Psi_1 \ldots \Psi_{n-1}$ subtrahiert:

$$\Psi_n^{neu} := \Psi_n^{alt} - \sum_{i=0}^{n-1} \Psi_i \int d^3x\ \Psi_i^*\Psi_n^{alt}. \tag{3.10}$$

Übungsaufgabe: Man weise die Orthogonalität der so definierten Funktionen nach.
Aus einem System linear unabhängiger Eigenfunktionen kann nach diesem Verfahren (und anschließender Normierung also stets ein System orthonormierter Funktionen gewonnen werden.

Wozu dies gut ist? Wie in endlichdimensionalen Vektorräumen wollen wir auch im Raum unserer Lösungsfunktionen eine orthonormale Basis finden, nach der wir Funktionen entwickeln können.

Welche Eigenschaften hat dieser Raum? Zunächst ist es ein unendlichdimensionaler Vektorraum (Superpositionsprinzip!). Dann haben wir vereinbart, daß wir nur normierbare Lösungen zulassen, also sogenannte "quadratintegrable Funktionen", für die das Integral $\int d^3x\ |\Psi|^2$ existiert. Für diese Funktionen definiert

$$\langle\ \Phi, \Psi\ \rangle\ :=\ \int d^3x\ \Phi^*\Psi \tag{3.11}$$

ein sesquilineares Skalarprodukt, auch inneres Produkt genannt, das (zusammen mit einer Vollständigkeitsbedingung) diesen Raum zu einem Hilbertraum werden läßt. Sesquilinear bedeutet, daß es linear ist bezüglich der zweiten Funktion; bezüglich der ersten Funktion ist es ebenfalls additiv, eine herausgezogene Konstante verwandelt sich jedoch in ihre komplex konjugierte Zahl. Für dieses Skalarprodukt gilt außerdem:

$$\langle \Phi, \Psi \rangle \;=\; \langle \Psi, \Phi \rangle^*. \tag{3.12}$$

und für einen hermiteschen Operator $\hat{A}$ gilt:

$$\langle \Phi,\ \hat{A}\ \Psi \rangle = \langle \hat{A}\ \Phi,\ \Psi \rangle. \tag{3.13}$$

Mit diesem Skalarproduktformalismus kann man ganz annehmbar rechnen, da man die Integrale nicht ständig mitschreiben muß. [4]

Nehmen wir an, $u_n(\vec{x})$ sei ein orthonormales Funktionensystem, gelte also:

$$\forall_n\ \forall_m \quad \int d^3x\ u_n^*(\vec{x}) u_m(\vec{x}) \;=\; \delta_{nm}.$$

Wir wollen natürlich eine beliebige quadratintegrable Funktion $f(\vec{x})$ bezüglich dieses Systems entwickeln können. Falls dies mit einer endlichen Summe möglich ist, gilt:

$$f(\vec{x}) = \sum_{n=0}^{N} a_n u_n(\vec{x}).$$

Durch Multiplikation mit $u_m^*(\vec{x})$ und Integration erhält man:

$$\int d^3x\ u_m^*(\vec{x}) f(\vec{x}) = \sum_{n=1}^{N} a_n \int d^3x\ u_m^*(\vec{x}) u_n(\vec{x}) = \sum_{n=1}^{N} a_n \delta_{nm} = a_m.$$

Dies ist also die Formel, mit der wir unsere Entwicklungskoffizienten bestimmen können.
Im allgemeinen wird jedoch eine unendliche Summe notwendig sein.
Wir fordern daher, daß die Reihendarstellung gegen die Funktion konvergiert im folgenden Sinn:

$$\lim_{N\to\infty} \int d^3x\ |f(\vec{x}) - \sum_{n=1}^{N} a_n u_n(x)|^2 = 0. \tag{3.14}$$

Wir verwenden die Beziehung $|a-b|^2 = |a|^2 + |b|^2 - a^*b - b^*a$ und formen um:

$$\begin{aligned}
\int d^3x |f(\vec{x}) - \sum_{n=1}^{N} a_n u_n|^2 \;&=\; \int d^3x [|f|^2 + \sum_{n,m=1}^{N} a_n a_m^* \underbrace{u_n u_m^*}_{=\delta_{nm}} - \underbrace{f^* \sum_{n=1}^{N} a_n u_n}_{=\sum_{n=1}^{N}|a_n|^2} - \underbrace{f \sum_{n=1}^{N} a_n^* u_n^*}_{=\sum_{n=1}^{N}|a_n|^2}] \\
&=\; \int d^3x\ |f(\vec{x})|^2 - \sum_{n=1}^{N} |a_n|^2
\end{aligned}$$

Da aber das Integral über den nichtnegativen Ausdruck $|f(\vec{x}) - \sum_{n=1}^{N} a_n u_n|^2$ notwendig nichtnegativ ist, haben wir –ob die Reihenentwicklung die Funktion nun darstellt oder nicht– schon einmal die Abschätzung:

$$\sum_{n=1}^{N} |a_n|^2 \le \int d^3x\ |f(\vec{x})|^2, \tag{3.15}$$

[4] Diese Schreibweise wird im MESSIAH und im THEIS (dort mit runden Klammern) ausgiebig verwendet. Die spitzen Skalarprodukt-Klammern sind aber zu unterscheiden von der Spitzklammer-Schreibweise der DIRAC'schen Vektornotation der "BRA"- und "KET"- Vektoren, die wir später einführen werden.
Aus diesem Grund werden wir für diese Übergangszeit noch mit den Integralen weiterfummeln.

die als BESSEL'sche Ungleichung bezeichnet wird. Um unsere Forderung 3.14 zu erfüllen, muß im Limes $N \to \infty$ sogar das Gleichheitszeichen gelten.
Dies ist die sogenannte Parseval'sche Gleichung:

$$\lim_{N\to\infty} \sum_{n=1}^{N} |a_n|^2 = \int d^3x \, |f(\vec{x})|^2. \tag{3.16}$$

Die Parsevalgleichung besagt also, daß die "Länge" eines Hilbertraumvektors (also unserer Funktion $f(\vec{x})$) durch die Summe der Betragsquadrate bezüglich einer orthonormalen Basis gegeben ist.

Um die Vollständigkeit eines Orthonormalsystems $u_n(\vec{x})$ zu prüfen, müßte man also für jede beliebige Funktion die Parsevalgleichung nachrechnen. Daher wollen wir jetzt eine Bedingung direkt für das Orthonormalsystem herleiten.
Wir formen dazu beide Seiten der Parsevalgleichung um:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 &= \int d^3x \int d^3x' \sum_{n=1}^{\infty} [u_n^*(\vec{x}) u_n(\vec{x}')] f(\vec{x}) f^*(\vec{x}') \\ \int d^3x f^*(\vec{x}) f(\vec{x}) &= \int d^3x \int d^3x' \, \delta(\vec{x} - \vec{x}') \, f(\vec{x}) f^*(\vec{x}') \end{aligned}$$

Wie man durch vergleichenden Adlerblick sieht, ist die Parsevalgleichung (Gleichheit der linken Seiten) äquivalent zu der Beziehung

$$\sum_{n=1}^{\infty} [u_n^*(\vec{x}) u_n(\vec{x}')] = \delta(\vec{x} - \vec{x}'), \tag{3.17}$$

die als Vollständigkeitsrelation bezeichnet wird.

Im endlichdimensionalen Vektorraum findet man die Vollständigkeitsrelation wie folgt:

$$\begin{aligned} |\vec{x}|^2 &= \sum_{i,j} \underbrace{\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j}_{=\delta_{ij}} (\vec{x} \cdot \vec{e}_i)(\vec{x} \cdot \vec{e}_j) = \sum_i (\vec{x} \cdot \vec{e}_i)^2 \\ &= \sum_i \left[\sum_{l,m} x_l (\vec{e}_i)_l x_m (\vec{e}_i)_m \right] = \sum_{l,m} x_l x_m \left(\sum_i (\vec{e}_i)_l (\vec{e}_i)_m \right) \end{aligned}$$

Soll also gelten $|\vec{x}|^2 = \sum_m (x_m)^2$, so muß für die Komponenten der Basisvektoren die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_i (\vec{e}_i)_l (\vec{e}_i)_m = \delta_{lm}$$

gelten.

Wir erkennen also:

Wenn für ein Orthonormalsystem die Vollständigkeitsrelation gilt, dann läßt sich jede quadratintegrable Funktion nach diesem System entwickeln.

Ein Beispiel für ein orthogonales System, welches häufig verwendet wird, obwohl es nicht normierbar ist (man behilft sich mit einem "Normierungsvolumen" und periodischen Randbedingungen, um die Normierbarkeit und das Verschwinden von Randtermen bei der partiellen Integration zu erreichen), ist das System ebener Wellen $(2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})$, das gleichzeitig die Basis für die Fourierentwicklung darstellt. Die Vollständigkeitsrelation ist hier gerade eine bekannte Darstellung der DIRAC'schen Delta-Distribution:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')} = \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \tag{3.18}$$

Da dies gleichzeitig die Lösungen der "zeitunabhängigen" Schrödingergleichung für ein freies Teilchen sind, bedeutet eine Entwicklung nach ebenen Wellen immer eine Entwicklung nach den Zuständen freier Teilchen.

In der Quantenfeldtheorie, die auch in der Theoretischen Festkörperphysik breite Anwendung findet, sind auch die Fourierkoffizienten a_n wieder Operatoren ("Zweite Quantisierung"). Diese Operatoren repräsentieren Teilchenerzeugung ($\hat{a}_n^\dagger$) und -vernichtung ($\hat{a}_n$). Dadurch wird beispielsweise der naive Ansatz, Gitterschwingungen durch freie Quasi-Teilchen zu beschreiben, theoretisch gerechtfertigt.

Vergleich der Schreibweisen und Relationen im endlichdimensionalen Vektorraum und im Hilbertraum

	endlichdim. Vektorraum	Hilbertraum
Beschränkung auf	Vektoren endlicher Länge $\lvert\vec{x}\rvert^2 < \infty$	quadratintegrable Funktionen $\int d^3x \lvert f(\vec{x})\rvert^2 < \infty$
Basis	$\vec{e}_i$	$u_n(\vec{x})$
Orthogonalität	$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$	$\int d^3x\ u_m^*(\vec{x}) u_n(\vec{x}) = \delta_{mn}$
Vollständigkeit	$\sum_i (\vec{e}_i)_l (\vec{e}_i)_m = \delta_{lm}$	$\sum_{n=1}^{\infty} [u_n^*(\vec{x}) u_n(\vec{x}')] = \delta(\vec{x} - \vec{x}')$
Darstellung	$\vec{x} = \sum_i \vec{e}_i (\vec{x} \cdot \vec{e}_i)$	$f(\vec{x}) = \sum_n u_n(\vec{x}) \int d^3x'\ f(\vec{x}') u_n^*(\vec{x}')$

Kapitel 4

Die Unschärferelation

In der Quantenmechanik sind bestimmte Paare von Größen, wie Ort und Impuls, grundsätzlich nicht mehr gleichzeitig scharf meßbar: Es sind dies alle Paare von Observablen, deren quantenmechanische Operatoren nicht kommutieren. Bevor wir die HEISENBERG'sche Unschärferelation herleiten, wollen wir mit der Fouriertransformierten der Wellenfunktion umgehen lernen.

4.1 Quantenmechanik im Impulsraum

Wie wir gesehen haben, bilden ebene Wellen ein vollständiges Orthogonalsystem. Die Lösungen der Schrödingergleichung lassen sich also nach ihnen entwickeln:

$$\Psi(\vec{x},t) = \int d^3k \; g(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \frac{E_{\vec{k}}}{\hbar}t)}. \tag{4.1}$$

Dies sind also Überlagerungen von Wellen mit verschiedenen Wellenzahlen $k := 2\pi/\lambda$. Mit der DE BROGLIE-Relation $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ können wir die Lösungen auch in folgender Form schreiben:

$$\Psi(\vec{x},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3k \; \Phi(\vec{p},t) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - E_{\vec{p}}t)}. \tag{4.2}$$

Dabei ist $\Phi(\vec{p},t)$ die in den Impulsraum (nicht in den Wellenzahlraum) Fourier-Transformierte der Wellenfunktion $\Psi(\vec{x},t)$. [1]

Wir wollen sehen, was uns diese Umformung nützt. Berechnen wir also den Erwartungswert des Impulses, oder besser gleich einer $n-$fachen Potenz davon (Wir rechnen nur den zeitunabhängigen Fall). Die Verallgemeinerung des Ergebnisses für eine beliebige Funktion des Impulses, die eine Taylorentwicklung nach dem Impuls besitzt, ist dann leicht.

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p}^n \rangle &= \int d^3x \; \Psi^*(\vec{x}) \hat{\vec{p}}^n \Psi(\vec{x}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p \int d^3p' \; \Phi^*(\vec{p}') e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{x}} (\frac{\hbar}{i})^n e^{+\frac{i}{\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{x}} \Phi(\vec{p}) \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p \int d^3p' \; \Phi^*(\vec{p}') e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{x}} \vec{p}^n e^{+\frac{i}{\hbar}\vec{p}'\cdot\vec{x}} \Phi(\vec{p})
\end{aligned}$$

[1] Alle folgenden Aussagen gelten nur unter der Einschränkung "wenn die auftretenden Integrale konvergieren". Will man mit den unten benutzten Ableitungen rechnen und soll die FOURIER-Transformation trotzdem bijektiv sein, muß man den Raum der zulässigen Funktionen weiter einschränken, als dies die Forderung der Quadratintegrabilität tut. Man kommt dann zum Raum aller Funktionen, die selbst und in allen Ableitungen für $x \to \infty$ schneller als jede Potenz abfallen. Auf solchen Räumen ist dann der Impulsoperator formal kein selbstadjungierter Operator mehr, weil der Definitionsbereich des adjungierten Operators ein anderer ist.

Diese und andere funktionalanalytische Feinheiten bei der Formulierung der Quantenmechanik müssen hier unterdrückt werden. Der interessierte Leser wird auf das ausgezeichnete Buch von GROSSMANN verwiesen.

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \int d^3p'\ \Phi^*(\vec{p}\,')\vec{p}^{\,n}\Phi(\vec{p}) \int d^3x e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}-\vec{p}\,')\cdot\vec{x}} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \int d^3p'\ \Phi^*(\vec{p}\,')\vec{p}^{\,n}\Phi(\vec{p})(2\pi\hbar)^3\delta(\vec{p}-\vec{p}\,') \\
&= \int d^3p\ \vec{p}^{\,n}|\Phi(\vec{p})|^2.
\end{aligned}
$$

Die Analogie zur entsprechenden Formel im Ortsraum

$$\langle \vec{x}^{\,n}\rangle = \int d^3x\ \vec{x}^{\,n}|\Psi(\vec{x})|^2$$

ist augenfällig. Wir müssen also das Quadrat der Fourier-Transformierten $|\Phi(\vec{p})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum interpretieren, also als Wahrscheinlichkeit pro Meßvolumen, daß im Zustand Φ ein Impuls $\vec{p}$ gemessen wird. (Wie ändert sich die Rechnung, wenn man die Zeitabhängigkeit berücksichtigt?)

Genauso wie wir Wellenmechanik im Ortsraum betrieben haben, können wir die Wellenmechanik im Impulsraum formulieren. Dabei wird der Impulsoperator zur bloßen Multiplikation mit der Impulsvariable, der Ortsoperator hat im Impulsraum die Form:

$$\hat{r}_i = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_i} \quad \text{oder} \quad \hat{\vec{r}} = -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_p. \tag{4.3}$$

Dies ist also (bis aufs Vorzeichen!) eine vollkommene Entsprechung zur Ortsraum-Formulierung.

Erinnern wir uns an die äquivalenten Formulierungen in der Klassischen Mechanik: Die klassischen HAMILTON'schen Bewegungsgleichungen sind (ebenfalls bis auf ein Vorzeichen!) symmetrisch unter Vertauschung von Orts- und Impulsvariablen, außerdem gibt es eine kanonische Transformation, welche genau die Vertauschung von Orts- und Impulsvariablen vermittelt.

Es bliebe noch zu überprüfen, daß die Fouriertransformation, so wie oben definiert, eine normierte Funktion im Ortsraum auch stets in eine normierte Funktion im Impulsraum überführt. Da die Rechnung aber mit den Mitteln der eben gezeigten Rechnungen auskommt, bleibt dies dem Leser als Übung überlassen. Im eindimensionalen Fall ist der Normierungsfaktor $(2\pi\hbar)^{-1}$, entsprechend ändert sich der Normierungsfaktor der verwendeten Darstellung der Deltadistribution in $(2\pi\hbar)$.

Die gewonnenen Ergebnisse können wir benutzen, um das Unschärfeprodukt für Ort und Impuls einfacher zu berechnen.

4.2 Das Unschärfeprodukt für ein Gauß'sches Wellenpaket

Im Folgenden werden wir nur eindimensional rechnen, da der dreidimensionale Fall keine weiteren Erkenntnisse bringt.

Wir wählen die Anfangsbedingung so, daß das "Teilchen" bei $x = 0$ lokalisiert ist, daß die Wellenfunktion also in unmittelbarer Nähe von Null verschieden ist. Dies wird geleistet durch

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\frac{i}{\hbar}p_0 x}.$$

Diese spezielle Anfangsbedingung beschreibt ein sogenanntes "GAUSS'sches Paket" ebener Wellen. Wir hätten auch ein anderes Wellenpaket wählen können, beispielsweise ein rechteckiges, aber das verkompliziert die Rechnung unnötig. In gewisser Weise ist das GAUSS'sche Paket jedoch ausgezeichnet; wir werden das noch feststellen.

Wie man leicht sieht, ist der Erwartungswert des Ortes für $t = 0$ Null: $\langle x\rangle = 0$. Daher wollen wir als nächstes das Schwankungsquadrat des Ortes ausrechnen. Dabei gilt: [2]

$$\begin{aligned}(\Delta x)^2 &= \langle x^2\rangle - \underbrace{\langle x\rangle^2}_{=0} \\ &= \frac{\int dx|\Psi|^2 x^2}{\int dx|\Psi|^2} = \frac{\int dx x^2 e^{-x^2/a^2}}{\int dx e^{-x^2/a^2}} \\ &= \frac{d}{d(\frac{1}{a^2})}\int dx e^{-x^2/a^2} = \int dx x^2 e^{-x^2/a^2} = \frac{a^2}{2}.\end{aligned}$$

Die Ortsunschärfe (die mittlere Schwankung) des GAUSS'schen Wellenpaketes ist also $\Delta x = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

Nun berechnen wir die Impulsunschärfe. Dazu berechnen wir die Fourier-Transformierte explizit:

$$\begin{aligned}\Phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dx\, e^{-\frac{x^2}{2a^2}-\frac{i}{\hbar}(p-p_0)x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-p_0)^2}\underbrace{\int dx\, e^{-\frac{(x+\frac{i}{\hbar}a^2(p-p_0))^2}{2a^2}}}_{=\sqrt{2\pi a^2}} \\ &= \sqrt{\frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-p_0)^2}.\end{aligned}$$

Zur Kontrolle führen wir die Rücktransformation durch:

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\sqrt{\frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}}\int dp\, e^{+\frac{i}{\hbar}px} e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-p_0)^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\sqrt{\frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\frac{i}{\hbar}p_0 x}\underbrace{\int dp\, e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}((p-p_0)-\frac{i\hbar x}{a^2})^2}}_{=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{a^2}}} \\ &= = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}+\frac{i}{\hbar}p_0 x} = \Psi(x).\end{aligned}$$

Wir finden für den Erwartungswert des Impulses, der natürlich nicht verschwindet:

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp'\; p'\; e^{\frac{a^2}{\hbar^2}(p'-p_0)^2} \\ &= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp\; \underbrace{p\, e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2}}_{ungerade} + \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp\; p_0\; e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2} \\ &= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}} p_0\sqrt{\frac{\pi\hbar^2}{a^2}} = p_0.\end{aligned}$$

[2] Für jede *lineare* Mittelung gilt die Formel:

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A\rangle)^2\rangle = \langle (A^2 - 2\langle A\rangle A + (\langle A\rangle)^2)\rangle = \langle A^2\rangle(\langle A\rangle)^2.$$

Für den Erwartungswert des Impulsquadrates gilt entsprechend: [3]

$$\begin{aligned}
\langle p^2\rangle &= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp' p'^2 e^{\frac{a^2}{\hbar^2}(p'-p_0)^2} \\
&= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp (p+p_0)^2 e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2} \\
&= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp p^2 e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2} + \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp \underbrace{2p\, p_0 e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2}}_{ungerade} + \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\int dp\, p_0^2 e^{\frac{a^2}{\hbar^2}p^2} \\
&= \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\frac{\hbar^3\sqrt{\pi}}{2a^3} + \frac{a}{\hbar\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\hbar^2\pi}{a^2}}p_0^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{2a^2} + p_0^2 = \frac{\hbar^2}{2a^2} + \langle p\rangle^2.
\end{aligned}$$

Damit gilt:

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2\rangle - (\langle p\rangle)^2 = \frac{\hbar^2}{2a^2}. \tag{4.4}$$

Also beträgt das Schwankungsquadrat $\Delta p = \frac{\hbar}{a\sqrt{2}}$.

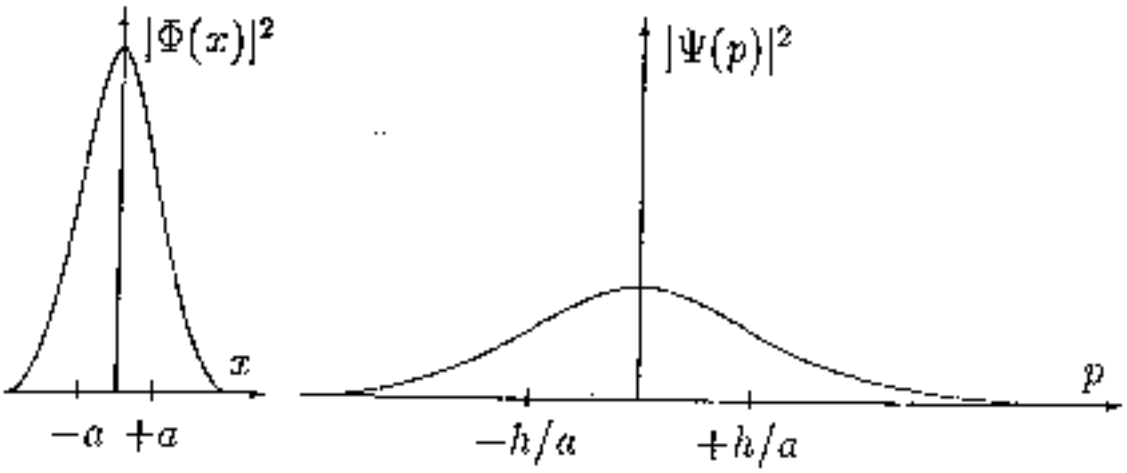


Abbildung 4.1: Schwankungsbreite von Ort und Impuls sind umgekehrt proportional

Damit stellen wir fest: *Egal*, wie wir mit unserem frei wählbaren Parameter a die Breite des Wellenpaketes im Ortsraum festlegen, die Breite des Wellenpaketes im Impulsraum verändert sich reziprok dazu, gerade so, daß das Unschärfeprodukt den Wert

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \tag{4.5}$$

erhält. Dies ist Heisenbergs Unschärferelation: Wenn wir Ort und Impuls versuchen genau zu messen, dann ist das Produkt der Unschärfe (die Streuung der Meßwerte bei wiederholter

[3] Wir haben in den Rechnungen verwendet:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-\frac{x^2}{a^2}) = \sqrt{\pi a^2} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\exp(-\frac{x^2}{a^2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi a^3}.$$

Versuchsdurchführung) in jeder Komponente stets größer oder gleich $\hbar/2$. Ein Materiewellenpaket ("Teilchen") mit scharf lokalisiertem Impuls hat also eine große Unsicherheit in der Ortsmessung. Entsprechend weist ein im Ort scharf lokalisiertes Teilchen in der Messung seines Impulses eine große Streuung auf. Da die Fouriertransformierte der DIRAC'schen Deltadistribution eine Konstante ist (und umgekehrt), ergeben sich die Grenzfälle:

Ein Teilchen mit exakt bestimmtem Ort erlaubt keine Aussage über seinen Impuls.

Ein Teilchen mit exakt bestimmtem Impuls erlaubt keine Aussage über seinen Ort.

Was ist nun das Besondere am GAUSS'schen Wellenpaket? Wir haben gesehen, daß die Fourier-Transformierte einer GAUSS-Funktion wieder eine GAUSS-Funktion ist. Dieser ausgezeichneten Rolle verdankt das GAUSS-Paket die Eigenschaft, der quantenmechanische Zustand mit der *minimalen* Unschärfe ist. Dies kann man auch daran sehen, daß das nach der Schrödingergleichung bestimmte zeitliche Verhalten des GAUSSpaketes ein Zerfließen des Wellenpaketes bedeutet - dabei nimmt nicht nur die Ortsunschäfe zu, sondern auch das Unschärfeprodukt zu.

Daß das Unschärfeprodukt für keine Lösung der Schrödingergleichung einen noch kleineren Wert erreichen kann, zeigt auch die folgende Rechnung.

4.3 Das Unschärfeprodukt für beliebige nichtvertauschende Observable

Wir wollen sehen, ob man das Unschärfeprodukt für zwei beliebige Observablen $\hat{A}$ und $\hat{B}$, die möglicherweise (ebenso wie Ort und Impuls) nicht vertauschen, allgemein abschätzen kann.

Dazu nehmen wir zunächst an, daß die Erwartungswerte dieser Größen verschwinden, tun sie es nicht, so wollen wir die Operatoren transformieren gemäß

$$\begin{aligned} \hat{C} &:= \hat{A} - \langle A \rangle \\ \hat{D} &:= \hat{B} - \langle B \rangle, \end{aligned} \tag{4.6}$$

und mit diesen skalenverschobenen Operatoren weiterrechnen.

Wir konstruieren für alle reellen λ den Operator

$$\hat{S} := \hat{C} + i\lambda\hat{D}, \tag{4.7}$$

der im Gegensatz zu den hermiteschen Operatoren $\hat{C}$ und $\hat{D}$ nicht hermitesch ist (außer für $\lambda = 0$).

Wir können aber davon ausgehen, daß für jede beliebige Wellenfunktion Ψ das Integral über das Betragsquadrat von $\hat{S}\Psi$ einen nichtnegativen Wert annimmt:

$$\begin{aligned} 0 \;\leq\; & \int d^3x\, |\hat{S}\Psi|^2 = \int d^3x\, (\hat{S}\Psi)^*(\hat{S}\Psi) \\ =\; & \int d^3x\, ((\hat{C} + i\lambda\hat{D})\Psi)^*((\hat{C} + i\lambda\hat{D})\Psi) \\ =\; & \int d^3x\, (\hat{C}\Psi)^*(\hat{C}\Psi)(-i\lambda)(+i\lambda) \int d^3x\, (\hat{D}\Psi)^*(\hat{D}\Psi) \\ & \qquad +i\lambda \left(\int d^3x\, (\hat{C}\Psi)^*(\hat{D}\Psi) - \int d^3x\, (\hat{D}\Psi)^*(\hat{C}\Psi) \right) \\ =\; & \int d^3x\, (\hat{C}\Psi)^*(\hat{C}\Psi) + \lambda^2 \int d^3x\, (\hat{D}\Psi)^*(\hat{D}\Psi) + i\lambda \left(\int d^3x\, \Psi^*(\hat{C}\hat{D}\Psi) - \int d^3x\, \Psi^*(\hat{D}\hat{C}\Psi) \right) \\ =\; & \langle C \rangle + \lambda^2 \langle D \rangle + i\lambda \int d^3x\, \Psi^*((\hat{C}\hat{D} - \hat{D}\hat{C})\Psi) \\ =\; & \langle C \rangle + \lambda^2 \langle D \rangle + i\lambda \langle [\hat{C}, \hat{D}] \rangle. \end{aligned} \tag{4.8}$$

Dabei ist $[\hat{C}, \hat{D}]$ definiert als Kommutator der beiden Operatoren:

$$[\hat{C}, \hat{D}] := (\hat{C}\hat{D} - \hat{D}\hat{C}). \tag{4.9}$$

Da der Ausdruck 4.8 eine nichtnegative reelle Zahl ist, muß der Erwartungswert des Kommutators eine rein-imaginäre Größe sein. Einen hermiteschen Operator liefert dagegen $i \cdot [\hat{C}, \hat{D}]$.

Die Ungleichung 4.8 gilt für alle reellen λ. Das bedeutet, daß das auftretende Polynom keine oder höchstens eine Nullstelle haben darf. Also muß der Radikand kleiner oder gleich Null sein! Das bedeutet

$$\Big(\langle[\hat{C}, \hat{D}]\rangle\Big)^2 - 4(\langle\hat{C}^2\rangle)^2(\langle\hat{D}^2\rangle)^2 \leq 0$$

oder

$$(\langle C\rangle\ \langle D\rangle)^2 \geq \frac{1}{4}(i\langle[\hat{C}, \hat{D}]\rangle)^2.$$

Setzen wir wieder die unverschobenen Operatoren ein, so finden wir unter Berücksichtigung von

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

sowie

$$[\hat{C}, \hat{D}] = [\hat{A}, \hat{B}],$$

Einsetzen und Wurzelziehen die Relation

$$\Delta A\ \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|. \tag{4.10}$$

Dies ist die Unschärferelation für zwei beliebige Observablen A und B :

Falls A und B vertauschen, so kann das Unschärfeprodukt beliebig klein oder Null werden; die Quantenmechanik schränkt die gleichzeitigen Aussagen über diese Größen nicht ein, man nennt sie auch "kompatible Größen".

Falls A und B nicht vertauschen, der Kommutator also nicht verschwindet, so bedingt sich die Unbestimmtheit in beiden Variablen gegenseitig; die genauere Messung der einen resultiert in einer stärkeren Streuung in der anderen Variablen. Das Unschärfeprodukt wird durch den Erwartungswert des Kommutators gemäß Gleichung 4.10 nach unten abgeschätzt.

Kapitel 5

Der Harmonische Oszillator

Obwohl der harmonische Oszillator in der Klassischen Physik hinreichend breitgetreten wurde, wird er hier noch einmal quantenmechanisch aufgerollt. Warum?

In vielen Fällen, wo nur kleine Auslenkungen aus der Ruhelage auftreten, kann das Potential näherungsweise als quadratisch angenommen werden. Ein wichtiges Beispiel sind Gitterschwingungen im Festkörper; wir werden schon beim einfachen harmonischen Oszillator ein Verfahren kennenlernen, dessen Interpretation als Teilchenerzeugung und Teilchenvernichtung bei den Gitterschwingungen seine Entsprechung im Konzept der Phononen als Quasiteilchen hat.

Auch die Quantisierung des elektromagnetischen Strahlungsfeldes weist Gemeinsamkeiten auf. Die "Teilchen" der zugehœrigen Theorie sind die Photonen.

Allen angesprochenen Teilchen und Quasiteilchen ist gemeinsam, daß sie ganzzahligen Spin haben und die sie beschreibenden Operatoren den BOSE-Vertauschungsrelationen gehorchen. Der Zusammenhang von Vertauschungsrelation, Spin und der zugehörigen Quantenstatistik ist fundamental in der Natur und teilt –ohne experimentellen Hinweis auf Ausnahmen– alle Teilchen und quantenfeldtheoretisch eingeführten Quasiteilchen in Bosonen und Fermionen (Dies ist die "Folkloreversion" des Spin-Statistik-Theorems).

Der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

Wir rechnen wieder eindimensional und betrachten nur stationäre Lösungen, also solche, deren Zeitabhängigkeit gegeben ist durch

$$\Psi(x,t) = \Psi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Dem Potentialterm haben wir noch eine Konstante zu verleihen; mit Blick auf die klassischen Lösungen –denn wir sind ja nicht sicher, ob wir für eine "Federkonstante" eine quantenmechanische Entsprechung finden– schreiben wir den Potentialterm als Funktion der "klassischen" Eigenfrequenz ω. Damit lautet der Hamiltonoperator:

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

Die zu lœsende Schrödingergleichung lautet also:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\Psi(x) = E\Psi(x). \tag{5.1}$$

Die Lösung dieser Gleichung werden wir auf verschiedene Arten angehen.

5.1 Direkte Lösung

Transformation auf dimensionslose Variable

Wir setzen

$$q := x \cdot \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \text{ und } \lambda := \frac{2E}{\hbar\omega}$$

und erhalten die Differentialgleichung

$$\left(\frac{d^2}{dq^2} - q^2 + \lambda\right)\Psi(q) = 0. \tag{5.2}$$

Lösung mit Potenzreihenansatz

Wir fragen, wie die Lösungen sich für große q verhalten. Dort kann offenbar die Konstante λ vernachlässigt werden. Die Lösungen haben dann das asymptotische Verhalten

$$\Psi(q) \propto e^{-\frac{1}{2}q^2} \text{ für } q \to \infty. \tag{5.3}$$

Wir wollen diese asymptotische Lösung als Faktor abseparieren und machen daher den Potenzreihenansatz

$$\Psi(q) = e^{-\frac{1}{2}q^2} \cdot H(q) \text{ mit } H(q) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu q^\nu. \tag{5.4}$$

Das Einsetzen der Ableitungen

$$\begin{aligned}
\frac{d\Phi}{dq} &= -qe^{-\frac{1}{2}q^2}H(q) + e^{-\frac{1}{2}q^2}H'(q) \\
\frac{d^2\Phi}{dq^2} &= -e^{-\frac{1}{2}q^2}H(q) + q^2e^{-\frac{1}{2}q^2}H(q) - 2qe^{-\frac{1}{2}q^2}H'(q) + e^{-\frac{1}{2}q^2}H''(q)
\end{aligned}$$

in die Differentialgleichung liefert:

$$H''(q) - 2qH'(q) + (\lambda - 1)H(q) = 0.$$

Setzen wir die Potenzreihe ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\sum_{\nu=0}^{\infty}\left[\nu(\nu-1)a_\nu q^{\nu-2} - 2qa_\nu\nu q^{\nu-1} + (\lambda-1)a_\nu q^\nu\right] &= 0 \\
\text{oder } \sum_{\nu=0}^{\infty}\left[(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2}q^\nu - 2a_\nu\nu q^\nu + (\lambda-1)a_\nu q^\nu\right] &= 0
\end{aligned}$$

und der Koeffizientenvergleich liefert die Rekursionsformel:

$$(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} = (2\nu + 1 - \lambda)a_\nu. \tag{5.5}$$

Für große ν läßt sich die Rekursionsformel näherungsweise durch

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} \approx \frac{2}{\nu}$$

ausdrücken. Dies wäre aber die Rekursionsformel für die Koeffizienten der Reihenentwicklung von $q \cdot e^{+q^2}$, und das bedeutet, daß sich unsere (allgemeine) Lösung im Unendlichen verhält wie

$$\Psi \propto q \cdot e^{+\frac{1}{2}q^2}$$

– und somit keine normierbare Lösung ergibt!

Der einzige Ausweg, um zu normierbaren Lösungen zu gelangen, ist, daß die Potenzreihe bei irgend einem $a_{\nu+2}$ abbricht; dies geschieht genau dann, wenn $\lambda = 2\nu + 1$. In diesem Fall bricht also entweder die Partialreihe mit geraden oder die mit ungeraden Koeffizienten ab; da nur eine Partialreihe zum Abbruch kommen kann, müssen die Koeffizienten der jeweils anderen Partialreihe gleich Null gesetzt werden. Es wird also zwei Klassen von Lösungsfunktionen geben, abwechselnd gerade und ungerade Funktionen.

Für λ sind nur ungerade natürliche Zahlen erlaubt; zu jedem natürlichen n gehört ein Eigenwert $\lambda_n = 2n + 1$. Die zugehörige Energie des Zustandes ist wegen $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ gegeben durch:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \tag{5.6}$$

Aus der Forderung der Normierbarkeit der Lösungen –also einer Randbedingung– haben wir als Konsequenz die Quantisierung der Energieniveaus erhalten.

Diskussion der Nullpunktsenergie

Im Grundzustand $n = 0$ finden wir eine "Nullpunktsenergie" $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \neq 0$ vor; die zugehörige Wellenfunktion lautet

$$\Psi_0 = a_0 e^{-\frac{1}{2}q^2} = a_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}.$$

Vergleichen wir dies mit dem GAUSS'schen Wellenpaket, so erhalten wir hier eine Ortsunschärfe von $(\Delta x)^2 = \hbar/2m\omega$. Nach der HEISENBERG'schen Unschärferelation ist diese Ortsunschärfe nur vereinbar mit einer minimalen Impulsunschärfe von

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2\rangle - \underbrace{\langle p\rangle^2}_{=0} = \frac{\hbar^2}{4(\Delta x)^2} = \frac{1}{2}m\hbar\omega.$$

Für stationäre Zustände im quadratischen Potential ist der Erwartungswert potentieller und kinetischer Energie zu jedem Zeitpunkt gleich [1] ,also ist die Energie unseres Grundzustandes das Doppelte des Erwartungswertes von $p^2/2m$, und mit unserem minimalen Unschärfeprodukt finden wir:

$$\langle E_0\rangle = 2\langle\frac{p^2}{2m}\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Wir sehen: Die Nullpunktsenergie ist eine Konsequenz der Unschärferelation. Jeder Zustand geringerer Energie würde der Unschärferelation widersprechen. Daß es gerade einen Zustand mit dieser minimalen Energie gibt, ist eigentlich erstaunlich, denn wir hatten für *freie* Wellenpakete gesehen, daß eine solches minimales Unschärfeprodukt nicht für alle Wellenpakete erreicht wird. In gebundenen Zuständen können Lösungen mit konstanter minimaler Unschärfe existieren, ein "Zerfließen" von Wellenpaketen findet nicht statt.

Im Vergleich mit dem klassischen Fall fällt auf, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch außerhalb der klassischen Umkehrpunkte nicht verschwindet. Sie fällt allerdings quadratisch exponentiell ab.

[1] Quantenmechanisches Virialtheorem (Übungsaufgabe): $\langle\vec{p}^2/2m\rangle = \langle\frac{1}{2}\vec{r}\cdot(\vec{\nabla}V(\vec{r}))\rangle$. Hinweis: Berechne $\langle\vec{\nabla}\vec{r}V(\vec{r})\rangle$ und beachte die vektoriellen Vertauschungsrelationen (nachprüfen) $[\vec{p},\vec{r}] = 3\frac{\hbar}{i}$ und $[\vec{p}^2,\vec{r}] = 2\frac{\hbar}{i}\vec{p}$. Zeige dann, daß im quadratischen Potential $V(\vec{r}) = |\vec{r}|^2$ gilt: $\langle V(\vec{r})\rangle = \langle p^2/2m\rangle$.

Berechnung der Hermite-Polynome

Wenn wir die Quantisierungsbedingung $\lambda = 2n + 1$ in die Differentialgleichung einsetzen, so finden wir die Differentialgleichung der HERMITE-Polynome:

$$H_n^{''}(q) - 2qH_n^{'}(q) + 2nH_n(q) = 0. \tag{5.7}$$

Eine elegante Möglichkeit, eine geschlosssene Darstellung der HERMITE-Polynome zu gewinnen, ergibt sich unter Verwendung der Erzeugenden Funktion

$$S(q,S) = e^{-S^2+2Sq} = e^{q^2-(S-q)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!} S^n.$$

Unter Bildung der $k-$fachen Ableitung nach S an der Stelle $S = 0$ erhalten wir:

$$\left.\frac{d^k S(q,S)}{dS^k}\right|_{S=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(q)}{n!} \left.\frac{d^k S^n}{dS^k}\right|_{S=0} = \frac{H_k(q)}{k!} \underbrace{\frac{d^k S^k}{dS^k}}_{=k!} = H_k(q).$$

Es gilt aber:

$$\frac{d^k S(q,S)}{dS^k} = e^{q^2} \frac{d^k}{dS^k} e^{-(S-q)^2} = (-1)^k e^{q^2} \frac{d^k}{dq^k} e^{-(S-q)^2},$$

und dies liefert die Rekursionsformel für die HERMITE-Polynome:

$$H_k(q) = (-1)^k e^{q^2} \frac{d^k}{dq^k} e^{-q^2}. \tag{5.8}$$

Die ersten HERMITE-Polynome lauten:

$$H_0(q) = 1, \quad H_1(q) = 2q, \quad H_2(q) = 4q^2 - 2, \quad H_3(q) = 8q^3 - 12q.$$

Wie man sieht, wechseln Funktionen gerader und ungerader Parität einander ab.

5.2 Lösung mittels Operatorenalgebra

Es gibt noch eine elegantere Methode, die Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator zu lösen. Wieder wollen wir mit dimensionslosen Variablen rechnen, führen aber diesmal eine andere Energievariable ein, um die Nullpunktsenergie nicht immer mitschreiben zu müssen. Mit

$$q := x \cdot \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad \text{und} \quad \mathcal{E} := \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$$

erhalten wir die Schrödingergleichung

$$\frac{1}{2}\left[-\frac{d^2}{dq^2} + q^2\right]\Phi(q) = (\mathcal{E} - \frac{1}{2})\Phi(q),$$

die wir aber analog der Zerlegung $a^2 - b^2 = (a+b)(a-b)$ noch weiter umformen wollen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Faktoren nicht vertauschen, es gilt nämlich

$$\begin{aligned}
(\mathcal{E} - \frac{1}{2})\Phi(q) &= \frac{1}{2}(-\frac{d}{dq} + q)(+\frac{d}{dq} + q)\Phi(q) \\
&= \frac{1}{2}(-\frac{d^2}{dq^2} + q\frac{d}{dq} - \frac{d}{dq}q + q^2)\Phi(q) \\
&= \frac{1}{2}(-\frac{d^2}{dq^2} + q^2 - 1)\Phi(q)
\end{aligned}$$

(der Extraterm entspricht gerade der Nullpunktsenergie), und mit den Operatoren

$$\hat{b}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}}(-\frac{d}{dq} + q) \quad \text{und} \quad \hat{b} := \frac{1}{\sqrt{2}}(+\frac{d}{dq} + q)$$

schreibt sich die Schrödingergleichung wie folgt:

$$\hat{b}^\dagger \; b \; \Phi = \mathcal{E} \; \Phi. \tag{5.9}$$

Für die beiden neu eingeführten Operatoren gilt die Vertauschungsregel (Dies ist die Vertauschungsregel für Bose-Operatoren!)

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 \tag{5.10}$$

und die Transformation auf Orts- und Impulsoperatoren lautet explizit:

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\frac{i}{\hbar} \, \hat{p} \, \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} + \; \hat{x} \, \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right)$$
$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(+\frac{i}{\hbar} \, \hat{p} \, \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} + \; \hat{x} \, \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \right).$$

Hier sieht man direkt, daß $\hat{b}^\dagger$ und $\hat{b}$ jeweils hermitesch adjungiert zueinander sind. Die Rücktransformation findet man durch

$$\hat{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b} + \hat{b}^\dagger)\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad \text{und} \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\hbar}{i}(\hat{b} - \hat{b}^\dagger)\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

Berechnung des untersten Zustands

Dazu multiplizieren wir die Schrödingergleichung mit Φ^* und integrieren:

$$\mathcal{E} = \int dq \; \Psi^* \mathcal{E} \Psi = \int dq \; \Psi^* \hat{b}^\dagger \hat{b} \Psi = \int dq \; (\hat{b}\Psi)^* (\hat{b}\Psi) = \int dq \; |\hat{b}\Psi|^2 \geq 0.$$

Die Energieeigenwerte sind also nach unten beschränkt; nehmen wir an, daß der unterste Wert $\mathcal{E} = 0$ (dies entspricht der Energie $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$) auch angenommen wird und zu ihm ein Zustand Φ_0 gehört:

$$\hat{b}^\dagger \hat{b} \Psi_0 = \mathcal{E} \Psi_0.$$

Wir wollen sehen, was die Anwendung von $\hat{b}$ auf diese Gleichung ergibt:

$$\begin{aligned} \hat{b}\hat{b}^\dagger \hat{b}\Psi_0 &= \mathcal{E}\hat{b}\Psi_0 \\ (\hat{b}^\dagger \hat{b} + 1)\hat{b}\Psi_0 &= \mathcal{E}\hat{b}\Psi_0 \\ \hat{b}^\dagger \hat{b}(\hat{b}\Psi_0) &= (\mathcal{E} - 1)(\hat{b}\Psi_0) \end{aligned}$$

Dies würde aber –im Widerspruch zu unserer Abschätzung– bedeuten, daß $(\hat{b}\Psi_0)$ ein Zustand zum Eigenwert $(\mathcal{E} - 1)$ ist. Wir erkennen: Der Zustand $(\hat{b}\Psi_0)$ muß identisch verschwinden:

$$\hat{b}\Psi_0 \equiv 0 \quad \text{und daher} \quad (\frac{d}{dq} + q)\Psi_0 \equiv 0.$$

Diese Differentialgleichung löst man leicht, und wir erkennen wieder:

$$\Psi_0 = a_0 e^{-\frac{1}{2}q^2}. \tag{5.11}$$

Daß zu Φ_0 tatsächlich der Eigenwert $\mathcal{E} = 1$ gehört, zeigt auch die Schrödingergleichung, wenn wir berücksichtigen, daß $\hat{b}\Phi_0 \equiv 0$:

$$\mathcal{E}\Phi_0 = \hat{b}^\dagger \underbrace{\hat{b}\Phi}_{\equiv 0} = \hat{b}^\dagger 0 = 0. \tag{5.12}$$

So haben wir mit Hilfe der Operatorenalgebra auch hier den Energieeigenwert $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ errechnet.

Berechnung der höheren Zustände

Wenden wir den Operator $\hat{b}^\dagger$ auf die Schrödingergleichung an, so finden wir:

$$\mathcal{E}\hat{b}^\dagger\Psi = \hat{b}^\dagger\mathcal{E}\Psi = \hat{b}^\dagger\hat{b}^\dagger\hat{b}\Psi = \hat{b}^\dagger(\hat{b}\hat{b}^\dagger - 1)\Psi = (\hat{b}^\dagger\hat{b} - 1)\hat{b}^\dagger\Psi,$$

das heißt, $\Psi_1 := \hat{b}^\dagger\Psi$ ist Eigenfunktion zum Energieeigenwert $(\mathcal{E}+1)$; er hat also die Energie $E_1 = (\frac{1}{2}+1)\hbar\omega$.

Die $n-$fache Anwendung des Operators $\hat{b}^\dagger$ ergibt analog:
$\Psi_n = (\hat{b}^\dagger)^n\Psi_0$ ist Eigenfunktion zur Energie $E_n = (\frac{1}{2}+n)\hbar\omega$.
Die Eigenfunktionen findet man nach dem gleichen Prinzip:

$$\Psi_n = \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(-\frac{d}{dq}+q)\right]^n e^{-\frac{1}{2}q^2} =: a_n H_n e^{-\frac{1}{2}q^2}.$$

Dabei sind H_n die bereits bekannten HERMITE-Polynome, für die wir hier noch eine weitere Darstellung erhalten haben:

$$H_n = e^{+\frac{1}{2}q^2}(-\frac{d}{dq}+q)^n e^{-\frac{1}{2}q^2}. \tag{5.13}$$

Die Deutung der Operatoren

Wird der Operator $\hat{b}^\dagger$ auf einen Zustand Φ_n angewandt, so erhält man (bis auf eine Normierungskonstante) den nächsthöheren Zustand Φ_{n+1}, der (unabhängig von n) stets eine um $\hbar\omega$ höhere Energie besitzt. Analog überführt der Operator $\hat{b}$ den harmonischen Oszillator in den nächstniedrigeren energetischen Zustand (sofern nicht schon der niedrigste Zustand erreicht war).

Aber anstatt zu sagen "Der Oszillator befindet sich in einem Zustand der Energie $n \cdot \hbar\omega$ plus Nullpunktsenergie" könnten wir mit der gleichen Berechtigung sagen: "Der Oszillator hat n Schwingungsquanten der Energie $\hbar\omega$ aufgenommen", denn zwischen allen Zuständen liegt die gleiche Energiedifferenz und die Erzeugung des Quasiteilchens wird (unabhängig von n) stets durch den gleichen Operator $\hat{b}^\dagger$ beschrieben; die Vernichtung eines Quasiteilchens (sofern noch eins existiert) durch den Operator $\hat{b}$.

Insoweit ist nicht durch ein Experiment entscheidbar, ob man von verschiedenen "Zuständen" oder von gleichen "Quasiteilchen" in demselben Zustand sprechen muß. Es ist insoweit eine Frage der Interpretation der physikalischen Theorie und nicht mehr eine Frage der Physik.

Die neue Interpretation gewinnt dadurch an Attraktivität, daß man beispielsweise die Emission und Absorption von Lichtquanten mit solchen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren identifizieren kann. (Dazu muß man natürlich für die vermittelnde Wechselwirkung eine geeignete theoretische Formulierung finden. Insbesondere muß man Systeme mit veränderlicher Teilchenzahl beschreiben können; dies gelingt mit dem Konzept der "Zweiten Quantisierung" und dem FOCK-Raum.)

In der Quantenfeldtheorie wird die Quasiteilchen-Interpretation noch viel augenfälliger, da sich die Objekte im allgemeinen auch räumlich bewegen. Alle Quasiteilchen, die durch BOSE-Vertauschungsrelationen beschrieben werden, können die gleichen Zustände besetzen (und tun dies auch für den Temperaturgrenzwert $T \to 0$ – die sogenannte BOSE-Kondensation).

Für Fermionen, die durch das PAULI-Prinzip an der Mehrfachbesetzung von Zuständen "gehindert" werden, gelten andere Vertauschungsregeln, bei ihnen tritt anstelle des Kommutators der Antikommutator $[Ba]^+ = BA + AB$ für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.

Geometrische Deutung der Energiequantisierung

Der klassische harmonische Oszillator

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

hat als Trajektorie im Phasenraum eine Ellipse, deren Halbachsen $\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ in $q-$Richtung und $\sqrt{2mE}$ in $p-$Richtung betragen.

Das klassische Phasenintegral, für das BOHR und SOMMERFELD eine Quantisierungsbedingung postuliert hatten, hat hier den Wert

$$\oint p\, dq \; = \pi\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\sqrt{2mE} = 2\pi\frac{E}{\omega}$$

Setzt man die Energieeigenwertleiter des harmonischen Oszillators ein, so findet man als Phasenintegral

$$\oint p\, dq \; = nh + \frac{1}{2}h$$

Dies weicht von der BOHR'schen Quantisierungsbedingung, die ja nur ein halbklassischer Ansatz war, um die Konstante $\frac{1}{2}\hbar$ ab, den sogenannten MASLOV-Index ab. Er hängt von den Randbedingungen des gegebenen Systems ab; ist jedoch immer eine Konstante der Größenordnung $1 \cdot \hbar$.

Für viele Systeme lassen sich solche quasiklassischen Quantisierungsbedingungen angeben. Für das Wasserstoffatom gelten die Bedingungen (nach LANDAU Band III, §48):

$$\oint p_r dr = h(n + \frac{1}{2}), \qquad \oint p_\theta d\theta = h(l - m + \frac{1}{2}) \quad \text{und} \quad \oint p_\phi d\phi = hm.$$

Kapitel 6

Der Matrixkalkül der Quantenmechanik

In diesem Kapitel werden wir sehen, daß die mit Operatoren formulierte Quantenmechanik äquivalent zu einer Formulierung mit Matrizen in einem beliebigen abzählbaren vollständigen Orthonormalsystem ist. Allein das kann praktisch in vielen Fällen erfolgreich verwendet werden; die Atomphysik lebt geradezu davon.

Wenn wir hier eine Formulierung mit Matrixkomponenten und speziellen Basissystemen herleiten, können wir dann nicht –genau wie in der endlichdimensionalen Linearen Algebra– eine Formulierung mit Vektoren (statt mit Vektorkomponenten) und Matrizen (statt mit Matrixkomponenten) angeben? Dies ist möglich, es ist die von DIRAC eingeführte Vektornotation der "Bra"- und "Ket"- Vektoren.

Der Schritt von der Schrödingerschen Wellenmechanik im Ortsraum zur allgemein formulierten (aber abstrakten) Quantenmechanik im Hilbertraum der DIRAC-Vektoren entspricht der Einfürung von Vektoren für Ort, Impuls, ... in der Klassischen Mechanik anstelle von koordinatensystemabhängigen Gleichungen für die einzelnen Komponenten!

Vielleicht ist damit dem einen oder anderen Studenten die Hemmschwelle vor der DIRAC-Notation genommen. Die mathematischen und auch philosophischen Probleme der Quantenmechanik liegen an ganz anderen Stellen; es bietet sich sogar die Möglichkeit, den Begriff des quantenmechanischen "Zustands" direkt im Formalismus zu identifizieren. Ein Zustand wird danach durch einen "Ket"-Vektor "repräsentiert". Da solche Vektoren nicht anschaulich dargestellt werden können – wie dies mit der SCHRÖDINGER'schen Wellenfunktion noch beinahe möglich war – ist dann auch klargestellt, daß ein quantenmechanischen Zustand im allgemeinen nicht mit Mitteln unserer Anschauung darstellbar ist.

6.1 Darstellung von Operatoren durch Matrizen

Ohne die Vektornotation schon hier einführen zu müssen, werden wir die Äqivalenz der (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung mit einer Matrixgleichung zeigen können. Diese Formulierung der Quantenmechanik wurde von HEISENBERG unabhängig von SCHRÖDINGER erdacht; erst nachträglich stellte er fest, daß beide Formulierungen gleichwertig sind.

Wir wollen ein vollständiges orthonormales System von Funktionen $u_n(x)$ benutzen, für das also Orthogonalitätsrelation und Vollständigkeitsrelation

$$\int dx\; u_m^*(x) u_n(x) = \delta_{mn} \tag{6.1}$$

$$\sum_n u_n^*(x) u_n(x') = \delta(x - x') \tag{6.2}$$

gelten und eine Funktion $f(x)$ folgende Darstellung besitzt:

$$f(x) = \int dx\ f(x')\delta(x-x') = \sum_n u_n(x) \underbrace{\int dx'\ f(x')u_n^*(x')}_{=:c_n} = \sum_n c_n u_n(x). \tag{6.3}$$

Wir definiern nun die in diesem System zu einem Operator $\hat{F}$ gehörige Matrix durch

$$F_{kn} := \int dx\ u_k^*(x)\ \hat{F}\ u_n(x). \tag{6.4}$$

Wir zeigen zunächst, daß die dadurch definierte Matrix in der gegebenen Basis dem Operator äquivalent ist:

$$\begin{aligned} \hat{F}u_n(x) &= \int dx'\ \delta(x-x')\ \hat{F}\ u_n(x') = \sum_k \int dx' u_k(x)u_k(x')\ \hat{F}\ u_m(x') \\ &= \sum_k u_k(x) \int dx' u_k(x')\ \hat{F}\ u_m(x') = \sum_k u_k(x)F_{kn}. \end{aligned} \tag{6.5}$$

Falls der Operator $\hat{F}$ hermitesch ist, so ist dies auch die zugehörige Matrix:

$$\begin{aligned} F_{nk}^* &= \left(\int dx\ u_n^*(x)(\hat{F}\ u_k(x))\right)^* = \int dx\ (\hat{F}^\dagger u_k^*(x))u_n(x) \\ &= \int dx\ u_k^*\hat{F}u_n = F_{kn}. \end{aligned} \tag{6.6}$$

Die "Operatormultiplikation" ist der Matrixmultiplikation der zugehörigen Matrizen äqivalent:

$$\begin{aligned} (\hat{p}\hat{x})u_n(x) &= \hat{p}(\hat{x}u_n(x)) = \hat{p}(\sum_k u_k(x)X_{kn}) = \sum_l u_l(x)P_{lk}(\sum_k u_k(x)X_{kn}) \\ &= \sum_l u_l(x)\ (\sum_k P_{lk}X_{kn}). \end{aligned} \tag{6.7}$$

Auch die Vertauschungsregel für Ort und Impuls läßt sich leicht ausrechnen:

$$\begin{aligned} \sum_l (P_{kl}X_{ln} - X_{kl}P_{ln}) &= \int dx \int dx'\ (u_k^*(x')\hat{p}u_l(x')u_l^*(x)\hat{x}u_n(x) - u_k^*(x')\hat{x}u_l(x')u_l^*(x)\hat{p}u_n(x)) \\ &= \int dx\ u_k^*(x)(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})u_n(x) = \frac{\hbar}{i}\int dx\ u_n(x) = \frac{\hbar}{i}\delta_{kn}. \end{aligned} \tag{6.8}$$

Nun zeigen wir, daß die zeitunabhängige Schrödingergleichung (eine partielle Differentalgleichung) einer Matrizengleichung äquvalent ist. Dazu entwickeln wir eine beliebige Lösungsfunktion der Schrödingergleichung nach einem (höchstens abzählbaren) vollständigen Orthonormalsystem:

$$\Phi(x) = \sum_n \Phi_n u_n(x).$$

Dabei sind die Φ_n die Entwicklungskoeffizienten. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\sum_n \Phi_n u_n(x) = E\sum_n \Phi_n u_n(x)$$

mit $u_m^*(x)$ und erhalten nach Integration:

$$\sum_n \underbrace{\int dx\ u_m^*(x)\hat{H}u_n(x)}_{=H_{mn}}\ \Phi_n = \sum_n E \underbrace{\int dx u_m^*(x)u_n(x)}_{=\delta_{mn}}\ \Phi_n.$$

Für die HAMILTON'sche Matrix H_{mn} gilt also die Matrixgleichung

$$\sum_n (H_{mn} - E\delta_{mn})\Phi_n = 0. \tag{6.9}$$

Basiswechsel durch unitäre Transformation

Wie in der Linearen Algebra endlichdimensionaler linearer Räume wollen wir von einem Basissystem auf ein anderes wechseln können.

Wir nehmen an, daß der Hilbertraum höchstens abzählbar–unendlichdimensional ist, also jedes vollständige Orthonormalsystem abzählbar ist (Im überabzählbaren Fall hat man die Summen durch die entsprechenden Integrale zu ersetzen). Seien also $u_n(x)$ und $v_\alpha(x)$ vollständige Orthonormalsysteme. Die Transformation einer Basis in die andere werde geleistet durch die Matrix $S_{n\alpha}$:

$$v_\alpha(x) = \sum_n S_{n\alpha} u_n(x). \tag{6.10}$$

Dabei muß für die Matrix $S_{n\alpha}$ gelten:

$$S_{n\alpha} = \int dx\; v_\alpha(x) u_n^*(x). \tag{6.11}$$

Wir wollen einsehen, daß S ein unitäre Matrix ist. Dazu ist zu zeigen, daß die hermitesch adjungierte Matrix gerade die inverse Matrix ist:

$$\begin{aligned} S^\dagger S &= \sum_n S^\dagger_{\alpha n} S_{n\beta} = \sum_n S^*_{n\alpha} S_{n\beta} = \sum_{nm} S^*_{n\alpha} \delta_{nm} S_{n\beta} = \int dx \sum_{nm} S^*_{n\alpha} u_n^*(x) S_{m\beta} u_m(x) \\ &= \int dx\; v_\alpha^*(x) v_\beta(x) = \delta_{\alpha\beta} = 1. \end{aligned}$$

Ein Operator transformiert sich bei Basiswechsel wie folgt: Sei $F_{\alpha\beta}$ die Matrix des Operators $\hat{F}$ im System der v_α. Dann gilt:

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta} &= \int dx\; v_\alpha^*(x) \hat{F} v_\beta(x) = \int dx \sum_{nm} S^*_{n\alpha} u_n^*(x) \hat{F} S_{m\beta} u_m(x) \\ &= \int dx \sum_{nm} S^*_{n\alpha} u_n^*(x) F_{nm} S_{m\beta} u_m(x) \\ &= \sum_{nm} S^*_{n\alpha} F_{nm} S_{m\beta} = \sum_{nm} S^\dagger_{\alpha n} F_{nm} S_{m\beta} = (S^\dagger F S)_{\alpha\beta}. \end{aligned}$$

Operatoren, die durch eine solche unitäre Transformation ineinander überführt werden können, heißen unitär-äquivalent. Da sie (in ihrer jeweiligen Basis) die gleichen Meßwerte liefern, sind sie für die Physik als gleichwertig anzusehen. Insbesondere ist damit auch jede gewählte Basis als gleichwertig anzusehen.

Eine wichtige Anwendung ist die folgende: Sei H die Matrix des Hamilton-Operators in einer gegebenen Basis, dann lautet die Schrödingergleichung in Matrixschreibweise:

$$(H - E \cdot 1)\Phi = 0.$$

Dabei sei E der Energieeigenwert zum Zustandsvektor Φ.

Für jede unitäre Transformation S gilt dann:

$$(S^\dagger H S - E1)(S^\dagger \Phi) = 0. \tag{6.12}$$

Falls S die Hamiltonmatrix diagonalisiert (dies ist stets erreichbar, da H hermitesch ist), dann sind die Diagonalelemente die gesuchten Energieeigenwerte und die zugehörigen Eigenvektoren $S^\dagger\Phi$ sind die kanonischen Basisvektoren (eine Komponente gleich Eins, die anderen Null). Mit der Matrix S können sie auf die ursprüngliche Basis transformiert werden. Als Ergebnis erhält man die Spaltenvektoren der Matrix S.

Das Vorgehen ist analog der klassischen HAMILTON-JACOBI-Theorie: Dort ist das Lösen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen äquivalent dem Auffinden einer kanonischen Transformation, die die Bewegungsgleichungen auf triviale Gleichungen transformiert. Der Unterschied liegt in der rechentechnischen Praxis: Die HAMILTON-JACOBI-Gleichung ist eine partielle Differentialgleichung und nicht ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen. In der Quantenmechanik können wir das Lösen einer partiellen Differentialgleichung (der Schrödingergleichung) in vielen Fällen eintauschen gegen das Diagonalisieren einer –wenn auch unendlichdimensionalen– Matrix, was im allgemeinen das einfachere Problem ist.

Aus diesem Grund ist es nötig, die algebraischen Methoden, die in der Quantenmechanik anwendbar sind, zu kennen. Beim harmonischen Oszillator haben wir sie schon angewandt – nicht für die Matrizen, sondern für die Operatoren selbst: Die Schrödingergleichung für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren hat einen diagonalen Hamiltonoperator, den "Teilchenzahloperator".

6.2 Unitäre Räume und Hilberträume

Definition: Ein unitärer, vollständiger Raum heißt Hilbertraum.

Der Begriff der Vollständigkeit (der Limes jeder CAUCHY-Folge existiert) ist wohl bekannt; es bleibt zu klären, was ein unitärer Raum ist.

Durch eine Metrik kann in einem Raum eine Längenmessung eingeführt werden; eine Norm bietet darüber hinaus eine gewisse Linearitätsstruktur der Längenmessung. Ein wirklich schlagkräftiges Handwerkszeug erhalten wir aber durch Einführung eines sogenannten Inneren Produktes. Es ist wie folgt definiert:

Definition: Eine Abbildung, die jedem Paar von Elementen f, g eines linearen Raumes (über einem Körper K) eine komplexe Zahl $\langle f|g\rangle$ zuordnet, heißt inneres Produkt, falls für alle $a \in K$ und alle f, g, g_1, g_2 des linearen Raums gilt:

$$\langle f|g\rangle = \langle f|g\rangle^* \tag{6.13}$$
$$\langle f|ag\rangle = a\langle f|g\rangle \tag{6.14}$$
$$\langle f|g_1 + g_2\rangle = \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle \tag{6.15}$$
$$\langle f|f\rangle \geq 0 \tag{6.16}$$
$$\langle f|f\rangle = 0 \Leftrightarrow f = 0. \tag{6.17}$$

Definition: Ein linearer Raum mit einem inneren Produkt heißt unitärer Raum.

Ein unitärer Raum ist mit der Norm $||f|| := \sqrt{\langle f|f\rangle}$ stets ein normierter und damit auch

ein metrischer linearer Raum. [1]Aus den Axiomen lassen sich weitere Eigenschaften herleiten:

$$\begin{aligned} \langle af|g\rangle &= a^*\langle f|g\rangle && (6.18)\\ \langle f_1+f_2|g\rangle &= \langle f_1|g\rangle + \langle f_2|g\rangle && (6.19)\\ \langle f|g\rangle = 0 &\Rightarrow f=0 \text{ oder } g=0 && (6.20)\\ |\langle f|g\rangle| &\leq ||f||\cdot||g|| \text{ (SCHWARZ'sche Ungleichung).} && (6.21) \end{aligned}$$

Wir erkennen, daß das bisher verwendete Integral-Produkt

$$\langle f(x)|g(x)\rangle = \int dx\ f^*(x)g(x)$$

die Eigenschaften eines inneren Produktes besitzt.

Wir vereinbaren also: In der Quantenmechanik zu verwendende Räume sind Hilberträume, für die das innere Produkt eines Elementes mit sich selbst $\langle f|f\rangle$ stets endlich ist; dies ersetzt uns die Forderung nach Quadratintegrabilität.

6.3 Darstellungstheorie nach Dirac

Wir haben die Eigenschaften eines inneren Produktes im Hilbertraum kennnengelernt und wollen jetzt wie beim Skalarprodukt das Produkt zweier Vektoren als Produkt von Zeilen- und Spaltenvektor auffassen. Dabei müssen die entsprechenden Räume von Zeilenvektoren und Spaltenvektoren miteinander identifiziert werden.

DIRAC hatte die Idee, Vektoren aus dem Hilbertraum mit $|\ \rangle$ zu kennzeichnen. Wenn man den rechten Teil der Skalarproduktklammer losgelöst betrachtet, muß man untersuchen, was die linke Klammer bedeutet. Nun, wenn man die linke Seite des inneren Produktes $\langle f|$ festhält, so kann man das innere Produkt dieser Größe mit jedem beliebigen $|g\rangle$ als spezielle lineare Abbildung des Hilbertraumes in die komplexen Zahlen betrachten. Der Raum der Abbildungen eines unitären Raums in die komplexen Zahlen ist jedoch selbst wieder ein unitärer Raum, der zum Raum der $|\ \rangle$ duale Vektorraum. Er ist isomorph zum Hilbertraum selbst, so daß zu jedem Vektor $|g\rangle$ (einem sogenannten "Ket"-Vektor) genau ein Vektor des dualen Raums $\langle g|$ (ein sogenannter "Bra"-Vektor) gehört und umgekehrt.

"Bra" $\langle\ |$ und "Ket" $|\ \rangle$ fügen sich damit zur "Bra(c)ket" $\langle\ |\ \rangle$, also der Klammer des inneren Produktes zusammen.

Wir führen zum Rechnen eine orthonormierte Basis von Hilbertraumvektoren $|n\rangle$ ein: $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$. Wenn wir einen beliebigen Hilbertraumvektor $|a\rangle$ nach dieser Basis entwickeln, so gilt:

$$|a\rangle = \sum_n c_n(a)|n\rangle$$

[1]Ein normierter Raum ist jedoch nicht notwendig unitär. Wann für einen normierten Raum ein inneres Produkt existiert, zeigt folgender Satz:

Ein linearer, normierter Raum ist genau dann unitär, wenn die Parallelogrammgleichung

$$||f+g||^2 + ||f-g||^2 = 2||f||^2 + 2||g||^2$$

gilt; das innere Produkt lautet dann konstruktiv:

$$\langle f|g\rangle = \frac{1}{4}\left(||f+g||^2 - ||f-g||^2 + i||if+g||^2 - i||if-g||^2\right)$$

Wer sich mit diesen Begriffen noch unvertraut fühlt, sollte einmal nachrechnen, daß die Norm $||f|| := \sqrt{f^*\cdot f}$ im komplexen Vektorraum das innere Produkt $\langle f|g\rangle = f^*\cdot g$ induziert. Wir erkennen: Im unitären Raum sind inneres Produkt und die kanonische (wie oben definierte) Norm ein aufeinander bezogenes Paar und dadurch ist die zugehörige Norm ausgezeichnet. Es kann noch weitere Normen geben (Maximum-Normen, Manhattan-Normen), sie besitzen dann aber nicht notwendig ein zugehöriges inneres Produkt.

mit den Koeffizienten (die in irgendeiner Form von $|a\rangle$ abhängen):

$$c_n(a) = \sum_m c_m(a)\delta_{mn} = \sum_m c_m(a)\langle n|m\rangle = \langle n| \sum_m c_m(a)|m\rangle = \langle n|a\rangle.$$

Wir wollen versuchen, eine Vollständigkeitsrelation zu identifizieren:

$$|a\rangle = \sum_n c_n(a)|n\rangle = \sum_n \langle n|a\rangle|n\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|a\rangle = \left(\sum_n |n\rangle\langle n|\right)|a\rangle.$$

Dies ist offenbar genau dann für einen beliebigen Vektor genau dann erfüllt, wenn der Ausdruck $\sum_n |n\rangle\langle n|$ ein Einheitsoperator ist. (Für kontinuierliche Indizes ist die Summe durch ein Integral zu ersetzen.)

Das Produkt $|f\rangle\langle g|$ ist also als Matrix beziehungsweise Operator zu verstehen, der eben aus diesem "dyadischen Produkt" der beiden Vektoren entsteht.

Die Re-Identifizierung der Wellenfunktion

Sei $|x\rangle$ Eigenvektor zum Ortsoperator, gelte also $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$. Die Transformation eines Vektors $|n\rangle$ auf dieses System geschieht gemäß:

$$|n\rangle = 1|n\rangle = \int dx\ |x\rangle\langle x|n\rangle.$$

Die Entwicklungskoffizienten sind also eine Funktion, die durch $\langle x|n\rangle$ eindeutig gekennzeichnet ist, sie hängt von einem diskreten (n) und einem kontinuierlichen Index (x) ab. Wir kennen sie bereits. Formen wir die Orthonormalitätsrelation um, so gilt:

$$\delta_{mn} = \langle m|n\rangle = \langle m| \left(\int dx\ |x\rangle\langle x|\right)|n\rangle = \int dx\ \langle m|x\rangle\ \langle x|n\rangle = \int dx\ \langle x|m\rangle^*\ \langle x|n\rangle.$$

Erinnern wir uns: Im Ortsraum der Wellenfunktionen lautete die Vollständigkeitsrelation:

$$\int dx\ \Phi_m^*(x)\Phi_n(x).$$

Es liegt nun nahe, den abstrakten Ausdruck $\langle x|n\rangle$ mit der Wellenfunktion im Ortsraum nicht nur zu identifizieren, sondern sogar gleichzusetzen. Dies ist konsistent möglich; wir erhalten damit die direkte Brücke von der abstrakten Quantenmechanik zur Wellenmechanik. Wir definieren also

$$\Phi_n(x) := \langle x|n\rangle. \tag{6.22}$$

Wenn wir $\Phi_n(x)$ die Wellenfunktion eines Quantenzustandes im Ortsraum ("in der Ortsdarstellung") genannt haben, dann müssen wir konsequent den Hilbertraumvektor $|n\rangle$ als abstrakten Repräsentanten des Zustands n bezeichnen. Die SCHRÖDINGER'sche Wellenfunktion gibt dann die "Koordinaten" des Zustandes bezüglich des Orts-Basissystems.

Es ist noch die Vollständigkeitsrelation der Ortswellenfunktion zu zeigen:

$$\begin{aligned}\sum_n \Phi_n^*(x)\Phi_n(x') &= \sum_n \langle x|n\rangle^*\langle x'|n\rangle = \sum_n \langle n|x\rangle\langle x'|n\rangle = \sum_n \langle x'|n\rangle\langle n|x\rangle \\ &= \langle x'| \sum_n |n\rangle\langle n||x\rangle = \langle x'|1|x\rangle = \langle x'|x\rangle = \delta(x - x').\end{aligned}$$

Unitäre Transformationen

Auch die unitären Tranformationen $\Phi(a) = \hat{S}(a,x)\Phi(x)$ können wir im DIRAC-Formalismus wiederfinden:

$$\langle a|\Phi\rangle = \langle a| \int dx |x\rangle\langle x| \; |\Phi\rangle = \left(\int dx \; \langle a|x\rangle\right) \; \langle x|\Phi\rangle$$

Dabei ist $\hat{S}(a,x) = \int dx \; \langle a|x\rangle$. Die Unitarität kann man leicht nachweisen.

Speziell für Ort und Impuls muß sich die FOURIER-Transformation ergeben. Wir fordern also:

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px}. \tag{6.23}$$

Ein Operator ist in der Darstellung seiner Eigenvektoren stets diagonal. Gelte $\hat{a}|a\rangle = a|a\rangle$. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \int da' \int da \; |a'\rangle\langle a'|\hat{a}|a\rangle\langle a| = \int da' \int da \; |a'\rangle\langle a'|a|a\rangle\langle a| \\ &= \int da' \int da \; |a'\rangle a\delta(a'-a)\langle a| = \int da \; |a\rangle a\langle a| \end{aligned}$$

Das Matrixelement eines Operators $\hat{a}$ im System seiner Eigenfunktionen lautet also $a\cdot\delta(a'-a)$. Dieses Ergebnis können wir für Orts- und Impulsoperator direkt übernehmen. Wie aber sieht der Ortsoperator in der Impulsdarstellung aus?

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \int dx \; |x\rangle x\langle x| = \int dx' \int dx \; |x'\rangle x\delta(x'-x)\langle x| \\ &= \int dx' \int dx \; |x'\rangle x \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \; e^{\frac{i}{\hbar}p(x'-x)}\langle x| \\ &= \int dp \int dx' \int dx \; |x'\rangle \frac{1}{2\pi\hbar} e^{+\frac{i}{\hbar}px'} x e^{-\frac{i}{\hbar}px}\langle x| \\ &= \int dp \int dx' \int dx \; |x'\rangle \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{+\frac{i}{\hbar}px'} (-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial p}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar}px}\langle x| \\ &= \int dp \int dx' \int dx \; |x'\rangle\langle x'|p\rangle(-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial p}\langle p|x\rangle\langle x| \\ &= \int dp \; \langle p|(-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial p}|p\rangle. \\ &= \int dp \int dp' \; \langle p'|\delta(p'-p)(-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial p}|p\rangle. \end{aligned}$$

Das Matrixelement des Ortsoperators in der Impulsdarstellung ist also

$$\delta(p'-p)(-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial p}. \tag{6.24}$$

Entsprechend ist das Matrixelement des Impulsoperators in der Ortsdarstellung gegeben durch:

$$\delta(x'-x)(-\frac{\hbar}{i})\frac{\partial}{\partial x}. \tag{6.25}$$

Dies stimmt mit unseren früheren Ausdrücken überein.

Wie lautet beispielsweise der Hamiltonoperator in Ortsdarstellung? Wählen wir als Basis die Eigenvektoren $|n\rangle$ des Hamiltonoperators $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, dann gilt in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} E_n\Psi_n(x) &= E_n\langle x|n\rangle = \langle x|\hat{H}|n\rangle = \int dx' \; \langle x|\hat{H}|x'\rangle\langle x'|n\rangle \\ &= \int dx' \; \langle x|\hat{H}|x'\rangle\Psi_n(x'). \end{aligned}$$

Um dies mit der Schrödingergleichung vergleichen zu können, müssen wir diese etwas trickreicher schreiben:

$$\int dx^{'}\ \delta(x-x^{'})[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)]\Psi_n(x^{'})=E_n\Psi_n(x).$$

Es gilt also

$$\langle x|\hat{H}|x^{'}\rangle=\delta(x-x^{'})[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)],$$

das heißt, der Hamiltonoperator ist in der Ortsdarstellung diagonal.

Der Paritätsoperator

Die Spiegelung des Ortsraumes am Koordinatenursprung wird in der Quantenmechanik durch den Operator

$$\hat{\mathcal{P}}=\int dx\ |x\rangle\langle -x| \tag{6.26}$$

vermittelt. Die experimentelle Erfahrung ist, daß die Gesetze der nichtrelativistischen Quantenmechanik unter Raumspiegelung invariant sind; dies gilt nicht für alle physikalischen Gesetze. Bisher kennt man nur eine Abweichung: Die schwache Wechselwirkung verletzt die Parität.

Solange wir aber nichtrelativistische Quantenmechanik betreiben, können wir fordern, daß der Hamiltonoperator unter Raumspiegelung invariant ist, also mit dem Paritätsoperator kommutiert.

Die Wirkung des Paritätsoperators auf einen Zustand $|\Phi\rangle$ ist gegeben durch

$$\hat{\mathcal{P}}|\Phi\rangle=\int dx^{'}|x^{'}\rangle\langle -x^{'}|\Phi\rangle,$$

was in der Ortsdarstellung bedeutet:

$$\hat{\mathcal{P}}\Phi(x)=\langle x|\hat{\mathcal{P}}|\Phi\rangle=\int dx^{'}\underbrace{\langle x|x^{'}\rangle}_{\delta(x-x^{'})}\langle -x^{'}|\Phi\rangle=\int dx^{'}\delta(x-x^{'})\langle -x^{'}|\Phi\rangle=\langle -x|\Phi\rangle=\Phi(-x).$$

Der Paritätsoperator bildet also eine Funktion $\Phi(x)$ auf $\Phi(-x)$ ab, führt also die gewünschte Raumspiegelung durch.

In Orts- und Impulsdarstellung lauten die Matrixelemente des Paritätsoperators:

$$\begin{aligned}\langle x|\hat{\mathcal{P}}|x^{'}\rangle &= \int dx^{''}\ \langle x|x^{''}\rangle\langle -x^{''}|x^{'}\rangle=\langle -x|x^{'}\rangle=\delta(x+x^{'})\\ \langle p|\hat{\mathcal{P}}|p^{'}\rangle &= \int dx\ \langle p|x\rangle\langle -x|p^{'}\rangle=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\ e^{-\frac{i}{\hbar}px}e^{+\frac{i}{\hbar}p^{'}(-x)}=\delta(p+p^{'})\end{aligned}$$

Der hermitesch adjungierte Operator des Paritätsoperators hat wegen

$$\langle n|\hat{\mathcal{P}}^{\dagger}|m\rangle = \langle m|\hat{\mathcal{P}}|n\rangle^{*}=\int dx\ \langle m|x\rangle^{*}\langle -x|n\rangle^{*}=\int dx\ \langle n|-x\rangle\langle x|m\rangle$$

die Form

$$\hat{\mathcal{P}}^{\dagger}=\int dx\ |-x\rangle\langle x|. \tag{6.27}$$

Für ihn gilt:

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathcal{P}}^{\dagger}=\int dx\int dx^{'}\ |x\rangle\langle -x|-x^{'}\rangle\langle x^{'}|=\int dx\ |x\rangle\langle x|=1,$$

das heißt, der Paritätsoperator ist unitär.

Sei λ ein Eigenwert von $\hat{\mathcal{P}}$. Dann gilt:

$$\lambda^2|\Phi\rangle \;=\; \hat{\mathcal{P}}^2|\Phi\rangle = \int dx \int dx' \; |x'\rangle \underbrace{\langle -x'|x\rangle}_{=\delta(x+x')} \langle -x|\Phi\rangle = \int dx|x\rangle\langle x|\Phi\rangle = |\Phi\rangle,$$

also gilt $\lambda^2 = 1$.

Die Eigenwerte des Paritätsoperators sind also $+1$ und -1. Die Eigenfunktionen sind entsprechend:

$$\langle x|\hat{\mathcal{P}}|\Phi\rangle = \pm\langle x|\Phi\rangle.$$

Es gibt also Zustände mit "Parität 1" (gerader Parität) und Zustände mit "Parität -1" (ungerader Parität).

Projektionsoperatoren und Messung

Sei $|n\rangle$ das Orthonormalsystem der Eigenvektoren einer Meßgröße. Dann bewirkt der Operator

$$P_n := |n\rangle\langle n| \tag{6.28}$$

bei Anwendung auf einen Zustand $|\Phi\rangle$ eine Projektion auf den Eigenvektor $|n\rangle$:

$$P_n\Phi = |n\rangle\langle n|\Phi\rangle. \tag{6.29}$$

Der projizierte Vektor hat die Länge $\langle\Phi|n\rangle\langle n|n\rangle\langle n|\Phi\rangle = |\langle n|\Phi\rangle|^2$.

Eine allgemeine Eigenschaft von Projektionsoperatoren ist: Die nochmalige Anwendung auf den bereits projizierten Zustand hat keine Wirkung:

$$P_n^2 \;=\; |n\rangle \underbrace{\langle n|n\rangle}_{=1} \langle n| \;=\; |n\rangle\langle n| \;=\; P_n.$$

Für einen Projektionsoperator gilt also $P_n(1 - P_n) = 0$, so daß er die Eigenwerte Null und Eins besitzt.

Durch die Wechselwirkung des Quantensystems mit dem (quasiklassischen) Meßapparat wird der Zustand unstetig verändert; bei einer "idealen" Messung erfolgt eine "Reduktion des Wellenpaketes" oder Filterung der Zustände. [2] Nach dem Meßprozeß befindet sich das *einzelne* Quantensystem in einem Eigenzustand der Meßgröße zum gemessenen Eigenwert – mit welcher Wahrscheinlichkeit es in welchem Zustand landet, bestimmt die Quantenstatistik nach bekanntem Schema. Nach der idealen Messung befindet sich das Quantensystem also in einem wohldefinierten Zustand (bezüglich dieser gemessenen Observablen), jedoch ist dafür jede Korrelation mit früheren Messungen verlorengegangen. Denn die Messung einer anderen Observablen bewirkt ja die Projektion oder Filterung in einen Eigenzustand der anderen Variable, sofern diese Variable ein anderes System von Eigenfunktionen besitzt. Die Wiederholung der ersten Messung wird dann wieder eine Reduktion bezüglich des ersten Systems bewirken. Das Meßergebnis unterliegt dann wieder einer Streuung und ist gewöhnlich nicht wieder das Ergebnis der ersten Messung! Es liegt also keine Reproduzierbarkeit vor; die Messungen von Observablen, die zu verschiedenen Basissystemen gehören, stören einander.

Falls zwei Observable ein gemeinsames Orthonormalsystem von Eigenfunktionen besitzen, so findet eine zweite Reduktion nicht statt und die Observablen können beide reproduzierbar gemessen werden.

[2] Siehe dazu LANDAU, Bd. III, §7

Wann besitzen zwei Observable ein gemeinsames System von Eigenfunktionen? Angenommen, zwei Observablen A und B haben das gemeinsame System $|n\rangle$ mit zugehörigen Eigenwerten a_n und b_n. Dann gilt für jeden beliebigen Basisvektor $|n\rangle$:

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|n\rangle = \hat{A}b_n|n\rangle - \hat{B}a_n|n\rangle = a_n b_n|n\rangle - a_n b_n|n\rangle = 0.$$

Also muß der Kommutator der beiden Größen der Nulloperator sein, die Operatoren vertauschen.

Gilt auch die Umkehrung? Wir wollen diesmal mit den Matrizen rechnen. Die Vertauschbarkeit bedeutet

$$\sum_j A_{mj}B_{jn} = \sum_j B_{mj}A_{jn}.$$

Nehmen wir an, dies seien die Matrizen im System der Eigenfunktionen von A, dann ist die Matrix A diagonal und unsere Summe reduziert sich auf

$$A_{mm}B_{mn} = B_{mn}A_{nn} \quad \text{oder} \quad B_{mn}(A_{mm} - A_{nn}) = 0.$$

Sind alle Eigenwerte von A paarweise verschieden, so bedeutet diese Gleichung, daß auch die Nichtdiagonalelemente von B verschwinden. Somit ist in dieser Basis auch B diagonal, beide Operatoren haben ein gemeinsames System von Eigenfunktionen.

Hat A entartete Eigenwerte (zu einem Eigenwert gehören mehrere Eigenvektoren), ist also ein Satz von k Diagonalelementen der Matrix A gleich, dann gibt es an der entsprechenden Stelle der Matrix B eine $k \times k-$Untermatrix, deren Nichtdiagonalelemente gewöhnlich *nicht* verschwinden. Wenn man diese Untermatrix diagonalisiert, dann bleiben die neu entstandenen Linearkombinationen der $|n\rangle$ (innerhalb dieser Untermatrix) weiterhin Eigenfunktionen zum entarteten Eigenwert von A.

Es ist also stets möglich, ein gemeinsames Basissystem der beiden vertauschenden Vektoren zu finden. Damit ist die Umkehrung gezeigt und wir formulieren:

Zwei Observable kommutieren genau dann, wenn sie ein System gemeinsamer Eigenfunktionen besitzen.

Zwei Observable sind also nach obiger Überlegung genau dann ohne gegenseitige Beeinflussung meßbar, wenn ihre Operatoren vertauschen. Dies ist die Unschärferelation in einer qualitativen Formulierung.

6.4 Zeitentwicklung als unitäre Transformation; Schrödinger- und Heisenbergbild

In der Quantenmechanik sind ohnehin nur Erwartungswerte meßbar. Können wir die Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte durch zeitabhängige Operatoren beschreiben und dafür stationäre Wellenfunktionen oder Zustandsvektoren bekommen? Dies ist das HEISENBERG-Bild; die Transformation auf das SCHRÖDINGER-Bild wird durch eine unitäre Transformation vermittelt.

Wir erinnern uns: Den Wechsel zwischen Darstellungen leistet eine unitäre Transformation:

$$\underbrace{\langle x|a\rangle}_{\text{Ortsdarstellung}} = \langle x| \sum_n |n\rangle\langle n| \; |a\rangle = \sum_n \langle x|n\rangle \underbrace{\langle n|a\rangle}_{n\text{–Darstellung}} .$$

Dabei ist $\langle x|n\rangle$ die Wellenfunktion im Zustand $|n\rangle$ und gleichzeitig ist $S := \sum_n \langle x|n\rangle$ die unitäre Transformation von der n-Darstellung in die Ortsdarstellung.

Die inverse Transformation ist

$$S^{-1} = \int dx \, \langle n' | x \rangle,$$

und man sieht leicht, daß $S^{-1}S = SS^{-1} = 1$. Außerdem gilt: S^{-1} erhält man auch durch Transponieren und Bilden des komplex Konjugierten von S, also ist $S^{-1} = S^\dagger$. S ist also unitär. Da S quasi eine Matrix mit einem kontinuierlichen Index und einem diskreten Index ist, ist beim Transponieren die Integration mit der Summation zu vertauschen.

Die Zeitentwicklung im Schrödingerbild

Die Zeitentwicklung wird beschrieben durch die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Phi = \hat{H}\Phi. \tag{6.30}$$

Wir machen den Ansatz

$$\Phi(x,t) = \hat{S}(t) \cdot \Phi(x). \tag{6.31}$$

Dann gilt:

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}[\hat{S}(t)\Phi(x)] &= \hat{H}[\hat{S}(t)\Phi(x)] \\
-\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}(t)\right)\Phi(x)] + (-\frac{\hbar}{i})\hat{S}\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x)\right)}_{=0} &= \hat{H}[\hat{S}(t)\Phi(x)] \\
\left(-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\hat{S} - \hat{H}\hat{S}\right)\Psi(x) &= 0 \\
-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\hat{S} - \hat{H}\hat{S} &= 0.
\end{aligned}$$

Diese Gleichung wird, falls $\hat{H}$ zeitunabhängig ist, gelöst durch:

$$\hat{S}(t) = \hat{S}(0)e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Falls der Hamiltonoperator explixit von der Zeit abhängt, vertauschen die Hamiltonoperatoren zu verschiedenen Zeiten im allgemeinen nicht – und dann ist das so definierte $\hat{S}(t)$ keine Lösung mehr! Wir werden dieses Problem noch in der zeitabhängigen Störungstheorie behandeln.

Wir wählen $\hat{S}(0) := 1$, dann ist

$$\hat{S} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad \hat{S}^\dagger = e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \text{ und } \hat{S}^\dagger\hat{S} = 1.$$

Was haben wir getan? Wir haben die Zeitabhängigkeit der SCHRÖDINGER'schen Wellenfunktion auf einen Operator $\hat{S}$ umgeschrieben. Dies ist das HEISENBERG-Bild. Im HEISENBERG-Bild sind die Operatoren zeitabhängig; genau so wie die zugehörigen Erwartungswerte zeitabhängig sind. Wie lautet nun die Transformation der SCHRÖDINGER-Operatoren ins HEISENBERG--Bild?

Sei $\hat{F}$ ein Operator im SCHÖDINGER-Bild. Die Zeitentwicklung eines Zustandes $|1\rangle$ lautet:

$$|1,t\rangle = \hat{S}(t)\,|1\rangle \quad \text{und} \quad \langle 1,t| = \langle 1|\,\hat{S}^\dagger(t)$$

Dann gilt für das Matrixelement des Operators:

$$\langle 1,t|\hat{F}|2,t\rangle = \langle 1|\hat{S}^\dagger(t)\hat{F}\hat{S}(t)|2\rangle = \langle 1|\hat{F}(t)|2\rangle$$

mit dem zeitabhängigen Operator

$$\hat{F}(t) = \hat{S}^\dagger(t)\hat{F}\hat{S}(t). \tag{6.32}$$

Auf diese Weise transformieren sich alle Operatoren $\hat{F}$ des SCHRÖDINGER-Bildes ins HEISENBERG-Bild. Für Operatoren im HEISENBERG-Bild gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\hat{F}(t) &= \frac{d}{dt}\left(\hat{S}^\dagger\hat{F}(0)\hat{S}\right) \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}^\dagger\right)\hat{F}(0)\hat{S} + \hat{S}^\dagger\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}(0)\right)\hat{S} + \hat{S}^\dagger\hat{F}(0)\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{S}\right) \\
&= \left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{S}^\dagger\hat{F}(0)\hat{S} - \frac{i}{\hbar}\hat{S}^\dagger\hat{F}(0)\hat{S}\hat{H}\right) + \hat{S}^\dagger\left(\frac{\partial}{\partial t}\hat{F}(0)\right)\hat{S} \\
&= \frac{i}{\hbar}\left[\,\hat{H},\ \hat{F}(t)\,\right] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{F}(t).
\end{aligned}$$

Dies ist die sogenannte HEISENBERG-Gleichung, es ist die Bewegungsgleichung für Operatoren im HEISENBERG-Bild.

Dies erinnert formal an die Poissonklammer-Formulierung der Klassischen Mechanik. An die Stelle der klassischen Poissonklammer ist nun der quantenmechanische Kommutator getreten. Die unitäre Transformation $\hat{S}$ entspricht dabei einer kanonischen Transformation. [3]

Da $\hat{S}$ und $\hat{H}$ stets miteinander vertauschen, verschwindet der Kommutator $[\hat{H}, \hat{F}(t)]$ genau dann, wenn dies der Kommutator $[\hat{H}, \hat{F}(0)]$ mit dem zeitunabhängigen Operator auch tut. Falls $\hat{F}$ nicht explizit zeitabhängig ist in einem der beiden Bilder mit dem Hamiltonoperator vertauscht, dann entspricht F einer Erhaltungsgröße.

Eine interessante Anwendung ist die folgende: Ein reiner Quantenzustand ist gekennzeichnet durch die Gleichung $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ für den statistischen Operator (das heißt, der statistische Operator besteht im reinen Fall nur aus einem einzigen Projektor); für ein Zustandsgemisch ist diese Gleichheit verletzt. Definieren wir $\hat{F} := \hat{\rho}^2 - \hat{\rho}$, so hat ein reiner Fall den Erwartungswert $\langle F \rangle = 0$. Da der statistische Operator mit dem Hamiltonoperator vertauscht, kann die Schrödingergleichung einen reinen Fall nicht in einen gemischten überführen.

Dies gilt natürlich nur für das Gesamtsystem; beim idealen Meßprozeß kann die Wechselwirkung mit der Meßapparatur das gemessene Teilsystem von einem gemischten Zustand in einen reinen verwandeln (Reduktion des Wellenpaketes).

[3] Soweit mir bekannt, gibt es keine direkte Möglichkeit, durch Grenzübergang zum Klassischen Fall die Poissonklammer-Mechanik herzuleiten, wie dies immerhin mit der Hamilton-Jacobi-Gleichung möglich war. Es handelt sich daher vermutlich nur um eine Analogie.

Kapitel 7

Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist das wichtigste Beispiel für die Bewegung eines Elektrons in einem kugelsymmetrischen Potential. Wir vernachlässigen zunächst die Bewegung des Kerns; dadurch reduziert sich das Problem auf ein Einteilchenproblem [1].Wir betrachten also die Hamiltonfunktion

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \triangle \; - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{7.1}$$

wobei $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

Dabei verfolgen wir zwei Ziele. Zum Einen wollen wir die Lösung der Schrödingergleichung $\hat{H}\psi = E\psi$, also die Energieeigenwerte und Wellenfunktionen bestimmen. Daneben wollen wir — wie in der klassischen Mechanik — Erhaltungsgrößen $\hat{A}$ finden, also Operatoren, die mit dem Hamiltonoperator vertauschen: $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ ($\hat{A}$ sei nicht explizit zeitabhängig).

Welches sind geeignete Erhaltungsgrößen?

Aus der Klassischen Mechanik kennen wir neben der Gesamtenergie zwei vektorielle Erhaltungsgrößen im Keplerproblem: Den Drehimpuls $\vec{L}$ und den Runge-Lenz-Vektor (Perihelvektor) $\vec{A} = \frac{\vec{r}}{r} + \vec{L} \times \vec{p}$. (In der Quantenmechanik wird er durch den Operator $\hat{\vec{A}} = \frac{\hat{\vec{r}}}{r} + \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{p}} - \hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}})$ dargestellt.) Der Runge-Lenz-Vektor $\vec{A}$ bekommt seine Bedeutung bei der Lösung der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms in parabolischen Koordinaten — dem einzigen Koordinatensystem neben den sphärischen Koordinaten, in dem die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom separierbar ist. [2]

Wir wenden uns daher zunächst dem Drehimpuls zu. Den Drehimpuls defineren wir wie in der klassischen Mechanik als Vektorprodukt aus Orts- und Impulsoperator:

$$\hat{\vec{L}} := \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}. \tag{7.2}$$

[1] Die Kernbewegung läßt sich wie in der Klassischen Mechanik berücksichtigen: Man separiert in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten. Die Gleichung in den Relativkoordinaten erhält man aus der im Folgenden gerechneten Näherung durch Ersetzen der Elektronenmasse m_e durch die sog. reduzierte Masse μ mit $\mu^{-1} = m_p^{-1} + m_e^{-1}$.

[2] Diese zweifache Separationsmöglichkeit verursacht die l-Entartung oder Bahnentartung (früher auch zufällige Entartung genannt). Sie tritt nur beim Coulombpotential auf und heißt daher auch Coulombentartung oder Keplerentartung (engl. 'Coulomb degeneracy'). Die l-Entartung wird aufgehoben, sobald das $1/r$-Potential in ein anderes Zentralpotential übergeht. Sie ist (allerdings mit einer sehr geringen Energieaufspaltung) ständig aufgehoben durch die relativistische Massenänderung. Die m-Entartung, die wir unten kennenlernen werden, wird nur durch ein nicht-kugelsymmetrisches Potential aufgehoben, wie es durch äußere Felder erzeugt wird. Es gibt noch genau ein weiteres Zentralpotential, in dem eine "zufällige Entartung" auftritt: das r^2-Potential des harmonischen Oszillators. Siehe dazu in LANDAU, Band III: 'Die Bewegung im Coulomb-Feld' (§36 und §37).

(Warum muß der Drehimpulsoperator nicht $\hat{\vec{L}} := \frac{1}{2}(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} - \hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{r}})$ lauten?)

Vertauscht der Drehimpulsoperator mit dem Hamiltonoperator?

Dazu ist zu prüfen, ob der Drehimpulsoperator $\hat{\vec{L}}$ mit dem Laplaceoperator kommutiert. Da der Laplaceoperator isotrop [3] ist, genügt es, eine beliebige Komponente des Drehimpulsoperators zu betrachten.

Übungsaufgabe: Zeigen Sie, daß $\triangle L_z = L_z \triangle$.

Abgesehen von der Konstante $-\frac{\hbar^2}{2m}$, die sich trivialerweise durchzieht, ist dies bereits die Vertauschbarkeit mit dem kinetischen Anteil des Hamiltonoperators. Weiterhin gilt:

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{r}L_z - L_z\frac{1}{r}\right)\psi &= \left(\frac{1}{r}L_z - \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\frac{1}{r}\right)\psi \\ &= \left(\frac{1}{r}L_z - \left(\frac{\hbar}{i}\left(x\left(-\frac{1}{r^3}\right)y - y\left(-\frac{1}{r^3}\right)x\right) + \frac{1}{r}L_z\right)\right)\psi \\ &= \left(\frac{1}{r}L_z - \frac{1}{r}L_z\right)\psi = 0,\end{aligned}$$

das heißt, daß der Drehimpulsoperator auch mit dem potentiellen Energieanteil des Hamiltonoperators vertauscht. Zusammengefaßt gilt also:

$$[\hat{H}, \hat{\vec{L}}] = 0. \tag{7.3}$$

Wie man leicht als Übungsaufgabe nachrechnet, gilt: $[\ \hat{H}, \hat{\vec{L}}_z^2] = 0$; $[\ \hat{H}, \hat{\vec{L}}^2\ ] = 0$ sowie $[\ \hat{L_z}, \hat{\vec{L}}^2\ ] = 0$. (Analoge Gleichungen erhält man für die x- und y- Komponente.)

Wegen diesen Beziehungen haben die Operatoren $\hat{H}$, $\hat{L_z}$ und $\hat{\vec{L}}^2$ gemeinsame Eigenfunktionen; sie bilden einen vollständigen Satz vertauschender Variablen ('complete set of commuting observables' oder CSCO). Die Vollständigkeit ergibt sich daraus, daß das Elektron nur drei Freiheitsgrade hat und daher höchstens drei (linear unabhängige) vertauschende Observablen existieren können. Zur Beschreibung der Eigenzustände werden wir daher genau drei Quantenzahlen benötigen.

Der Drehimpulskommutator und die Leiteroperatoren

Der wichtigste Kommutator für die Drehimpulse ist:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \tag{7.4}$$

Für die zyklische Vertauschung der Koordinaten x,y und z erhält man zwei weitere analoge Gleichungen. Obwohl die einzelnen Komponenten mit dem Quadrat des Drehimpulses vertauschen, vertauschen sie untereinander nicht. Diese Gleichungen lassen sich auch in folgender Vektorbeziehung für den Drehimpulsoperator zusammenfassen:

$$\hat{\vec{L}} \times \hat{\vec{L}} = i\hbar\hat{\vec{L}} \tag{7.5}$$

[3] Eine Funktion ist isotrop, falls sie keine Richtung des Raumes auszeichnet. Ein Operator soll sinngemäß isotrop heißen, falls er, auf jede beliebige isotrope Funktion angewandt, stets wieder eine isotrope Funktion ergibt.

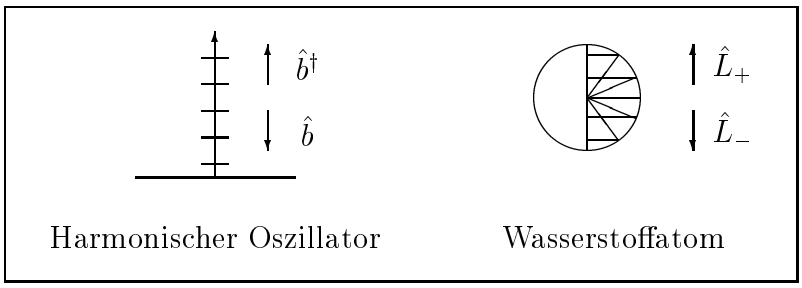


Abbildung 7.1: Idee: Suche einen Leiteroperator wie beim Harmonischen Oszillator, der die Zustände ineinander überführt.

Anstelle von $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ kann man auch die beiden sogenannten "Schraubungsoperatoren" oder "Leiteroperatoren" $\hat{L}_+$ und $\hat{L}_-$ (siehe Abbildung 7.1) betrachten:

$$\hat{L}_\pm := \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \tag{7.6}$$

Die Schraubungsoperatoren und der Operator $\hat{L}_z$ haben die folgenden Vertauschungsregeln: (selber nachrechnen!)

$$[\hat{L}_\pm, \hat{L}_z] = \mp\hbar\hat{L}_\pm \tag{7.7}$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z \tag{7.8}$$

Genauso leicht leitet man die folgenden Gleichungen ab:

$$\hat{L}_\pm\hat{L}_\mp = \hat{\vec{L}}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar\hat{L}_z \tag{7.9}$$

$$\hat{\vec{L}}^2 = \frac{1}{2}\left(\hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_-\hat{L}_+\right) + \hat{L}_z^2 \tag{7.10}$$

7.1 Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$

Da die Operatoren $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ paarweise vertauschen, haben sie gemeinsame Eigenvektoren. Wir betrachten also im Folgenden Eigenzustände von $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ und nennen sie $|\lambda, l_z\rangle$. Dabei werden wir stillschweigend annehmen, daß alle Eigenvektoren bereits normiert sind.

Der Gedankengang der folgenden Rechnungen ist:

a) Die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ sind nach unten beschränkt.

b) Die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ beschränken die Eigenwerte von $\hat{L}_z$.

c) Die "Schraubungsoperatoren" erhöhen bzw. erniedrigen den Wert des Eigenwertes l_z um eine ganze Zahl.

d) Daraus folgt: Für feste Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ bewegt sich l_z entweder auf einer ganzzahligen oder auf einer rein halbzahligen "Leiter".

a)Die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ sind nach unten beschränkt. Die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ nennen wir $a_\lambda\hbar^2$, also gilt:

$$\hat{\vec{L}}^2|\lambda, l_z\rangle = a_\lambda\hbar^2|\lambda, l_z\rangle. \tag{7.11}$$

Wenden wir darauf den Bra $\langle\lambda, l_z|$ an, so erhalten wir eine Abschätzung für den Eigenwert $a_\lambda\hbar^2$:

$$\begin{aligned} a_\lambda\hbar^2 &= \langle\lambda, l_z|\hat{\vec{L}}^2|\lambda, l_z\rangle \\ &= \langle\lambda, l_z|\hat{\vec{L}}\ 1\ \hat{\vec{L}}|\lambda, l_z\rangle \\ &= \langle\lambda, l_z|\hat{\vec{L}}\sum_{l_z'\lambda'}|\lambda', l_z'\rangle\langle\lambda', l_z'|\hat{\vec{L}}|\lambda, l_z\rangle \\ &= \sum_{l_z'\lambda'}\langle\lambda', l_z'|\hat{\vec{L}}|\lambda, l_z\rangle^*\ \ \langle\lambda', l_z'|\hat{\vec{L}}|\lambda, l_z\rangle \\ &= \sum_{l_z'\lambda'}|\langle\lambda', l_z'|\hat{\vec{L}}|\lambda, l_z\rangle|^2 \geq 0. \end{aligned} \tag{7.12}$$

b) Die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ beschränken die Eigenwerte von $\hat{L}_z$. Sei $l_z\hbar$ der Eigenwert von $\hat{L}_z$. Wir schätzen den Eigenwert von $\hat{\vec{L}}^2$ wie folgt ab:

$$\begin{aligned} a_\lambda\hbar^2 &= \langle\lambda, l_z|\hat{\vec{L}}^2|\lambda, l_z\rangle \\ &= \underbrace{\langle\lambda, l_z|\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2|\lambda, l_z\rangle}_{\geq 0} + \underbrace{\langle\lambda, l_z|\hat{L}_z^2|\lambda, l_z\rangle}_{=l_z^2\hbar^2} \\ &\geq l_z^2\hbar^2. \end{aligned} \tag{7.13}$$

Es gilt also, was wir (von der klassischen Mechanik her) vermuten mußten: Der Erwartungswert einer Komponente des Drehimpulses kann nicht größer werden als der Erwartungswert des Drehimpulsbetrags.

c) Die Wirkung von $\hat{L}_\pm$: Wir wollen nun die Wirkung der Schraubungsoperatoren $\hat{L}_\pm$ auf die Zustände $|\lambda, l_z\rangle$ untersuchen. Mit der Vertauschungsregel $\hat{L}_+\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_+ = -\hbar\hat{L}_+$ (Gleichung 7.7), die wir auf den Zustand $|\lambda, l_z\rangle$ anwenden, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle &= \hat{L}_+\hat{L}_z|\lambda, l_z\rangle + \hbar\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle \\ &= l_z\hbar\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle + \hbar\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle \\ &= (l_z+1)\hbar\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle \end{aligned} \tag{7.14}$$

Was bedeutet dies? Nun, wir können Gleichung 7.14 lesen als Eigenwertgleichung des Operators $\hat{L}_z$. Der Zustand $\left[\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle\right]$ ist also Eigenzustand zum Operator $\hat{L}_z$ mit dem Eigenwert $(l_z+1)\hbar$. Das bedeutet aber: Der Zustand $\left[\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle\right]$ unterscheidet sich von $|\lambda, l_z+1\rangle$ höchstens durch eine Normierungskonstante c_+, die bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\phi}$ eindeutig bestimmt ist:

$$\hat{L}_+|\lambda, l_z\rangle = c_+\hbar|\lambda, l_z+1\rangle \tag{7.15}$$

Analog findet man:

$$\hat{L}_-|\lambda, l_z\rangle = c_-\hbar|\lambda, l_z-1\rangle. \tag{7.16}$$

Wir erkennen: Wie beim harmonischen Oszillator (Operatoren b und $b^\dagger$) spielen $\hat{L}_+$ und $\hat{L}_-$ die Rolle von "Leiteroperatoren" oder "Schraubungsoperatoren". Sie ändern den Wert von l_z um ± 1. Wichtig ist die Ganzzahligkeit: Die l_z-Werte der mit $\hat{L}_\pm$ erzeugten Zustände haben *ganzzahlige Abstände.* Aus diesem Grund werden Operatoren wie $\hat{L}_\pm$ auch "step-up" und "step-down" - Operatoren genannt.

d) Schlußfolgerungen: Wir betrachten Eigenzustände zu festem λ, aber unterschiedlichem l_z. Wie wir gesehen haben, beschränkt der Eigenwert des Drehimpulsquadrates das Betragsquadrat der möglichen Eigenwerte l_z. Es muß also einen minimalen und einen maximalen Wert von l_z geben. Wird der Schraubungsoperator $\hat{L}_+$ auf den höchsten oder $\hat{L}_-$ auf den niedrigsten Zustand angewandt, so darf kein Zustand erzeugt werden:

$$\hat{L}_+|\lambda, l_z^{max}\rangle = 0 \text{ sowie } \hat{L}_-|\lambda, l_z^{min}\rangle = 0. \tag{7.17}$$

Indem wir auf die erste Gleichung nochmal $\hat{L}_-$ anwenden — dann erhalten wir immer noch Null — und für $\hat{L}_-\hat{L}_+$ nach Gleichung 7.9 einsetzen, erhalten wir:

$$(\hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{L}}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)|\lambda, l_z^{max}\rangle = 0. \tag{7.18}$$

Daraus folgt für die Eigenwerte die Gleichung:

$$(a_\lambda - (l_z^{max})^2 - l_z^{max})|\lambda, l_z^{max}\rangle = 0. \tag{7.19}$$

Da $|\lambda, l_z^{max}\rangle = 0$ ein nichtverschwindender Zustand ist, muß die Klammer $(a_\lambda - (l_z^{max})^2 - l_z^{max})$ verschwinden:

$$(a_\lambda - (l_z^{max})^2 - l_z^{max}) = 0. \tag{7.20}$$

Auf gleiche Weise erhält man die Gleichung:

$$(a_\lambda - (l_z^{min})^2 + l_z^{min}) = 0. \tag{7.21}$$

Da die durch die Schraubungsoperatoren erzeugten l_z-Werte ganzzahlige Abstände haben, gilt dies insbesondere für die Differenz von maximalem und minimalem Eigenwert.Es folgt also:

$$l_z^{max} - l_z^{min} = n = \text{ganze Zahl}. \tag{7.22}$$

Benutzt man die Gleichungen 7.20, 7.21 und 7.22, so erhält man wegen

$$(l_z^{max})^2 + l_z^{max} \;\; = \;\; a_\lambda = ((l_z^{max}) - n)^2 - (l_z^{max} - n)$$

die eindeutige (warum ?) Lösung:

$$l_z^{max} = +\frac{n}{2} \text{ sowie } l_z^{min} = -\frac{n}{2} \tag{7.23}$$

Die Forderungen $l_z^{max} = \frac{n}{2}$ und "Differenzen von l_z ganzzahlig" sind genau mit zwei grundsätzlich verschiedenen Arten an Eigenwertleitern möglich: Mit einer ganzzahligen Eigenwertleiter oder einer rein halbzahligen Eigenwertleiter (siehe Abbildung 7.2). Im Falle des Wasserstoffatoms besitzt der Bahndrehimpuls des Elektrons eine ganzzahlige und der Spin eine halbzahlige Eigenwertleiter. In beiden Fällen ist der Eigenwert des Drehimpulsquadrates $\hat{\vec{L}}^2$ durch

$$a_\lambda = l_z^{max}(l_z^{max} + 1) \tag{7.24}$$

gegeben, also nicht durch das einfache Quadrat des maximalen Wertes $(l_z^{max})^2$. Wie wir unten sehen werden, ist dies eine direkte Konsequenz der Unschärferelation.

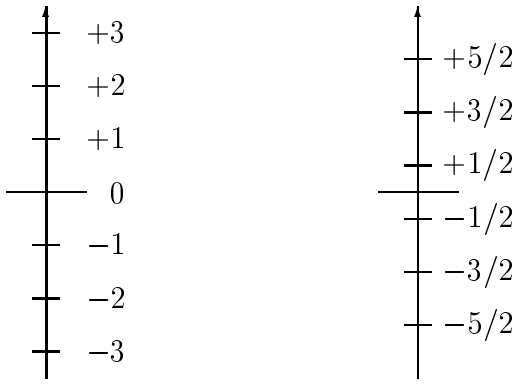


Abbildung 7.2: Ganzzahlige und rein halbzahlige Eigenwertleiter

Wir wollen ab jetzt die Quantenzahlen (=Eigenwerte für scharfe Zustände) mit den allgemein üblichen Abkürzungen identifizieren. Die z-Komponente des Drehimpulses wird mit dem Buchstaben m gekennzeichnet und ist mit dem bisher verwendeten l_z identisch. Häufig wird auch ein Index l angehängt, um zu signalisieren, daß es sich um eine ("Bahn-") Drehimpulsquantenzahl handelt. Man schreibt also $l_z = m = m_l$ im Unterschied zur Spinquantenzahl m_s. Anstelle des Eigenwertes von $\hat{L}^2$, den wir vorläufig mit $a_\lambda \hbar^2$ gekennzeichnet haben, verwenden wir den maximalen Eigenwert von $\hat{L}_z$, der mit a_λ über Gleichung 7.24 eineindeutig verknüpft ist. Anstelle von l_z^{max} werden wir den Buchstaben l als Abkürzung für die ("Bahn-") Drehimpulsquantenzahl verwenden. In der Spektroskopie und in der Chemie werden anstelle der Werte $0, 1, 2, 3, \ldots$ für l die Buchstaben $S, P, D, F, \ldots$ verwendet und die dadurch charakterisierten Zustäne als Unterschalen oder Orbitale bezeichnet. Die bekannten Orbitaldarstellungen, in denen die Gebiete mit der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron gezeichnet werden, findet man in vielen Lehrbüchern, siehe auch Abbildung 7.4 auf Seite 65. Üblicherweise schließen die gezeichneten Gebiete 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein. Wir benutzen also die Bezeichnungen

$$m := l_z, \quad l := l_z^{max} \quad \text{und} \quad |ml\rangle := |\lambda, l_z\rangle. \tag{7.25}$$

Damit lauten die Eigenwertgleichungen für die Drehimpulsoperatoren:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z|ml\rangle &= m\hbar|ml\rangle \\ \hat{\vec{L}}^2|ml\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|ml\rangle \end{aligned} \tag{7.26}$$

Da $|ml\rangle$ und $|m'l'\rangle$zu verschiedenen Eigenwerten gehören, sind sie orthogonal. Ohne Einschränkung können wir annehmen, daß sie bereits normiert sind. Dann gilt:

$$\langle ml|m'l'\rangle = \delta_{mm'} \cdot \delta_{ll'}. \tag{7.27}$$

Entartung des Eigenwertes l:

Wegen der Ganzzahligkeit der Abstände von m gehören zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ genau $(2l+1)$ Eigenfunktionen, da $-l \leq m \leq +l$. Der Eigenwert ist (in m) also $(2l+1)$-fach entartet.

Der Drehimpulskegel

Die betragsmäßig größten Eigenwerte sind $m = +l$ und $m = -l$. Das Quadrat der z-Komponente ist (für $l > 0$) stets echt kleiner aus das Betragsquadrat des Drehimpulses:

$$\langle ll|\hat{L}_z^2|ll\rangle = \hbar^2 l^2 \;<\; \hbar^2 l(l+1) = \langle ll|\hat{\vec{L}}^2|ll\rangle \tag{7.28}$$

Das bedeutet, daß der Erwartungswert von $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ (für $l > 0$) stets ungleich Null ist. Dies läßt sich verstehen als eine direkte Folge der Unschärferelation: Wäre der Erwartungswert von $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ Null, so müßten sowohl $\hat{L}_x^2$ als auch $\hat{L}_y^2$ Null sein, wären also gleichzeitig scharf meßbar! Dies ist jedoch nicht möglich, da $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ nicht vertauschen. Anders formuliert: Die einzige gemeinsame Eigenfunktion der drei Operatoren $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ und $\hat{L}_z$ gehört zu dem Eigenwert $l_x = l_y = l_z = 0$. Diese Verhältnisse werden meist mit dem sogenannten Drehimpulskegel versinnbildlicht (Bild 7.3).

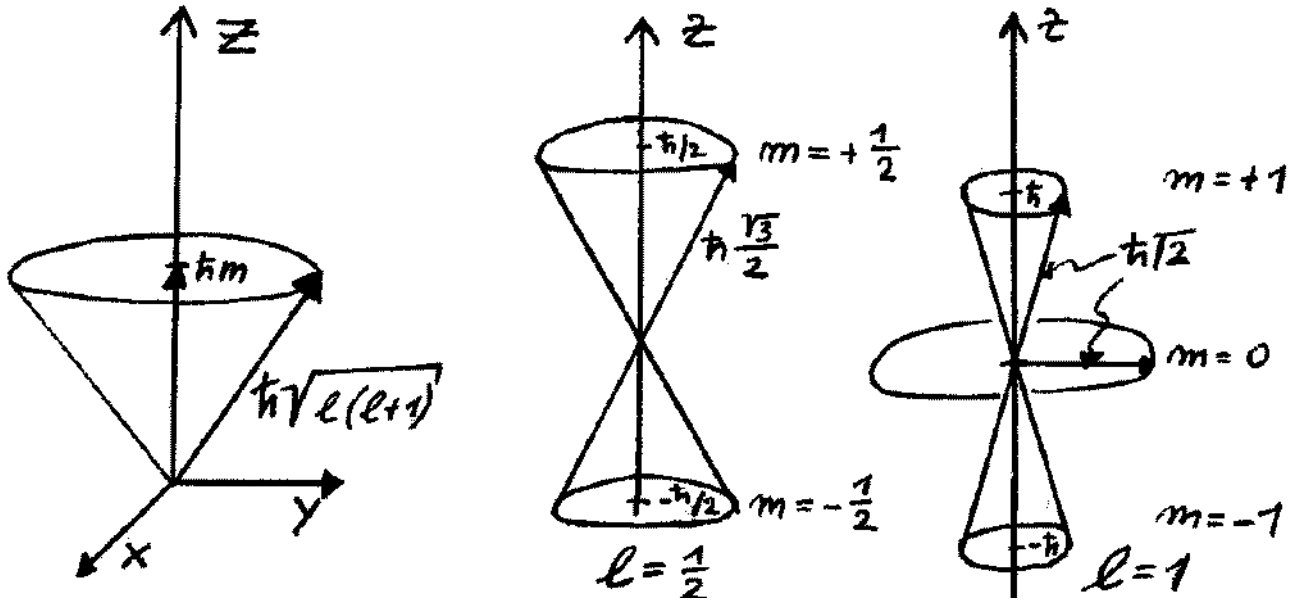


Abbildung 7.3: Der Drehimpulskegel.

Beispiele:

$$\begin{aligned} l = \frac{1}{2}: \quad \langle ml|\hat{\vec{L}}^2|ml\rangle &= \hbar^2 \frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}\hbar^2 \\ \langle ml|\hat{L}_z|ml\rangle &= \begin{cases} +\hbar/2 \\ -\hbar/2 \end{cases} \end{aligned} \tag{7.29}$$

$$\begin{aligned} l = 1: \quad \langle ml|\hat{\vec{L}}^2|ml\rangle &= \hbar^2 l(l+1) = 2\hbar^2 \\ \langle ml|\hat{L}_z|ml\rangle &= \begin{cases} +\hbar \\ 0 \\ -\hbar \end{cases} \end{aligned}$$

7.2 Die Drehimpulsmatrizen

7.2.1 Berechnung der Matrixelemente von $\hat{L}_\pm$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$,$\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$ im System $|ml>$:

Bei der Berechnung der Matrixelemente dieser Operatoren können wir uns auf $\hat{L}_\pm$, $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$ beschränken, da man $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ aus Summe und Differenz von $\hat{L}_+$ und $\hat{L}_-$ gewinnen kann. Die Wirkung von $\hat{L}_\pm$ auf $|ml\rangle$ kennen wir bereits:

$$\hat{L}_\pm|ml\rangle = c_\pm\hbar|m\pm 1, l\rangle. \tag{7.30}$$

Die Konstante $c_\pm$ ist erforderlich,da alle Zustände als normiert vorausgesetzt werden. Sie gibt uns die Matrixelemente neben der Hauptdiagonalen an. Die Hauptdiagonale selbst und alle anderen Elemente sind Null, wie aus Gleichung 7.30 hervorgeht. Zur Berechnung der Konstanten $c_\pm$ benötigen wir den zu $\hat{L}_\pm$ adjungierten Operator $\hat{L}_\pm^\dagger$ (Die Schrauboperatoren sind — da keine Meßgrößen — nicht hermitesch). Da jedoch die Operatoren $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ hermitesch sind (also mit ihrem Adjungierten identisch), gilt:

$$\hat{L}_\pm^\dagger = (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)^\dagger = \hat{L}_x^\dagger \pm (-i)\hat{L}_y^\dagger = \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y = \hat{L}_\mp \tag{7.31}$$

Mit den Gleichungen 7.30 und 7.31 erhalten wir:

$$\begin{aligned}
|c_\pm|^2 &= \frac{1}{\hbar^2}\langle ml|\hat{L}_\pm^\dagger\hat{L}_\pm|ml\rangle \\
&= \frac{1}{\hbar^2}\langle ml|\hat{L}_\mp\hat{L}_\pm|ml\rangle \\
&= \frac{1}{\hbar^2}\langle ml|\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar\hat{L}_z|ml\rangle \\
&= l(l+1) - m^2 \mp m \\
&= l(l+1) - m(m\pm 1).
\end{aligned} \tag{7.32}$$

Dabei haben wir Gleichung 7.9 benutzt. Damit erhalten wir :

$$\hat{L}_\pm|ml\rangle = +\hbar\sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}\cdot|m\pm 1, l\rangle \tag{7.33}$$

Für die Drehimpulsoperatoren $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z^2$ haben wir schon vorher das Ergebnis gefunden (Gleichung 7.26). Im System ihrer Eigenfunktionen sind diese natürlich diagonal:

$$\begin{aligned}
\langle ml|\hat{L}_z|m'l'\rangle &= \hbar m\delta_{mm'}\cdot\delta_{ll'} \\
\langle ml|\hat{\vec{L}}^2|m'l'\rangle &= \hbar^2 l(l+1)\delta_{mm'}\cdot\delta_{ll'}
\end{aligned} \tag{7.34}$$

Mit den beiden Formeln

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \quad \text{und} \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \tag{7.35}$$

erhalten wir aus Gleichung 7.33 die beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x|ml\rangle &= \frac{\hbar}{2}\Big[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|m+1, l\rangle \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|m-1, l\rangle\Big]
\end{aligned} \tag{7.36}$$

$$\begin{aligned}
\hat{L}_y|ml\rangle &= \frac{\hbar}{2i}\Big[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)}|m+1, l\rangle \\
&\quad - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}|m-1, l\rangle\Big].
\end{aligned} \tag{7.37}$$

7.2.2 Die Drehimpulsmatrizen für $l = \frac{1}{2}$

Wenn wir die erste Zeile bzw. Spalte für $m = \frac{1}{2}$ und die zweite für $m = -\frac{1}{2}$ verwenden, so gilt:

$$\langle m'l|\hat{L}_z|ml\rangle = \begin{pmatrix} \langle \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|\hat{L}_z|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle & \langle \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|\hat{L}_z|-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle \\ \langle -\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|\hat{L}_z|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle & \langle -\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}|\hat{L}_z|-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix} \tag{7.38}$$

Da $\hat{L}_z|\pm\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\pm\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\rangle$, erhält man mit der Orthogonalitätsrelation der Eigenzustände (Gleichung 7.27) die Drehimpulsmatrix:

$$\langle m'l|\hat{L}_z|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.39}$$

Für die x- und y- Komponente erhält man durch Anwendung der Gleichungen 7.36 und 7.37 (Übungsaufgabe !) die Matrizen

$$\langle m'l|\hat{L}_x|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.40}$$

$$\langle m'l|\hat{L}_y|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{7.41}$$

Mit der Definition der Schraubungsoperatoren kann man daraus die Matrizen für $L_\pm$ gewinnen:

$$\langle m'l|\hat{L}_+|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.42}$$

$$\langle m'l|\hat{L}_-|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \tag{7.43}$$

Die Schraubungsmatrizen erkennt man sofort als nicht invertierbar und damit erst recht als nicht hermitesch. Diese Eigenschaft zieht sich natürlich von den Operatoren auf die Matrizen durch. Sie resultiert mathematisch daraus, daß es je einen Zustand gibt, der von $L_\pm$ anulliert wird.

Für den Gesamtdrehimpuls gilt:

$$\langle m'l|\hat{\vec{L}}^2|ml\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.44}$$

Man kann leicht überprüfen, daß für diese Matrizen auch die Beziehung $\hat{\vec{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ gilt.

Die drei Matrizen der Drehimpulskomponenten sind genau das $\frac{\hbar}{2}$-fache der Pauli-Spinmatrizen $\tau_x, \tau_y,$ undτ_z. Wir werden sie im Zusammenhang mit dem Elektronenspin noch näher kennenlernen. Ihre Quadrate ergeben die Einheitsmatrix: $\tau_i^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, wobei $i \in \{x, y, z\}$. Außerdem bilden sie zusammen mit der Einheitsmatrix eine (nicht normierte) unitäre Basis im vierdimensionalen komplexen Vektorraum der komplexen 2×2-Matrizen. Ihr Matrixprodukt definiert eine Lie-Algebra [4], die Pauli-Spinmatrizen sind die sog. Fundamentaldarstellung der

[4] Definition (Algebra): Ein Vektorraum V über einem Körper K wird durch ein "vektorielles Produkt" $V \times V \to V$, $(x, y) \to xy$ zu einer Algebra (über K) genau dann, wenn folgende Distributivgesetze gelten:

$$\forall_{\alpha,\beta\in K}\forall_{x,y,z\in V} \quad : \quad (\alpha x + \beta y)z = \alpha(xz) + \beta(yz)$$
$$\forall_{\alpha,\beta\in K}\forall_{x,y,z\in V} \quad : \quad x(\alpha y + \beta z) = \alpha(xy) + \beta(xz).$$

SU(2)-Drehgruppe [5]. Ihre Bedeutung reicht somit über die Beschreibung des Elektronenspins hinaus.

Wir können den Drehimpuls mit den Paulimatrizen auch formal als Vektor aus drei Matrizen schreiben, also etwa

$$\langle m' l|\hat{\vec{L}}|ml\rangle = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\tau_x\\ \tau_y\\ \tau_z\end{pmatrix}, \tag{7.45}$$

— allerdings werden wir davon erst bei der PAULI-Gleichung wieder Gebrauch machen.

Die Eigenwerte und Eigenvektoren lassen sich aus der Gleichung

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\mathcal{E}\begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix} \tag{7.46}$$

bestimmen: Die Eigenwerte sind $\frac{\hbar}{2}\mathcal{E}$, wobei $\mathcal{E}$ die Werte $+1$ und -1 annehmen kann.Die dazugehörigen Eigenvektoren (Achtung! Dies sind Eigenvektoren im *Hilbertraum,* nicht im Ortsraum!) sind $\begin{pmatrix}1\\ 0\end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix}0\\ 1\end{pmatrix}$. Transformieren sich diese Vektoren vielleicht wie Ortsvektoren? Wir fragen also: Wie sehen diese Eigenvektoren im gedrehten Koordinatensystem (des Ortsraumes) aus? Die dahinterstehende Frage ist aber: Wodurch wird fixiert, welche Eigenwertleiter physikalisch relevant ist? Sind für den Bahndrehimpuls des Elektrons sowohl ganzzahlige wie auch rein halbzahlige Eigenwertleitern möglich? Wenn nein, warum nicht?

Eigenwerte und Eigenvektoren im gedrehten Koordinatensystem: Wir drehen den Vektor L_z in der $x-z$-Ebene um den Winkel ϑ. Dann ist der Drehimpuls in der neuen Richtung gegeben durch:

$$L_\vartheta = L_z\cos\vartheta + L_x\sin\vartheta$$

Wir suchen also Eigenzustände der Matrix

$$L_\vartheta = \frac{\hbar}{2}\left[\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\cos\vartheta + \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\sin\vartheta\right] = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\cos\vartheta & \sin\vartheta\\ \sin\vartheta & -\cos\vartheta\end{pmatrix}. \tag{7.47}$$

Die Eigenwerte sind wieder die gleichen, die Eigenvektoren sind aber: $\begin{pmatrix}a_+\\ b_+\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\cos\vartheta/2\\ \sin\vartheta/2\end{pmatrix}$ zum Eigenwert $+\frac{\hbar}{2}$ und $\begin{pmatrix}a_-\\ b_-\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\sin\vartheta/2\\ \cos\vartheta/2\end{pmatrix}$ zum Eigenwert $-\frac{\hbar}{2}$. Die Eigenwertgleichun-

---

Eine Algebra heißt LIE-Algebra, genau dann, wenn das vektorielle Produkt (hier gleich $[x,y]$ geschrieben) antikommutativ ist und die JACOBI-Identität erfüllt, wenn also gilt:

$$\begin{aligned}\forall_{a,b\in V} &: [a,b]+[b,a]=0\\ \forall_{a,b,c\in V} &: [a,[b,c]]+[b,[c,a]]+[c,[a,b]]=0.\end{aligned}$$

[5]Eine Gruppe von Matrizen heißt Darstellung einer gegebenen Gruppe, sofern sie die gleiche Verknüpfungstafel aufweist. Die nichttriviale Darstellung kleinstmöglicher Dimension, aber mit gleichvielen (verschiedenen) Elementen wie die darzustellende Gruppe wird als Fundamentaldarstellung bezeichnet. Über dem reellen Zahlenkörper gibt es genau zwei nichtkommutierende dreidimensionale LIE-Algebren (genauer: zwei Äquivalenzklassen isomorpher LIE-Algebren): Die SL(2), darstellbar durch $\{(\tau_x+i\tau_y),(\tau_x-i\tau_y),\tau_z\}$, oder durch $\{\tau_x,-i\tau_y,\tau_z\}$, sowie die SO(3), die durch die infinitesimalen Erzeugenden räumlicher Drehungen darstellbar ist, also durch $3\times 3-$ Matrizen, jedoch keine zweidimensionale Darstellung besitzt. Über dem komplexen Zahlkörper ist dies jedoch anders: Hier sind die PAULI-Matrizen $\{\tau_x,\tau_y,\tau_z\}$ bereits eine Darstellung der Drehgruppe. Mit komplexer Transformationsmatrix ist der Basiswechsel auf die oben erwähnten Basen der SL(2)-Darstellungen möglich. Daher fallen die beiden LIE-Algebren über den komplexen Zahlen zusammen und werden als SU(2) (=spezielle unitäre Gruppe) bezeichnet.

gen lassen sich dann zu folgender Transformationsgleichung zusammenfassen:

$$\begin{pmatrix} a_\pm \\ b_\pm \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta/2 & \sin\vartheta/2 \\ \sin\vartheta/2 & -\cos\vartheta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\pm \\ b_\pm \end{pmatrix}. \tag{7.48}$$

Diese Zweier-Hilbertraumvektoren haben also die Eigenschaft, sich bei Drehungen des Ortsraumes nur um den halben Winkel zu drehen. Das impliziert die unangenehme, weil unanschauliche Eigenschaft, sich bei Drehungen des Ortsraumes um den Winkel 2π nicht in sich selbst überzuführen, sondern gerade das Vorzeichen zu wechseln. Solche Vektoren heißen *Spinoren*; sie treten bei halbzahligen Drehimpulsen stets auf. (Für größere halbzahlige Werte gilt Entsprechendes.)

Wir haben also festgestellt, daß halbzahlige Eigenwerte von l nicht zur Beschreibung des Bahndrehimpulses geeignet sind - die zugehörigen Eigenvektoren gehorchen einem anderen Transformationsverhalten als die Ortsvektoren. Wir müssen also – zur Beschreibung des Bahndrehimpulses – auf die ganzzahlige Eigenwertleiter zurückgreifen.

7.3 Eigenfunktionen des Drehimpulses

Um eine Vorstellung von den räumlichen Verhältnissen im Wasserstoffatom zu entwickeln, werden wir die Drehimpulsoperatoren und die Eigenfunktionen in die Ortsdarstellung transformieren.

7.3.1 Die Drehimpulsoperatoren in Kugelkoordinaten

Da unser Problem kugelsymmetrisch ist, wenden wir Kugelkoordinaten an. (verwendete Konvention: $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$.)

Wir differenzieren zunächst eine einmal total differenzierbare (aber sonst beliebige) Funktion des Ortes $f(x,y,z)$ nach dem Winkel φ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi} f(x,y,z) &= -\frac{\partial f}{\partial x} \underbrace{r\sin\vartheta\sin\varphi}_{=y} + \frac{\partial f}{\partial y} \underbrace{r\sin\vartheta\cos\varphi}_{=x} \\ &= \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) f(x,y,z) \end{aligned}$$

Dies vergleichen wir mit der z-Komponente des Drehimpulsoperators:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) = \left(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \right)_z \tag{7.49}$$

und erhalten den Operator $\hat{L}_z$ in Kugelkoordinaten in der Ortsdarstellung:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\varphi}. \tag{7.50}$$

Für die anderen beiden Komponenten gilt:

$$\hat{L}_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \cot\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \tag{7.51}$$

$$\hat{L}_y = +\frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \tag{7.52}$$

Daraus gewinnt man die Schrauboperatoren $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ in der Ortsdarstellung:

$$\hat{L}_\pm = \hbar e^{\pm i\varphi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\vartheta} + i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]. \tag{7.53}$$

Wenden wir uns jetzt den Eigenfunktionen von $\hat{\vec{L}}_z$ und $\hat{\vec{L}}^2$ in der Ortsdarstellung zu. Sie werden häufig mit $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ bezeichnet und wir definieren sie als

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) := \langle\vartheta\varphi|ml\rangle. \tag{7.54}$$

Damit der Operator $\hat{L}_z$ im Ortsraum die gleichen Meßgrößen L_z erzeugt wie in der Darstellung der Eigenfunktionen, muß gelten:

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \hat{L}_z\langle\vartheta\varphi|ml\rangle = \langle\vartheta\varphi|\hat{L}_z|ml\rangle. \tag{7.55}$$

Auch wenn wir hier das gleiche Symbol verwenden: Die ersten beiden Operatoren L_z sind Operatoren im Ortsraum und wirken auf Wellenfunktionen als Funktion des Ortes. Der dritte L_z-Operator wirkt jedoch auf einen Hilbertraumvektor $|ml\rangle$. Gleichung 7.55 bedeutet, daß Operatoren durch ihre Wirkung in *einer* bestimmten Darstellung (hier: der $\langle\vartheta\varphi|$) bereits *eindeutig* bestimmt sind.

Gleichung 7.55 läßt sich wie folgt beweisen: Gleiche Erwartungswerte bedeuten (angenommen, die Wellenfunktionen sind normiert):

$$\begin{aligned}
\langle ml|\hat{L}_z|ml\rangle &= \langle L_z\rangle \\
&= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta Y^*_{ml}(\vartheta,\varphi)\hat{L}_z Y_{ml}(\vartheta,\varphi) \\
&= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\langle ml|\vartheta\varphi\rangle\hat{L}_z\langle\vartheta\varphi|ml\rangle \\
&= \langle ml|\left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta|\vartheta\varphi\rangle\hat{L}_z\langle\vartheta\varphi|\right)|ml\rangle.
\end{aligned}$$

Auf diese Gleichung wenden wir von links $\langle\vartheta\varphi|m'l'\rangle$ an und summieren über m' undl' :

$$\begin{aligned}
&\langle\vartheta\varphi|\left(\sum_{m'l'}|m'l'\rangle\langle ml|\right)\hat{L}_z|ml\rangle \\
= &\langle\vartheta\varphi|\left(\sum_{m'l'}|m'l'\rangle\langle ml|\right)\left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta|\vartheta\varphi\rangle\hat{L}_z\langle\vartheta\varphi|\right)|ml\rangle \\
= &\left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\langle\vartheta\varphi|\vartheta\varphi\rangle\right)\hat{L}_z\langle\vartheta\varphi||ml\rangle \\
= &\hat{L}_z\langle\vartheta\varphi|ml\rangle.
\end{aligned}$$

Wegen Gleichung 7.55 gilt also:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\varphi}Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \langle\vartheta\varphi|\hat{L}_z|ml\rangle = \langle\vartheta\varphi|\hbar m|ml\rangle = \hbar m\langle\vartheta\varphi|ml\rangle = \hbar m Y_{ml}(\vartheta,\varphi). \tag{7.56}$$

7.3.2 Separation der Eigenfunktionen

Angenommen, die Eigenfunktionen separieren in ϑ und φ, dann ist Gleichung 7.56 als Gleichung in φ anzusehen. Außerdem muß eine Funktion des Ortes in Kugelkoordinaten geschrieben in der Variablen φ periodisch mit der Periode 2π sein. (Das ist trivial, denn sonst gäbe es keine umkehrbar eindeutige Transformation auf kartesische Koordinaten.)

Dies wird geleistet von der Funktion $e^{im\varphi}$, die Gleichung 7.56 löst und die Separation liefert:

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \bar{Y}_{lm}(\vartheta)e^{im\varphi}. \tag{7.57}$$

Sie besitzt genau dann die gewünschte Periodizität, wenn m ganzzahlig ist.

Für den Bahndrehimpuls — wir sehen es hier explizit bestätigt — ist also die ganzzahlige Eigenwertleiter relevant.

Wir wollen den ϑ-Anteil nun explizit berechnen. Dazu verwenden wir den Schrauboperator $\hat{L}_+$, der den höchsten Zustand anulliert:

$$0 = \hat{L}_+|ll\rangle = \hbar e^{i\varphi}\left[\frac{\partial}{\partial\vartheta} + i\cot\vartheta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]e^{il\varphi}\bar{Y}_{ll}(\vartheta). \tag{7.58}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{d}{d\vartheta} - l\cot\vartheta\right)\bar{Y}_{ll}(\vartheta) = 0, \tag{7.59}$$

und mit $\cot\vartheta = \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} = \frac{d}{d\vartheta}\ln(\sin\vartheta)$ erhält man

$$\frac{d}{d\vartheta}\bar{Y}_{ll}(\vartheta) - l\left(\frac{d}{d\vartheta}\ln\sin\vartheta\right)\bar{Y}_{ll}(\vartheta) = 0. \tag{7.60}$$

Da $\frac{d}{d\vartheta}\ln\bar{Y} = \frac{1}{\bar{Y}}\frac{d}{d\vartheta}\bar{Y}$, gilt:

$$\frac{d}{d\vartheta}\ln\bar{Y}_{ll}(\vartheta) = l\frac{d}{d\vartheta}\ln\sin\vartheta = \frac{d}{d\vartheta}\ln(\sin\vartheta)^l, \tag{7.61}$$

und damit haben wir die oberste Wellenfunktion bis auf eine Normierungskonstante α_l gefunden:

$$\bar{Y}_{ll}(\vartheta) = \alpha_l(\sin\vartheta)^l \tag{7.62}$$

und

$$\bar{Y}_{ll}(\vartheta,\varphi) = e^{il\varphi}\alpha_l(\sin\vartheta)^l. \tag{7.63}$$

Normiert man die gefundenen Funktionen auf die Kugeloberfläche, d.h. man wählt die α_l so, daß gilt

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta Y^*_{ml}(\vartheta,\varphi)Y_{ml}(\vartheta,\varphi) = 1, \tag{7.64}$$

so erhält man die Normierungskonstante

$$\alpha_l = \frac{1}{2^l l!}\sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}}. \tag{7.65}$$

Auf diese Funktion können wir so lange den Schrauboperator $\hat{L}_-$ anwenden, bis der unterste Zustand $|-l,l\rangle$ erreicht ist. Da wir auch die Normierungskonstante bei Anwendung von $\hat{L}_-$ kennen, können wir auf diese Weise alle Funktionen ausrechnen.

Das Ergebnis sind die sogenannten Kugelflächenfunktionen, über deren Normierungen und Schreibweisen es fast soviele verschiedene Konventionen gibt wie Bücher, deren Autoren sie erwähnen.

Wir verwenden die Schreibweise

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \left\{\frac{1}{2^l}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}}\right\}\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\right)^m\frac{d^{l-m}(\sin\vartheta)^{2l}}{(d\cos\vartheta)^{l-m}}e^{im\varphi}. \tag{7.66}$$

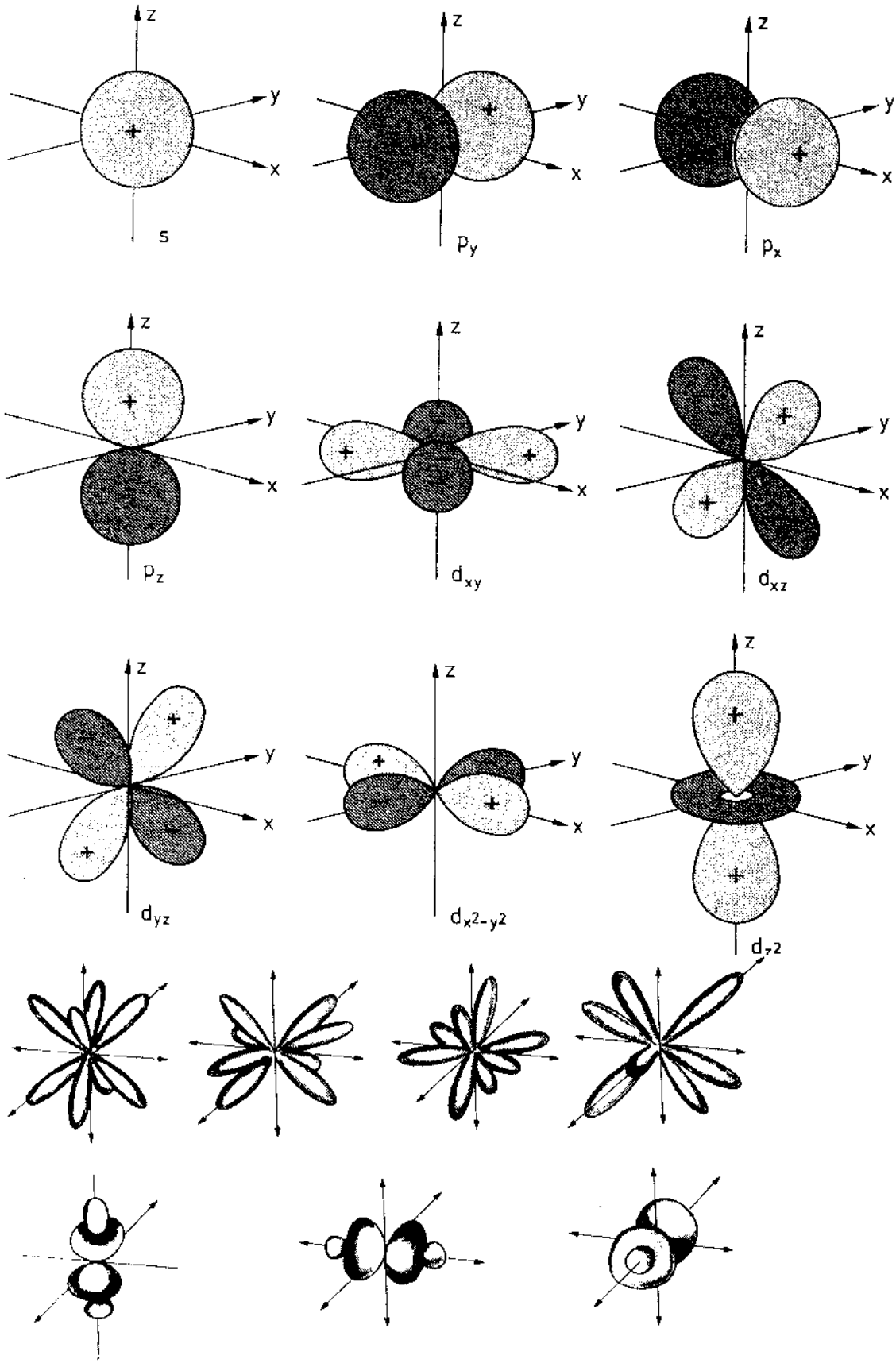


Abbildung 7.4: Die Orbitale für $l = 0$ bis $l = 3$

Im Übrigen sollte man sie nicht für die Prüfung auswendiglernen, sondern sich statt dessen die Elektronendichteverteilung für die ersten Werte von l und m veranschaulichen (siehe Abbildung 7.4). In den Darstellungen ist allerdings die Lösung für den Radialanteil bereits verwendet, außerdem werden häufig Linearkombinationen der Lösungen dargestellt!

Die Funktion zu $l = 0$ ist isotrop:

$$Y_{0,0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \tag{7.67}$$

Die Funktionen zu $l = 1$:

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \tag{7.68}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta e^{\pm i\varphi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} \tag{7.69}$$

Eine nette Übungsaufgabe ist die folgende: Zeigen Sie, daß man das Betragsquadrat der Funktionen $\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1})$ und $\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1})$ (also die Richtungsverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit) aus $Y_{1,0}$ durch räumliche Drehungen ineinander transformieren kann! (Dies sind die in der Chemie verwendeten Orbitalzustände p_x, p_y und p_z, wie sie auch in Abbildung 7.4 dargestellt sind.)

Für $l = 2$ findet man die Funktionen:

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}(3\cos^2\vartheta - 1) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2}, \tag{7.70}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{(x \pm iy) \cdot z}{r^2}, \tag{7.71}$$

und

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} \tag{7.72}$$

Auch für $l = 2, m = \pm 1$ und $l = 2, m = \pm 2$ werden die Summe bzw. Differenz als 'chemische Orbitale' verwendet. Wie man auch hier nach kurzer Rechnung zeigen kann, sind dies vier völlig identische Orbitale, die nur anders im Raum orientiert sind. Dagegen hat die Funktion $Y_{2,0}$, welche dem d_{z^2}-Orbital entspricht, eine völlig andere Struktur (siehe Abbildung 7.4).

7.4 Lösung der Radialgleichung

Wir suchen nach stationären Lösungen der Schrödingergleichung $\hat{H}\psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\psi$, also nach Lösungen der Eigenwertgleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ mit dem Hamiltonoperator 7.1. Dabei müssen wir zunächst den Laplaceoperator in Kugelkoordinaten kennen. (Wir werden ihn hier nicht herleiten.) Er lautet:

$$\triangle = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta} \sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta} + \frac{d^2}{d\varphi^2}\right) \tag{7.73}$$

Wie man aus den Ausdrücken für die Drehimpulsoperatoren $\hat{L}_+, \hat{L}_-$und$\hat{L}_z$ mit Hilfe der Beziehung 7.10 explizit ausrechnen kann, gilt:

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta} \sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta} + \frac{d^2}{d\varphi^2}\right) \tag{7.74}$$

Damit kann man den Hamiltonian (7.1) schreiben als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hat{\vec{L}}^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \tag{7.75}$$

Da die Differentialoperatoren in Gleichung 7.75 nur entweder auf Radial- oder Winkelvariable wirken, ist damit bereits die Separation in Radial- und Winkelanteil erreicht. Für den Winkelanteil kennen wir aber bereits die Lösung der Eigenwertgleichung:

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}. \tag{7.76}$$

Weil $\hat{H}$ und $\hat{\vec{L}}$ vertauschen, haben sie gemeinsame Eigenfunktionen. Das bedeutet, daß die Wellenfunktionen ψ proportional zu den Kugelflächenfunktionen sind. Wir machen also den Ansatz:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \cdot R(r) \tag{7.77}$$

Daraus erhält man durch Einsetzen in die Schrödingergleichung die Differentialgleichung für den Radialanteil $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R(r) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R(r) = ER(r). \tag{7.78}$$

Wir führen noch zwei Umformungen dieser Differentialgleichung durch. Zunächst multiplizieren wir (7.78) mit r und definieren

$$\chi(r) = r \cdot R(r) \tag{7.79}$$

und erhalten die Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}\chi + \underbrace{\left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)}_{\hat{=}\text{effektives Potential}}\chi = E\chi. \tag{7.80}$$

Wir erkennen, daß für die Dynamik in Radialrichtung – wie beim Keplerproblem – die Tangentialbewegung sich in einem zusätzlichen Potentialterm äußert. Das 'Zentralpotential' ist im Gegensatz zum Coulombpotential abstoßend und außerdem quadratisch von $1/r$ abhängig, was zusammen ein Minimum der potentiellen Energie und damit erst gebundene Zustände ermöglicht.

Außerdem gehen wir zu dimensionslosen Variablen über, messen also Längen in Bohrschen Radien a_0, wobei $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53\mathring{A}$ ist und die neue Längenvariable ρ heißt. Energien werden in Rydberg gemessen, wobei 1 Ry = 1 Rydberg = $(e^2/a_0) \approx 13.55eV$ [6]. Die dimensionslose Energievariable bezeichnen wir hier mit $\mathcal{E}$. Es wird also definiert:

$$\rho := \frac{r}{a_0} \text{ und } \mathcal{E} := \frac{E}{(e^2/a_0)} \tag{7.81}$$

In diese Variablen umgeschrieben, lautet die Radialgleichung für $\chi(\rho)$:

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\chi(\rho) + \left(-\frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} + \mathcal{E}\right)\chi(\rho) = 0. \tag{7.82}$$

[6] Häufig wird auch die Einheit Hartree verwendet: 1 Hartree = 2 Rydberg. Der Faktor 2 schlägt sich natürlich auf die Radialgleichung durch (nämlich wie?).

Um möglichst schnell zu einem schlagkräftigen Ansatz zur Lösung der Radialgleichung zu gelangen, untersuchen wir das asymptotische Verhalten für sehr kleine und sehr große Abständ vom Kern.

Für $\rho \to 0$ dominiert der Zentrifugalanteil. Wir erhalten dort die reduzierte Gleichung

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\chi(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi(\rho) \;=\; 0,$$

welche gelöst wird durch $\chi(\rho) \sim \rho^{l+1}$.

Für $\rho \to \infty$ gehen Zentrifugal- und Coulombanteil gegen Null; sie dominieren nicht mehr die Dynamik. Hier reduziert sich die Gleichung auf

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\chi(\rho) + \mathcal{E}\chi(\rho) \;=\; 0.$$

Sie hat Exponentiallösungen: $\chi(\rho) \sim e^{\pm\sqrt{-\mathcal{E}}\,\rho}$. Damit $\chi(\rho)$ normierbar bleibt, liefert nur das negative Vorzeichen vor der Wurzel physikalisch sinnvolle Lösungen. $\mathcal{E}$ ist stets eine negative Zahl (für gebundene Zustände).

Mit den beiden Grenzfällen versuchen wir, die allgemeine Lösung der Radialgleichung durch den Ansatz

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{-\mathcal{E}}\,\rho} L(\rho) \tag{7.83}$$

zu gewinnen, wobei wir für $L(\rho)$ eine Potenzreihe in ρ ansetzen:

$$L(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu\, \rho^\nu \tag{7.84}$$

Wenn wir diesen Ansatz in die Radialgleichung einstzen, so erhalten wir eine Rekursionsformel für die Koeffizienten c_ν :

$$c_{\nu+1}[(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)] - 2c_\nu[\lambda(\nu+l+1) - 1] = 0. \tag{7.85}$$

Daraus lassen sich alle Koeffizienten in Abhängigkeit vom ersten Koeffizienten c_0 bestimmen, den man aus der Normierungsbedingung gewinnt.

Welche Informationen lassen sich aus der Rekursionsformel gewinnen? Nun, als erstes stellen wir fest, daß die Reihe abbricht, sobald ein einziger Koeffizient Null wird. Das bedeutet: Es gibt (für jedes l) eine einzige Lösung, wo alle Koeffizienten von Null verschieden sind, und abzählbar unendlich viele Lösungen mit abbrechender Potenzreihe.

Wir wollen zunächst die nicht abbrechende Lösung untersuchen. Für $\nu \gg 1$ und $\nu \gg l$ können wir die Ausdrücke $(\nu+l+1)$ oder $(\nu+l+2)$ durch ν oder $\nu+1$ oder $\nu+25$ oder auch $\nu+4711$ annähern. Für $\nu \to \infty$ gilt also approximativ die Rekursionsformel $c_{\nu+1} \approx \frac{2\lambda}{\nu+1}\, c_\nu$, die wir als Rekursionsformel der Exponentialreihe $c_\nu = \frac{(2\lambda)^\nu}{\nu!} c_0$ wiedererkennen. In asymptotischer Näherung gilt also:

$$\chi(\rho) \propto \rho^{l+1} e^{-\lambda\rho} e^{+2\lambda\rho} = \rho^{l+1} e^{+\lambda\rho}, \tag{7.86}$$

und dies ist keine normierbare Lösung.

Lösungen mit abbrechender Potenzreihe: Bricht die Potenzreihe bei $\nu = n_\nu$ ab, so gilt:

$$\lambda = \frac{1}{n_\nu + l + 1} =: \frac{1}{n}, \tag{7.87}$$

wobei n eine natürliche Zahl ist. Diese Abbruchbedingung legt bereits die Energieniveaus fest! Man sieht, daß die kleinste Energiequantenzahl 1 ist. Außerdem gilt stets $n \geq l+1$, also sind die möglichen Werte der Drehimpulsquantenzahl durch $(n-1)$ beschränkt. Die Beziehung

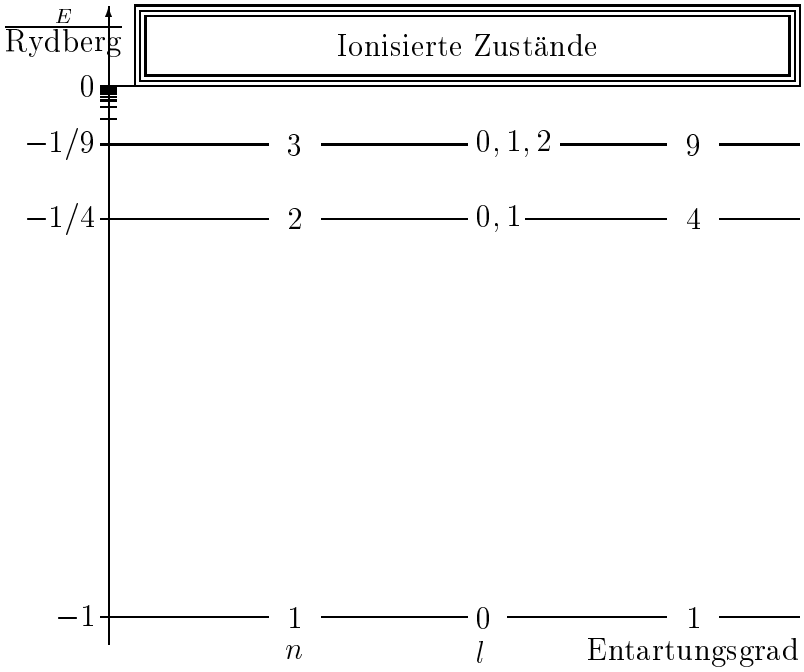


Abbildung 7.5: Die Energieleiter des Wasserstoffatoms

$n = n_\nu + l + 1$ bedeutet aber auch, daß das gleiche n durch verschiedene ganzzahlige l von 0 bis $(n-1)$ gebildet werden kann. Zu festem n sind also n verschiedene l-Werte möglich (die bereits erwähnte "l-Entartung" oder "Bahnentartung"). Da zu jedem l-Wert durch die m-Entartung $2l+1$ Eigenfunktionen existieren, ist der Gesamtentartungsgrad:

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n + 2\sum_{l=0}^{n-1} l = n + 2\frac{(n-1)n}{2} = n^2. \tag{7.88}$$

Die gebundenen Zustände des Wasserstoffatoms befinden sich also auf einer Energieleiter (siehe Abbildung 7.5)[7]

$$E_n = -1\mathrm{Ry} \cdot \frac{1}{n^2}\,, \quad n \geq l+1. \tag{7.89}$$

Die Emission und Absorption von Licht ist daher nur für solche Wellenlängen möglich, für die gilt:

$$\hbar\omega = E_{n_1} - E_{n_2} = -1\mathrm{Ry} \cdot [\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}]. \tag{7.90}$$

Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms lassen sich mit Hilfe der Rekursionsformel leicht explizit berechnen. Sie lauten zusammengesetzt wie folgt:

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = c_{nlm} \cdot Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right)^l \cdot e^{-\sqrt{-E_n}\, r/a_0} L_{nl}(r/a_0). \tag{7.91}$$

Dabei sind die Kugelflächenfunktionen und die Polynome L_{nl} (Laguerre-Polynome) einzusetzen (Es wären lediglich die Normierungskonstanten c_{nlm} zu bestimmen).

Wir wollen uns noch die ersten Radialfunktionen R_{nl} ansehen. Es gilt:

$$\psi_{n=1,l=0}(r,\vartheta,\varphi) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r/a_0}. \tag{7.92}$$

[7] In cgs-Einheiten 1 Ry=$e^2/2a_0$, in MKSA: 1 Ry=$\hbar^2/2ma_0^2 = (1/2)e^2/2\pi\varepsilon_0 a_0$. 1Ry=(1/2) Hartree, und 1 Hartree= $4.35 \cdot 10^{-18}$ J=27.147 eV =2· 13.57 eV. Dabei ist $a_0 := 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2$.

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron proportional dem Betragsquadrat der Wellenfunktion ist, besteht für $l = 0$ eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort! Für $l \neq 0$ wird diese aber Null, da im Limes $r \to 0$ gilt : $\psi \sim r^l$, also $|\psi|^2 \sim r^{2l}$. (Man berechne als Beispiel die Wellenfunktionen für $n = 2, l = 0$ und $n = 2, l = 1$.)

Abschließend wollen wir noch einmal dem Bohrschen Radius a_0 auf die Spur kommen. Wir fragen uns: Welchen Erwartungswert hat der Abstand des Elektrons vom Kern in dem Grundzustand des Wasserstoffatoms? Dieser berechnet sich nach:

$$< r > = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, r^2 \, \sin\vartheta (r \cdot |\psi_{n=1,l=0,m=0}(r, \vartheta, \varphi)|^2). \tag{7.93}$$

Die Ausführung des Integrals ergibt aber nicht $< r > = a_0$, wie vielleicht aus BOHR's halnbklassischer Theorie erwartet, sondern $< r > = \frac{3}{2} a_0$ (nachrechnen!!!). Der Bohrsche Radius ist vielmehr der *wahrscheinlichste* Abstand, also das Maximum der "radialen Verteilungsfunktion"

$$4\pi r^2 \cdot |\psi_{n=1,l=0,m=0}(r, \vartheta, \varphi)|^2.$$

Aber eine interessante Beziehung läßt sich trotzdem noch angeben: Fragt man nicht nach $< r >$, sondern nach dem Erwartungswert des inversen Abstands, so gilt:

$$< \frac{1}{r} >= \frac{1}{a_0}. \tag{7.94}$$

Kapitel 8

Störungsrechnung

Nur wenige quantenmechanische Systeme sind exakt lösbar. In vielen Fällen, in denen sich ein System nur wenig von einem lösbaren System unterscheidet, kann man diese Abweichung als "Störung" des lösbaren Systems betrachten und die Kenntnis der Lösungen des ungestörten Systems in die Rechnung einbringen. Das ist das Vorgehen der Störungsrechnung.

8.1 Zeitunabhängige Störungsrechnung nach Schrödinger

Wie bei der Quantenmechanik ungestörter Systeme untersuchen wir zunächst Systeme, deren Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt.

Gegeben sei der Hamiltonoperator eines ungestörten Systems $\hat{H}_0$, dessen Eigenwerte und Eigenzustände bekannt sind:

$$\hat{H}_0|n,k\rangle = E_n|n,k\rangle. \tag{8.1}$$

Dabei seien die Energieniveaus E_n möglicherweise entartet und k zähle die entarteten Eigenfunktionen. Dabei ist das System der Eigenzustände in n orthogonal, denn Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind stets orthogonal:

$$\langle nk|n'k'\rangle \;\; = \;\; \delta_{nn'}\langle nk|nk'\rangle.$$

Wir wollen aber ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß darüber hinaus die Hamilton-Untermatrizen $\langle nk|\hat{H}_0|nk'\rangle$ für jedes n bereits diagonalisiert sind; es ist also auf ein solches Basissystem von Eigenzuständen $|nk\rangle$ transformiert worden, so daß gilt:

$$\langle nk|n'k'\rangle = \delta_{nn'}\delta_{kk'}. \tag{8.2}$$

Die $|nk\rangle$ bilden also ein Orthonormalsystem, von dem wir zusätzlich fordern, daß es die Vollständigkeitsrelation erfüllt.

Wir untersuchen nun ein gestörtes System mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}_1. \tag{8.3}$$

Dabei sind die Wechselwirkungsterme des ungestörten Systems mit der "Umgebung" in $\hat{H}_1$ enthalten, und λ sei ein reeller Parameter, der die Stärke der Störung "messe". λ ist also eine Art Kopplungskonstante, die für das "reale" System genau einen wohldefinierten Wert hat, aber für die Rechnung als beliebig wählbarer Parameter gesetzt wird.

Gesucht sind die Energieeigenwerte E und Eigenzustände $|\psi\rangle$ des Gesamtsystems $\hat{H}$:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{8.4}$$

Wir machen den Potenzreihenansatz

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} \cdots \tag{8.5}$$
$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \lambda^3|\psi^{(3)}\rangle \cdots \tag{8.6}$$

und setzen dies in die Eigenwertgleichung

$$(\hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}_1)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{8.7}$$

ein. Der Koeffizientenvergleich in λ ergibt in nullter und erster Ordnung:

$$\hat{H}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \tag{8.8}$$
$$\hat{H}^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(0)}\rangle. \tag{8.9}$$

Die erste Gleichung besagt, daß $|\psi^{(0)}\rangle$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert $E^{(0)}$ ist. Sie ist also (wegen der Entartung) eine Linearkombination aller zu diesem Eigenwert gehörenden Eigenfunktionen der Orthonomalbasis:

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_k c_{nk}|nk\rangle. \tag{8.10}$$

Dann lautet Gleichung 8.8:

$$\hat{H}_0 \sum_k c_{nk}|nk\rangle = E^{(0)} \sum_k c_{nk}|nk\rangle. \tag{8.11}$$

Sie ist wegen der Eigenwertgleichung 8.1 für beliebige c_{nk} erfüllt, wenn gilt $E^{(0)} = E_n$. Setzen wir den Ansatz 8.10 in Gleichung 8.9 ein, so gilt:

$$\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 \sum_k c_{nk}|nk\rangle = E_n|\psi^{(1)}\rangle + E^{(1)} \sum_k c_{nk}|nk\rangle. \tag{8.12}$$

Wir multiplizieren nun von links mit dem Bra $\langle nk'|$

$$\langle nk'|\hat{H}_0|\psi^{(1)}\rangle + \sum_k c_{nk}\langle nk'|\hat{H}_1|nk\rangle = \langle nk'|E_n|\psi^{(1)}\rangle + \sum_k c_{nk}\langle nk'|E^{(1)}|nk\rangle \tag{8.13}$$

Wir benutzen die hermitesch adjungierte Gleichung zu 8.1, die ersten Terme auf beiden Seiten heben sich dadurch weg, und vereinfachen den letzten Term mit der Orthonormalitätsrelation. Dann erhalten wir:

$$\sum_k \left[\langle nk'|\hat{H}_1|nk\rangle - \delta_{kk'}E^{(1)}\right] c_{nk} = 0. \tag{8.14}$$

Dies ist ein homogenes lineares Gleichungssystem für die Koeffikienten c_{nk}. Eigenlösungen existieren also genau dann, wenn die Determinante identisch verschwindet:

$$\det\left[\langle nk'|\hat{H}_1|nk\rangle - \delta_{kk'}E^{(1)}\right] = 0. \tag{8.15}$$

Aus dieser Gleichung kann man den ersten Korrekturterm $E^{(1)}$ des Energieniveaus E_n bestimmen.

Aufhebung der Entartung mit $\hat{H}_1$: Da die Matrix $\langle nk'|\hat{H}_1|nk\rangle$ mehrere Eigenwerte $E^{(1)}$ besitzen kann (jedoch höchstens soviele, wie der Entartungsgrad beträgt), kann die Entartung der Energieniveaus durch die Störung $\hat{H}_1$ aufgehoben werden.

Spezialfall: Ein Energieniveau E_n ist nicht entartet Dann gilt einfach als Spezialfall der Determinantenbedingung

$$E^{(1)} = \langle n|\hat{H}_1|n\rangle. \tag{8.16}$$

Was bedeutet dies? Die Energiekorrektur bestimmt sich (zumindestens in dieser ersten Ordnung der Störungsrechnung) aus dem Matrixelement des Störoperators im System der ungestörten Eigenfunktionen. Wegen der Orthogonalität von Eigenzuständen zu verschiedenen Eigenwerten bedeutet dies: Die alten Eigenzustände sind auch Eigenzustände des Störoperators (in erster Ordnung).

8.2 Der "normale" Zeeman-Effekt

Die experimentelle Beobachtung ist: Im angelegten Magnetfeld spalten die Spektrallinien des Wasserstoffatoms (und vieler anderer Atome) auf (siehe Abbildung 8.1) . Die m-Entartung der Eigenzustände im COULOMB-Zentralpotential geht also verloren.

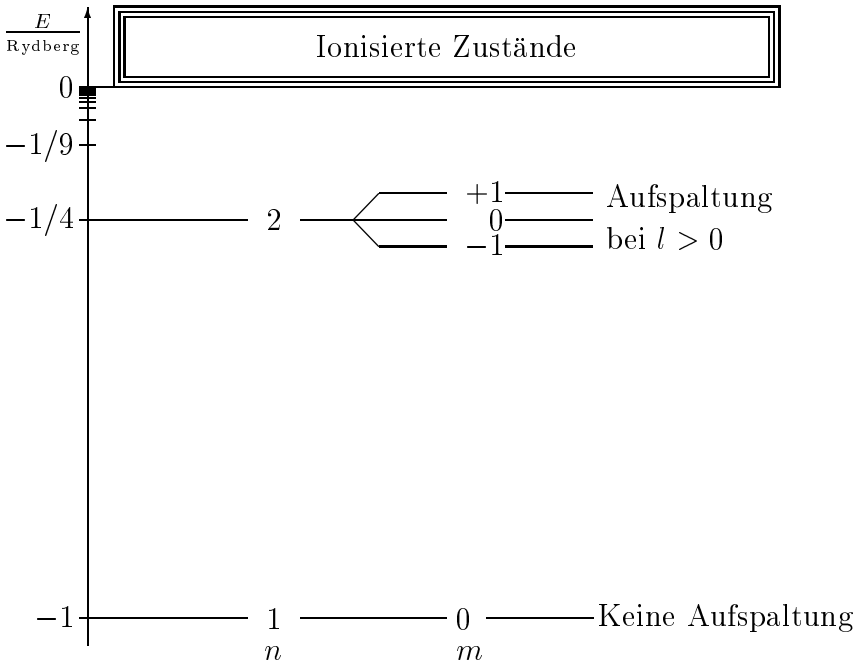


Abbildung 8.1: Aufspaltung von Energieniveaus im Magnetfeld

Wie sieht der Hamiltonoperator aus? Dies verlangt einen kurzen Rückgriff in die Klassische Elektrodynamik. Wir gehen aus von der Bewegungsgleichung eines Elektrons im elektromagnetischen Feld:

$$m\ddot{\vec{r}} = (-e)\vec{E} + (-e)\dot{\vec{r}} \times \vec{B}. \tag{8.17}$$

Wir nehmen an, daß das magnetische Feld zeitlich konstant ist und daher die Rotation der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ verschwindet. Da außerdem die Divergenz von $\vec{B}$ verschwindet, existieren unter geeigneten Randbedingungen ein skalares Potential φ und ein Vektorpotential $\vec{A}$, so daß gelten:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi \text{ und } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \tag{8.18}$$

Dabei ist das Vektorpotential bis auf den Gradienten eines frei wählbaren skalaren Feldes und das skalare Potential φ bis auf eine Konstante eindeutig bestimmt (Eichfreiheit).

Wir wählen jetzt speziell das $\vec{B}-$Feld in Richtung der z-Achse:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z \end{pmatrix} = \vec{\text{const}}$$

Wie man leicht nachprüft, wird dieses Feld erzeugt vom Vektorpotential

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} -yB_z \\ +xB_z \\ 0 \end{pmatrix},$$

oder allgemein $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}$ für ein räumlich konstantes Feld $\vec{B}$.

Wir setzen dies in die erste Komponente der Bewegungsgleichung ein:

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= -\frac{\partial}{\partial x}(-e)\varphi + (-e)[\dot{y}B_z - \dot{z}B_y] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x}(-e)\varphi + (-e)[\dot{y}(\frac{\partial}{\partial x}A_y - \frac{\partial}{\partial y}A_x) - \dot{z}(\frac{\partial}{\partial z}A_x - \frac{\partial}{\partial x}A_z)] \\ &= -\frac{\partial}{\partial x}(-e)\varphi + (-e)[\dot{x}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{y}\frac{\partial}{\partial y}A_y + \dot{z}\frac{\partial}{\partial z}A_z] \\ &\qquad -(-e)[\dot{x}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{y}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{z}\frac{\partial}{\partial x}A_x]. \end{aligned}$$

Da $\vec{B}$ und $\vec{A}$ zeitlich konstant sind, gilt:

$$\frac{d}{dt}A_x(\vec{r}) = \dot{x}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{y}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{z}\frac{\partial}{\partial x}A_x].$$

so daß wir auch schreiben können:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[m\dot{x} + (-e)A_x] &= -\frac{\partial}{\partial x}(-e)\varphi \\ &\quad +(-e)[\dot{x}\frac{\partial}{\partial x}A_x + \dot{y}\frac{\partial}{\partial y}A_y + \dot{z}\frac{\partial}{\partial z}A_z]. \end{aligned} \tag{8.19}$$

Wir wollen versuchen, daraus systematisch die Lagrangefunktion L so zu erraten, daß die Bewegungsgleichung 8.19 als Lagrangegleichung 2.Art folgt, daß also gilt:

$$\frac{d}{dt}[\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}] = \frac{\partial L}{\partial x} \tag{8.20}$$

Wir betrachten x und $\dot{x}$ als unabhängige Variable und integrieren die eckige Klammer der Bewegungsgleichung 8.19 über $\dot{x}$ sowie die rechte Seite der Bewegungsgleichung über x auf und erhalten die Terme

$\frac{1}{2}m\dot{x}^2 + (-e)A_x\dot{x}$ sowie $-(-e)\varphi + (-e)\dot{\vec{r}} \cdot \vec{A}$.

Da die Lagrangefunktion allgemein keine Richtung des Raumes auszeichnen darf, vertauschen wir in den allen Termen die Koordinaten x, y und$z$ zyklisch und summieren alle nichtidentischen Terme auf. Dies liefert unseren Kandidaten für die Lagrangefunktion:

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - (-e)\varphi + (-e)\dot{\vec{x}} \cdot \vec{A} \tag{8.21}$$

Wie man leicht verifiziert, liefert diese Lagrangefunktion tatsächlich die Bewegungsgleichung für unser spezielles Problem; zu zeigen,daß der Ausdruck für den allgemeinen Fall auch noch trägt, ist ein Thema der Elektrodynamik.

Durch Bildung des kanonisch konjugierten Impulses zu x

$$p_x := \frac{\partial}{\partial \dot{x}} L = m\dot{x} + (-e)A_x$$

erhält man die klassische Hamiltonfunktion

$$H := \vec{p} \cdot \dot{\vec{x}} - L,$$

die man hier leicht errechnet zu

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - (-e)\vec{A}\right)^2 + (-e)\varphi.$$

Da die Operatoren für Impuls und Vektorpotential nicht notwendig vertauschen, muß beim Aufstellen des Hamiltonoperators an die Symmetrisierung des Ausdrucks gedacht werden. Da dies hier bereits der Fall ist, können wir den Ausdruck als Hamiltonoperator verwenden:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{p}} - (-e)\vec{A}\right)^2 + (-e)\varphi. \tag{8.22}$$

Was merken wir uns daraus? Der letzte Term $(-e)\varphi$ bedeutet nur eine Veränderung des allgemeinen Potentialterms. Das Vektorpotential jedoch ist in der Schrödingergleichung dynamisch zu berücksichtigen, indem man den Impuls ersetzt durch:

$$\vec{p} \longrightarrow \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - (-e)\vec{A}\right). \tag{8.23}$$

Den Hamiltonoperator können wir durch Ausmultiplizieren und unter Berücksichtigung der Produktregel für den Term $\vec{\nabla}(\vec{A}\varphi)$ umformen in:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(x)}_{=:\hat{H}_0} - \frac{(-e)}{2m}(\vec{A}\cdot\hat{\vec{p}}) - \frac{(-e)}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}(\vec{\nabla}\cdot\hat{A}) + \vec{A}\cdot\hat{\vec{p}}\right) + \frac{(-e)^2}{2m}\vec{A}^2 \tag{8.24}$$

Wenn wir die Eichfreiheit bei der Berechnung von $\vec{A}$ so ausnutzen, daß die Divergenz von $\vec{A}$ verschwindet, so wird der entsprechende Term Null (er wird also zum "Nulloperator"). Wollen wir nur Störungsrechnung erster Ordnung treiben, so können wir außerdem den im Feld quadratischen Term vernachlässigen.

Damit sehen der Operator des ungestörten Systems und Störoperator wie folgt aus:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(x) \quad \text{sowie} \quad \hat{H}_1 = \frac{e}{m}\vec{A}\cdot\hat{\vec{p}}. \tag{8.25}$$

Wir wollen den Störoperator für den Fall des homogenen Feldes noch weiter auswerten. Wir verwenden wieder $\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B}\times\vec{r})$ und erhalten:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \frac{e}{m}\vec{A}\cdot\hat{\vec{p}} = \frac{e}{2m}(\vec{B}\times\vec{r})\cdot\hat{\vec{p}} = \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot(\vec{r}\times\hat{\vec{p}}) \\ &= \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot(\vec{r}\times\hat{\vec{p}}) = \frac{e}{2m}\vec{B}\cdot\hat{\vec{L}} = \mu_B\vec{B}\cdot\frac{1}{\hbar}\hat{\vec{L}} = \vec{B}\cdot\hat{\vec{\mu}},\end{aligned} \tag{8.26}$$

wobei wir $\mu_B := \frac{e\hbar}{2m}$ (Bohr'sches Magneton) und den Operator des magnetischen Moments einer rotierenden Ladung $\hat{\vec{\mu}} := \mu_B\,\frac{1}{\hbar}\hat{\vec{L}}$ eingeführt haben.

Wenn wir das Koordinatensystem so legen, daß die z-Achse in Richtung des $\vec{B}$-Feldes zeigt, so läßt sich das Skalarprodukt sofort auswerten. Also lautet der Störoperator schließlich:

$$\hat{H}_1 = \mu_B\, B_z\, \frac{1}{\hbar}\hat{L}_z. \tag{8.27}$$

Berechnung der Energieaufspaltung durch Störungsrechnung nach Schrödinger:

Im ungestörten Fall kennen wir die Eigenzustände des Operators $\hat{H}_0$; es ist der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms. Die Eigenzustände bezeichnen wir wieder mit $|nlm\rangle$. Es gilt dann:

$$\hat{H}_0|nlm\rangle \;=\; E_n|nlm\rangle.$$

Setzen wir dies in Gleichung 8.15 ein, so finden wir:

$$\det\left[\langle nl'm'| - \frac{(-e)}{2m}B_z\hat{L}_z|nlm\rangle - \delta_{ll'}\delta_{mm'}E^{(1)}\right] \;=\; 0.$$

Da $\hat{L}_z|nlm\rangle = \hbar m|nlm\rangle$, erhalten wir mit der Orthogonalität der Basis $|nlm\rangle$ in l und m :

$$\begin{aligned} 0 &= \det\left[(\mu_B\, mB_z - E^{(1)})\delta_{ll'}\delta_{mm'}E^{(1)}\right] \\ &= \det\left[\mu_B\, mB_z - E^{(1)}\right]\cdot\underbrace{\det\left[\delta_{ll'}\right]}_{=1}\cdot\underbrace{\det\left[\delta_{mm'}\right]}_{=1} \\ &= (\mu_B m B_z - E^{(1)}). \end{aligned}$$

Damit haben wir die Energieaufspaltung in erster Ordnung berechnet. Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms im Magnetfeld lauten daher:

$$E_{n,m} = -\frac{1}{n^2}\cdot(1\mathrm{Ry}) + \mu_B m B_z + o(B_z^2). \tag{8.28}$$

Spektrallinien werden also im Magnetfeld aufgespalten, sofern wenigstens eines der Energieniveaus Bahndrehimpuls $l \neq 0$ hat. Energieniveaus mit $l = 0$ werden also - nach dieser Theorie - unter Einfluß eines Magnetfeldes nicht aufgespalten.

Der Versuch von Stern und Gerlach zeigt jedoch, daß auch Zustände mit $l = 0$ ein magnetisches Moment haben. Dies erzwang, für das Elektron zusätzlich zum Bahndrehimpuls eine weitere Drehimpulsmeßgröße einzuführen, also einen "Eigendrehimpuls" oder Spin anzunehmen.

Der Spin

Die experimentellen Beobachtungen der Aufspaltung der Spektrallinien zeigte, daß sich zwar einige Beobachtungen nach den theoretischen Überlegungen zum "normalen" Zeeman-Effekt richtig erklären ließen, aber weitaus die meisten Spektrallinien im Magnetfeld nicht in ein, drei oder fünf, sondern stattdessen in beispielsweise zwei oder vier Linien aufspaltete. Diese Erscheinung wird "anomaler" Zeeman-Effekt genannt.

Um die spektroskopischen Ergebnisse formal zusammenzufassen, führten Goudsmit und Uhlenbeck 1925 den Elektronenspin ein.

Den eigentlichen Nachweis der Existenz des Spins stellt aber der bekannte Atomstrahlversuch von Stern und Gerlach dar, der 1921 zunächst mit Silberatomen durchgeführt worden war (Die Ausführung des Versuches mit Wasserstoffatomen gelang erst später).

Der Stern-Gerlach-Versuch erwies, daß gebündelte Strahlen von Atomen in Zuständen mit $l = 0$ im inhomogenen Magnetfeld in zwei scharf getrennte Strahlen aufspalten können, deren Atome offenbar im Magnetfeld verschiedene potentielle Energie besitzen. [1]

[1] Der Stern-Gerlach-Versuch: Ein Elektron durchläuft ein in der Stärke inhomogenes Magnetfeld, das parallel zur z-Achse liegt. Es erfährt eine Kraft von $F_z = -\partial/\partial z E_{\mathrm{pot}} = -\partial/\partial z(-\vec{\mu}\cdot\vec{B}) = \mu_z\,\partial/\partial z B_z$. Durch Messung der Bahn läßt sich daraus das magnetische Moment parallel zum Feld bestimmen.

Eine Größe, die im Produkt mit dem magnetischen Feldstärkevektor eine potentielle Energie ergibt, hat die Dimension eines magnetischen Dipolmoments, also des Produktes von Strom und Fläche einer stromdurchflossenen Leiterschleife. Die naheliegende Erklärung ist daher, dem Elektron ein magnetisches Dipolmoment zuzuweisen, das es unabhängig von seiner Bahnbewegung in einem Atom besitzt.

Der STERN-GERLACH-Versuch und die Dublettstruktur der Spektren ließ sich nur damit einfach erklären, dass die Spinquantenzahl m_s nur die halbzahligen Werte $m_s = -1/2$ und $m_s = +1/2$ annehmen kann, der Wert des magnetischen Dipolmoments jedoch etwa den gleichen Wert aufwies wie der Bahndrehimpuls des Elektrons. Daher ist ein zusätzlicher Proportionalitätsfaktor einzuführen, der als LANDÉ-Faktor oder g-Faktor bekannt ist. Es gilt dann:

$$\mu_s = -g_s m_s \mu_B. \tag{8.29}$$

Die Vorhersage der klassischen wie der quantenmechanischen Rechnung wäre $g_s = 1$ gewesen. Mit Hilfe des EINSTEIN-DE HAAS-Experimentes ließ sich das sogenannte gyromagnetische Verhältnis von magnetischem Moment zu Drehimpuls direkt messen. [2]Die Messung überraschenderweise weicht um den LANDÉ-Faktor von dem Wert ab, den man aus einer naiven Erklärung des Ferromagnetismus aus dem Bahnmoment der Elektronen erwarten würde. Genaue Arbeiten lieferten später den Wert $g_s = 2.0023$. Der Wert $g_s = 2$ ergibt sich aus der DIRAC-Gleichung, die weitere kleine Abweichung wird erst im Rahmen der Quantenelektrodynamik erklärt.

Auch wenn dieses Experiment nicht genügte, um den Spin zu fordern, zeigte es, daß der Ferromagnetismus durch den Elektronenspin und nicht (oder nicht allein) durch das Bahnmoment verursacht wird.

Unterschiede Bahndrehimpuls - Spin:

a) Der Bahndrehimpuls hat ganzzahlige Werte, der Spin halbzahlige.

b) Der Spin besitzt ein um den LANDÉ-Faktor erhöhtes magnetisches Moment, während der magnetische Bahnmoment klassisch verstehbar bleibt als Folge der Bewegung eines Elektrons auf einer BOHR'schen Bahn.

8.3 Die Pauli-Gleichung

Die Freiheitsgrade des Elektrons

Klassisch besitzt das Elektron wie jedes andere Teilchen drei Freiheitsgrade der Ortsbewegung. An der Dreidimensionalität ändert auch der Übergang zur Quantenmechanik nichts, außer, daß Ort und Impuls nicht gleichzeitig scharf meßbar sind.

Zu diesen kontinuierlichen Freiheitsgraden kommt nun ein weiterer, der Spin hinzu. Seine Erwartungswerte parallel zu einer vorgegebenen Richtung können jedoch für jedes Teilchen nur einen von zwei festen Werten annehmen: $m_s = \pm 1/2$. Der Gedanke der PAULI-Gleichung ist, für das Elektron zwei voneinander unabhängige Wellenfunktionen anzunehmen: Eine beschreibt das Elektron, soweit es sich im Zustand $m_s = -1/2$ befindet, die andere, soweit es sich im Zustand $m_s = +1/2$ befindet.

Dann kann man diese beiden Wellenfunktionen jedoch formal als Zweiervektor zusammenfassen. !ACHTUNG! Dabei entsteht zwar mathematisch ein Vektorraum, aber das Transformationsverhalten dieser Größen bei Drehung des Ortskoordinatensystems ist ein anderes!

[2]Der EINSTEIN-DE HAAS-Versuch: Ein zylindrischer Eisenstab ist im Innern einer Spule an einem Torsionsfaden drehbar aufgehängt und wird durch kurze Stromstöße magnetisiert. Wegen der Drehimpulserhaltung gerät der Eisenstab in Rotation. Die Rotationsgeschwindigkeit lässt sich mit einem Lichtzeiger abgreifen.

Nach dem Transformationsverhalten ist diese Größe ein Spinor und nicht ein Vektor im Sinne der Klassischen Mechanik.

Wir wollen also schreiben:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \tag{8.30}$$

Dabei soll

$$\psi = \psi_+(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

ein Elektron im scharfen Zustand $m_s = +1/2$ sowie

$$\psi = \psi_-(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

ein Elektron im scharfen Zustand $m_s = -1/2$ beschreiben. Wenn wir m_s als eine Meßgröße ansehen, so müssen wir nach einem hermiteschen Operator suchen, der im Raum der Zweierspinoren von Wellenfunktionen diesen Erwartungswert liefert.

Glücklicherweise ist dies nicht schwierig; da die Zustände hier ja genau nach den Quantenzahlen aufgespalten sind. Daher ist die Spinmatrix der z-Komponente diagonal und lautet:

$$s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{8.31}$$

Wir kommen hier mit einer einfachen Matrix als Operator aus, da Spin und Ort unabhängige Freiheitsgrade sein sollen. Der Hilbertraum unserer neuen Zweier-Wellenfunktionen ist das kartesische Produkt eines zweidimensionalen (komplexen) Vektorraums mit genau dem Hilbertraum der Wellenfunktionen der Schrödingergleichung.

Wir wollen aber eine Verallgemeinerung der Schrödingergleichung finden, die also zumindest die Galileiinvarianz aufweist, insbesondere unter Raumdrehungen invariant ist. (Eine lorentzinvariante Formulierung werden wir erst mit der DIRAC-Gleichung erhalten). Mathematisch bedeutet dies, daß die neu eingeführten Spinoperatoren eine Darstellung der Drehgruppe des Ortsraumes bilden müßen, also den gleichen Vertauschungsregeln gehorchen wie die infinitesimalen Erzeugenden räumlicher Drehungen.

Wie wir bei der allgemeinen Diskussion von Drehimpulsoperatoren schon gesehen haben, gibt es eine solche zweidimensionale Darstellung der Drehgruppe, nämlich genau die drei Matrizen, die wir damals schon unter dem Namen PAULI-Spinmatrizen eingeführt haben.

Der Hamiltonoperator des Elektrons im magnetischen Feld

Wir wollen jetzt die PAULI-Gleichung aus den bisherigen Überlegungen erschließen. Zunächst wollen wir die potentielle Energie in einen spinunabhängigen Teil $V(\vec{r})$ und einen spinabhängigen Teil zerlegen. Für den spinabhängigen Anteil machen wir die (einschränkende!) Annahme, daß er sich allein als Verallgemeinerung des klassischen Ausdrucks $E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ darstellt. Dies ist sicher eine Einschränkung gegenüber einer relativistisch invarianten Formulierung. Dabei kennen wir die z-Komponente von $\vec{\mu}$ bereits: $\mu_z = \frac{(-e)}{m}\hbar s_z$, wobei $s_z = \frac{1}{2}\sigma_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Daher müssen die anderen Komponenten von $\vec{\mu}$ durch die anderen beiden Paulimatrizen $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ und $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ dargestellt werden. Daher lautet der Operator des magnetischen Moments:

$$\hat{\vec{\mu}} = \frac{(-e)}{m}\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}. \tag{8.32}$$

Hier wird (wie hoffentlich jeder bemerkt hat???) der Landé-Faktor $g = 2$ angenommen, obwohl dies nicht exakt gilt! - Da eine Herleitung der kleinen Abweichung des gemessenen Wertes der Quantenelektrodynamik vorbehalten bleibt (sie ergibt sich aus der Wechselwirkung des Elektrons mit seinem eigenen Strahlungsfeld), wird diese Feinheit bei der Formulierung der PAULI-Gleichung gewöhnlich unter den Tisch gekehrt.

Kehren wir also zurück zu unseren Überlegungen zum Hamiltonoperator. Der spinunabhängige Teil der potentiellen Energie muß per definitionem auf beide Wellenfunktionen gleich wirken, er bekommt also den Operator $V(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ zugewiesen.

Im Operator der kinetischen Energie haben wir sicher den Impuls durch den neuen Ausdruck 8.23 zu ersetzen. Kann die kinetische Energie vom Spin abhängen? Wir erinnern uns an die Zerlegung des Laplaceoperators in einen Radialanteil und einen Term proportional dem Betragsquadrat des Drehimpulses. Da das Betragsquadrat des Spins zumindest beim Elektron eine Konstante ist, können wir auf einen Spinterm verzichten.

Damit muß der Hamiltonoperator der PAULI-Gleichung folgende Form haben:

$$\hat{H} = \left[\frac{(\hat{\vec{p}} - (-e)\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}. \tag{8.33}$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung finden wir:

$$\left[\frac{(\hat{\vec{p}} - (-e)\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \tag{8.34}$$

Dies ist die PAULI-Gleichung.

Wir können spaßeshalber das Skalarprodukt $-\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}$ einmal ausmultiplizieren und erhalten:

$$-\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \;=\; \frac{+e\hbar}{2m} \begin{pmatrix} B_z & B_x - iB_y \\ B_x + iB_y & -B_z \end{pmatrix}$$

Hier sehen wir, wie stark die strukturellen Einflüsse der Drehgruppe sind. Wir können (rein formal) Operatoren $B_\pm := B_x \pm iB_y$ definieren, die formal den Schraubungsoperatoren beim Drehimpuls entsprechen. Sie sind nicht hermitesch, da $(B_\pm)^\dagger = B_\mp$. Aber im Hilbertraum unserer PAULI-Spinoren können wir aus ihnen den hermiteschen Operator $\mu_B \begin{pmatrix} 0 & B_- \\ B_+ & 0 \end{pmatrix}$ zusammensetzen. Demzufolge muß er eine reellwertige physikalische Meßgröße repräsentieren, aber welche?

Nachdem wir eine Spinprojektion, die auf die z-Achse, als scharfe Meßgröße verwendet haben, sind die hiermit und untereinander vertauschenden beiden anderen Komponenten nicht scharf meßbar. Lediglich die Größe $\sigma_x^2 + \sigma_y^2$ ist stets eine wohlbestimmte Konstante. Wie wir gleich nachrechnen, vollführt der "Spinvektor" im Magnetfeld eine Präzessionsbewegung um die Richtung des magnetischen Feldvektors. Wenn wir dem Magnetfeld ein zusätzliches Feld überlagern, dessen Richtung wir ebenfalls um die Achse des ursprünglichen Feldes präzidieren lassen, so wird bei geeigneter Frequenz ein periodisches Umklappen der Spins erfolgen. Dieser Umklapp erfolgt bei geeignetem Verhältnis der beiden Feldstärken vollständig (Spinresonanz). Dies erklärt sich daraus, daß der Erwartungswert unseres bisher rätselhaften Operators im Resonanzfall im Maximum genau die Energiedifferenz zwischen 'spin up' und 'spin down', also $2\mu_B\, B_z$ erreicht. Der Operator induziert also den Übergang zwischen zwei verschiedenen Spineinstellungen, ähnlich wie dies die Leiteroperatoren des Drehimpulses taten. Hier ist es jedoch ein und derselbe Operator, der sowohl den 'step up' wie auch den 'step down' des Spins induziert. Offenbar beschreibt er die Wechselwirkung des Spins mit einem oszillierenden

Magnetfeld. Wir werden dies in einem der folgenden Abschnitte untersuchen. Da er in den Lehrbüchern nicht explizit erwähnt wird, werde ich ihn in Ermangelung eines "handelsüblichen" Namens vorläufig als Spinresonanzoperator bezeichnen.

Physikalische Interpretation der Zweier-Wellenfunktion

Da die Norm auch der neuen Wellenfunktion erhalten bleiben muß, folgt:

$$1 = |\psi(\vec{r})|^2 = |\psi_+(\vec{r})|^2 + |\psi_-(\vec{r})|^2 \tag{8.35}$$

Wir können als Verallgemeinerung der BORN'schen Interpretation annehmen:
$|\psi_+(\vec{r})|^2$ =Wahrscheinlichkeit, das Elektron bei $\vec{r}$ mit Spin $m = +1/2$ zu finden.
$|\psi_-(\vec{r})|^2$ =Wahrscheinlichkeit, das Elektron bei $\vec{r}$ mit Spin $m = -1/2$ zu finden.

Das Elektron im homogenen konstanten Feld

Wir wollen nun eine modellhafte Vorstellung entwickeln, wie sich der mit der PAULI-Gleichung neu eingeführte Spinvektor im Magnetfeld verhält.

Wir betrachten ein homogenes und zeitlich konstantes Magnetfeld und legen die z-Achse des Koordinatensystems wieder in Richtung des Magnetfeldes. Wir vernachlässigen außerdem den Einfluß des Magnetfelds auf die Bahnbewegung und auch den Einfluß des Vektorpotentials. Dann können wir mit dem Separationsansatz

$$\psi(\vec{r},t) \;=\; \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})\,\exp(\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}t)\begin{pmatrix} a_+\exp(+i/\hbar\mu_B B_z t) \\ a_-\exp(-i/\hbar\mu_B B_z t)\end{pmatrix}$$

in der Pauligleichung eine Separation von Spin und Ortsbewegung erreichen und erhalten mit der Normierungsbedingung für die Koeffizienten die allgemeine Bedingung

$$a_+ = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\gamma}\cos\frac{\vartheta}{2} \quad\text{und}\quad a_- = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\delta}\sin\frac{\vartheta}{2},$$

in der γ, δ und ϑ beliebige reelle Werte annehmen dürfen. V ist dabei ein Normierungsvolumen (wir haben es hier wieder einmal mit dem Normierungsproblem der ebenen Wellen zu tun).

Die Präzession des Spins

Nun wollen wir den Erwartungswert des Spinvektors explizit ausrechnen:

$$\begin{aligned}\langle\psi|\frac{\hbar}{2}\hat{\vec{\sigma}}|\psi\rangle \;&=\; \int d^3r\;\varphi^*(\vec{r},t)\left(a_+^*e^{-i\omega_L t}\;,\;a_-^*e^{+i\omega_L t}\right) \\ &\quad\frac{\hbar}{2}\left(\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\right)\varphi(\vec{r},t)\begin{pmatrix}a_+e^{+i\omega_L t}\\a_-e^{-i\omega_L t}\end{pmatrix} \\ &=\; \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\sin\vartheta\;\cos\varphi(t)\\ \sin\vartheta\;\sin\varphi(t)\\ \cos\vartheta\end{pmatrix}\end{aligned}$$

Dabei gilt für den Horizontalwinkel: $\varphi(t) = 2\omega_L t + \gamma - \delta$.

Das bedeutet: Der Erwartungswert des Spins eines einzelnen Elektrons präzidiert im magnetischen Feld. Da wir die zeitliche Konstanz der z-Komponente zerstören, wenn wir für die anderen beiden Komponenten scharfe Anfangsbedingungen schaffen wollen, können wir diese Präzession direkt nicht messen - wohl aber ihre physikalischen Auswirkungen!

Verhalten des Spins im oszillierenden Magnetfeld

In diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, wie sich das Elektron verhält, wenn wir einem konstanten magnetischen Feld in z-Richtung B_z ein zirkular oszillierendes Feld überlagern, so daß gilt:

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} B\cos\omega_0 t \\ B\sin\omega_0 t \\ B_z \end{pmatrix}.$$

Wieder betrachten wir nur den Spinanteil der Wellenfunktion. Für ihn gilt:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\psi_+\\ \psi_-\end{pmatrix} &= \mu_B\left[B_z\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} + B\begin{pmatrix}0 & e^{-i\omega_0 t}\\ e^{+i\omega_0 t} & 0\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\psi_+\\ \psi_-\end{pmatrix} \\ &= \left[\hbar\omega_L\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} + \hbar\tilde{\omega}_L\begin{pmatrix}0 & e^{-i\omega_0 t}\\ e^{+i\omega_0 t} & 0\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\psi_+\\ \psi_-\end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Dabei haben wir $\hbar\omega_L := \mu_B B_z$ und $\hbar\tilde{\omega}_L := \mu_B B$ eingeführt.

Mit dem Ansatz $\psi_+ = a_+\exp(-i\omega_L t)$ und $\psi_- = a_-\exp(+i\omega_L t)$ erhalten wir das Differentialgleichungssystem mit konstanten Koeffizienten

$$\begin{aligned} \dot{a}_+(t) &= -i\tilde{\omega}_L\exp(i(2\omega_L-\omega_0)t)a_+(t) \\ \dot{a}_-(t) &= -i\tilde{\omega}_L\exp(-i(2\omega_L-\omega_0)t)a_-(t), \end{aligned}$$

welches auf die Differentialgleichung $\ddot{a}_+ - i(2\omega_L-\omega_0)\dot{a}_+ + \tilde{\omega}_L^2 a_+ = 0$ führt, die wir per Exponentialansatz lösen. Sowohl a_+ als auch a_- kombinieren sich linear aus den beiden Frequenzen

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} &= \omega_L - \frac{\omega_0}{2} \pm \sqrt{(\omega_L-\frac{\omega_0}{2})^2+\tilde{\omega}_L^2} \\ &= \omega_r \pm \omega_k. \end{aligned}$$

mit $\omega_r := \omega_L - \frac{\omega_0}{2}$ und $\omega_k := \sqrt{(\omega_L-\frac{\omega_0}{2})^2+\tilde{\omega}_L^2}$.
Der Exponentialansatz $a_\pm = \beta_\pm\exp(i(\omega_r+\omega_k)t) + \gamma_\pm\exp(i(\omega_r-\omega_k)t)$, die Randbedingung $a_+(0)=1$ (alle Spins 'up' bei $t=0$) und die Normierungsbedingung liefern die Lösung

$$\begin{aligned} a_+(t) &= [\cos(\omega_k t) - i\frac{\omega_r}{\omega_k}\sin(\omega_k t)]\exp(i\omega_r t) \\ a_-(t) &= [-i\frac{\tilde{\omega}_L}{\omega_k}\sin(\omega_k t)]\exp(-i\omega_r t). \end{aligned}$$

Nach der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Spinorkomponenten ist der Erwartungswert, das Elektron im Zustand 'Spin down' zu finden, gerade:

$$|a_-(t)|^2 = \frac{\tilde{\omega}_L^2}{(\omega_L-\frac{1}{2}\omega_0)^2-\tilde{\omega}_L^2}\sin^2\left(\sqrt{(\omega_L-\frac{1}{2}\omega_0)^2-\tilde{\omega}_L^2}\;\; t\right)$$

Die größten Werte erreicht $|a_-(t)|$, wenn die Frequenz des externen oszillierenden Magnetfeldes das Doppelte der Präzessionsfrequenz des Spins erreicht:

$$\omega_0 = 2\omega_L. \tag{8.36}$$

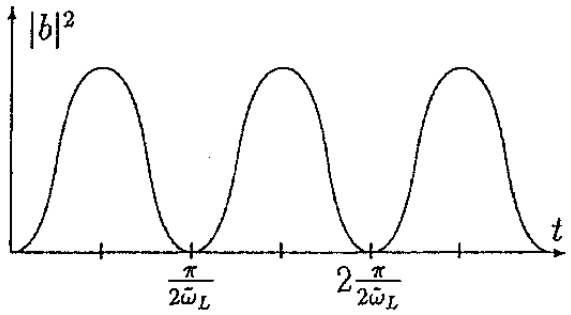


Abbildung 8.2: Spinresonanz: Periodisches Umklappen der Spins im oszillierenden Magnetfeld

Dann oszilliert der Erwartungswert des Spins gemäß:

$$|a_-(t)|^2 = \sin^2(\tilde{\omega}_L t). \tag{8.37}$$

In diesem Fall maximaler Spinresonanz wechseln die Spins also periodisch zwischen 'Spin up' und 'Spin down'.

8.4 Zeitabhängige Störungsrechnung nach Dirac

Die DIRAC-Störungsrechnung erlaubt die Berechnung von Systemen, die sich in ein "zeitunabhängiges" System H_0 mit bekannten Lösungen $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ sowie eine kleine zeitabhängige Störung $H_1(t)$ zerlegen lassen.

Die häufigste Anwendung ist, das Verhalten einfacher, gelöster Systeme (Harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom) in Wechselwirkung mit äußeren Feldern, beispielsweise der Wechselwirkung mit zeitlich veränderlichen elektromagnetischen Feldern, zu untersuchen.

Übergang zur Wechselwirkungsdarstellung

Gesucht sind Lösungen der Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = [H_0 + H_1(t)]\,|\psi\rangle \tag{8.38}$$

Wir haben bereits den Darstellungswechsel vom Schrödingerbild (zeitabhängige Wellenfunktion) zum Heisenbergbild (zeitabhängige Operatoren) durch eine unitäre Transformation kennengelernt. Für unser Problem ist eine andere Darstellung zweckmäßig, die sogenannte Wechselwirkungsdarstellung. Das Ziel dabei ist, H_0 als *Summanden* aus Gleichung 8.38 zu eliminieren und stattdessen eine Schrödingergleichung nur für einen Wechselwirkungs- Hamiltonoperator zu bekommen. Dies erreichen wir mit der Transformation

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i/\hbar H_0 t}|\tilde{\psi}(t)\rangle. \tag{8.39}$$

Mit der kurzen Rechnung

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle &= H_0 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\tilde{\psi}(t)\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}\left(-\frac{\hbar}{i}\right)\frac{\partial}{\partial t}|\tilde{\psi}(t)\rangle \\ &= H_0 e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\tilde{\psi}(t)\rangle + H_1(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t}|\tilde{\psi}(t)\rangle \end{aligned}$$

erhalten wir durch Vergleich der zweiten Summanden:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}|\tilde{\psi}(t)\rangle = W(t)|\tilde{\psi}(t)\rangle, \tag{8.40}$$

wobei

$$W(t) := e^{\frac{i}{\hbar}H_0 t}H_1(t)e^{-\frac{i}{\hbar}H_0 t} \tag{8.41}$$

die Wechselwirkungsdarstellung des Störoperators genannt wird. Es ist die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion nur bezüglich H_0 vom Zustandsvektor (oder der Wellenfunktion) auf den Hamiltonoperator (also ins Heisenbergbild) übertragen worden, so, als ob die Störung nicht existierte. Im Wechselwirkungsbild sind zwar sowohl Operator als auch Wellenfunktion zeitabhängig, jedoch berechnet man nur noch die Abweichung vom ungestörten System.

Die Gleichung für den Zeitentwicklungsoperator

Wir wollen nun die Zeitentwicklung der Zustandsvektoren $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ bestimmen. Sie sei gegeben durch einen Operator $\tilde{U}(t)$, der der Entwicklungsgleichung

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \tilde{U}(t)|\tilde{\psi}(0)\rangle \tag{8.42}$$

genügen soll und außerdem unitär sein soll, damit die Norm erhalten bleibt: $\langle\tilde{\psi}(t)|\tilde{\psi}(t)\rangle = \langle\tilde{\psi}(0)|\tilde{U}^\dagger\tilde{U}|\tilde{\psi}(0)\rangle = \langle\tilde{\psi}(0)|\tilde{\psi}(0)\rangle = 1$.

Für die so dargestellten Zustände muß ebenso Gleichung 8.40 gelten, also:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}(t)|\tilde{\psi}(0)\rangle = W(t)\tilde{U}(t)|\tilde{\psi}(0)\rangle. \tag{8.43}$$

Diese Gleichung muß aber unabhängig von den Anfangsbedingungen $|\tilde{\psi}(0)\rangle$ stets erfüllt sein, das bedeutet, es gilt die Operatorgleichung

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U} = W(t)\tilde{U}. \tag{8.44}$$

Die naive "Lösung" $\tilde{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' W(t')\right)$ ist **FALSCH**, weil der Kommutator $\left[W(t), W(t')\right]$ von Null verschieden sein kann.

Die richtige Lösung von Gl. 8.44 kann man iterativ gewinnen. Dazu schreiben wir statt $W(t)$ zunächst $\lambda W(t)$, wobei λ die Stärke der Störung oder Wechselwirkung angibt und entwickeln den gesuchten Operator $\tilde{U}$ nach Potenzen von λ : $\tilde{U} = \sum_n \lambda^n \tilde{U}_n$ und vergleichen die Koeffizienten vor gleichen Potenzen von λ.

Aus der Operatorgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U} = -\frac{i}{\hbar}(\lambda W(t))\tilde{U}$$

gewinnen wir die Iterationsgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}_0 &= 0 \\ \forall_{n>0} \quad \lambda\frac{\partial}{\partial t}\tilde{U}_n &= -\frac{i}{\hbar}W(t)\tilde{U}_{n-1} \end{aligned}$$

Die erste Gleichung besagt, daß $\tilde{U}_0$ ein konstanter Operator ist, also ein konstantes Vielfaches des Einheitsoperators. Da für $\lambda = 0$ der Operator $\tilde{U}$ unitär sein soll, müssen wir $\tilde{U}_0 := 1$

setzen. Die weiteren Operatoren $\tilde{U}_n$ der Entwicklung gewinnt man durch Integration:

$$\begin{aligned}
\lambda^1\tilde{U}_1(t) &= \left(-\frac{\hbar}{i}\right)^1 \int_0^t dt' W(t') \\
\lambda^2\tilde{U}_2(t) &= \left(-\frac{\hbar}{i}\right)^2 \int_0^t dt' W(t') \int_0^{t'} dt'' W(t'') \\
\lambda^3\tilde{U}_3(t) &= \left(-\frac{\hbar}{i}\right)^3 \int_0^t dt' W(t') \int_0^{t'} dt'' W(t'') \int_0^{t''} dt''' W(t''')...
\end{aligned}$$

Der Zeitordnungsoperator T

Die n Integrale im Operator $\tilde{U}_n$ über eine n-dimensionale Pyramide mit der Spitze ($t' = t'' = t''' = \cdots = 0$) und der Länge t einer jeden Grundflächenkante ließen sich zusammenfassen als das $1/(n!)$-fache des Integrals über einen n-dimensionalen Würfel (also gerade die 'naive' Lösung!), wenn die Faktoren $W(t)$ und $W(t')$ zu verschiedenen Zeiten vertauschbar wären.

Als *reinen Rechentrick* führen wir eine Zeitordnungsoperator T ein, der – auf ein Produkt von $W(t_i)$ angewandt – diese nach absteigenden Zeiten t_i sortiert. Für zwei Faktoren ist T also wie folgt definiert:

$$T\, W(t_1)W(t_2) := \begin{cases} W(t_1)W(t_2), & \text{falls } t_1 \geq t_2 \\ W(t_2)W(t_1), & \text{falls } t_2 \geq t_1 \end{cases} \tag{8.45}$$

(nach dem Motto: "Ohne Tricks läuft nix!".) – Mit dieser Definition vereinfachen wir exemplarisch den zweiten Operator:

$$\begin{aligned}
\int_0^t dt' W(t') \int_0^{t'} dt'' W(t'') &= \frac{1}{2}\left(\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' W(t')W(t'') + \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' W(t')W(t'')\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' W(t')W(t'') + \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' W(t'')W(t')\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\int_0^t dt'' \int_0^t dt' T\, W(t'')W(t')\right) \\
&=: \frac{1}{2}T\,\left(\int_0^t dt'' \int_0^t dt' W(t'')W(t')\right) \\
&= \frac{1}{(2!)}T\,\left(\int_0^t dt'' \int_0^t dt' W(t'')W(t')\right) \\
&= \frac{1}{(2!)}T\,\left(\int_0^t dt' W(t')\right)^2 .
\end{aligned}$$

Dabei ist das Vorziehen von T vor das Integral lediglich eine Schreibweise, die eben so definiert ist, daß die obigen Gleichungen gelten. Für die höheren Ordnungen verfährt man entsprechend. So erhalten wir für den Zeitentwicklungsoperator schließlich den Ausdruck

$$\tilde{U}(t) = 1 + \frac{1}{1!}\left[-\frac{i}{\hbar}T\,\int_0^t dt' W(t')\right]^1 + \frac{1}{2!}\left[-\frac{i}{\hbar}T\,\int_0^t dt' W(t')\right]^2 + \frac{1}{3!}\left[-\frac{i}{\hbar}T\,\int_0^t dt' W(t')\right]^3 + \cdots .$$

Dies erkennen wir wieder als Exponentialreihe

$$\tilde{U}(t) = T\,\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' W(t')\right). \tag{8.46}$$

Obwohl es sich hierbei eigentlich nur um eine symbolische Schreibweise für die ursprünglich durch Integration gewonnene Reihe handelt, erlaubt diese auch DYSON-Reihe genannte Reihendarstellung in der Quantenfeldtheorie besonders elegante Rechnungen.

Der Operator der Zeitentwicklung für die Zustände $|\psi(t)\rangle$ lautet dann

$$U(t) = e^{-i/\hbar H_0(t)}\, T\, \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' W(t')\right). \tag{8.47}$$

Beispiel: Einschalten einer zeitunabhängigen Störung

An einem Beispiel wollen wir die Dirac-Störungsrechnung untersuchen und gleichzeitig in einer gegebenen Basis rechnen.

Gegeben sei ein System H_0, in dem das Elektron in gebundenen Zuständen $|n\rangle$ der Energie E_n vorliegen kann, also gilt $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$. (Die Energiezustände seien zur Vereinfachung nicht entartet.)

Dieses System soll nun mit einer Störung H_1 gestört werden, die bei $t = 0$ "eingeschaltet" wird, ansonsten aber nicht explizit zeitabhängig ist. Wir nehmen also an, daß sich das System bis $t = 0$ in einem Zustand $|n\rangle$ befindet: $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$. Die weitere Zeitentwicklung wird durch den Operator U beschrieben: $|\psi(t)\rangle = U|\psi(0)\rangle$.

Es ist zweckmäßig, diesen Operator in der Basis der $|n\rangle$ zu berechnen, denn diese Matrixelemente geben die Entwicklung nach diesen Basisvektoren an (angenommen, daß $|\psi(0)\rangle = |n\rangle$):

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_m |m\rangle\langle m|\psi(t)\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|U(t)|\psi(0)\rangle \\ &= \sum_m |m\rangle U_{mn}(t) \end{aligned}$$

Also gilt:$U_{mn} = \langle m|\psi(t)\rangle$, U_{mn} ist also die Amplitude von $|\psi(t)\rangle$ im Zustand $|m\rangle$. Dann ist $|U_{mn}(t)|^2 = |\langle m|\psi(t)\rangle|^2 = \langle\psi_m(t)|\psi_m(t)\rangle$ die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zur Zeit t im Zustand $|m\rangle$ zu finden, also die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Zustand $|n\rangle$ in den Zustand $|m\rangle$ nach Einwirkung der Störung in der Zeit von 0 bis t.

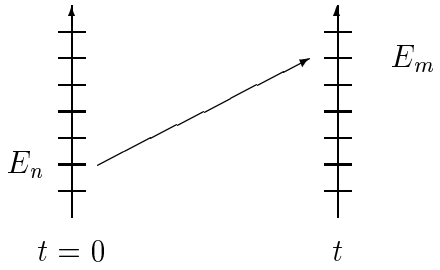


Abbildung 8.3: Übergang von E_n nach E_m in der Zeit t

Nun sind die Matrixelemente explizit auszurechnen. Der Zeitentwicklungsoperator ist gegeben durch:

$$U(t) = e^{-i/\hbar H_0 t}\left[1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' e^{i/\hbar H_0 t'} H_1 e^{-i/\hbar H_0 t'} + o((H_1)^2)\right]$$

Wenn wir nur die erste Ordnung berücksichtigen, so erhalten wir für die Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle m|U(t)|n\rangle &= \langle m|e^{-i/\hbar H_0 t}\left(1 - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' e^{i/\hbar H_0 t'} H_1 e^{-i/\hbar H_0 t'}\right)|n\rangle \\ &= e^{-i/\hbar E_m t}\underbrace{\langle m|n\rangle}_{=\delta_{mn}} - \frac{i}{\hbar}e^{i/\hbar E_m t}\int_0^t dt' e^{i/\hbar E_m t'}\underbrace{\langle m|H_1|n\rangle}_{=(H_1)_{mn}} e^{-i/\hbar E_n t'} \\ &= \delta_{mn}e^{-i/\hbar E_m t} - \frac{i}{\hbar}e^{-i/\hbar E_m t}(H_1)_{mn}\int_0^t dt' e^{i/\hbar(E_m - E_n)t'}. \end{aligned}$$

Bezeichnen wir die Energiedifferenz $(E_m - E_n)$ mit $\triangle E$, so erhalten wir für das Integral $\cdot(e^{i/\hbar \triangle E t} - 1)/(\frac{i}{\hbar} \triangle E)$. Mit $(1 - e^{ix})(1 - e^{-ix}) = 2 - e^{ix} - e^{-ix} = 2(1 - \cos(x)) = 4\sin^2(x/2)$ erhalten wir für die Übergangswahrscheinlichkeiten $(m \neq n)$:

$$\begin{aligned} |U_{mn}(t)|^2 &= |-i/\hbar (H_1)_{mn} \frac{e^{i/\hbar \triangle E t} - 1}{i/\hbar \triangle E}|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |(H_1)_{mn}|^2 \frac{\sin^2(\frac{\triangle E}{2\hbar} t)}{\left(\frac{\triangle E}{2\hbar}\right)^2}. \end{aligned}$$

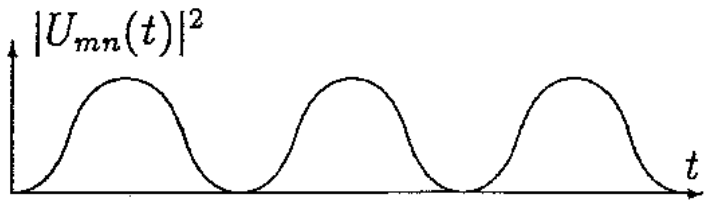


Abbildung 8.4: Oszillation der Übergangswahrscheinlichkeit

Die Übergangswahrscheinlichkeit – für feste Energiedifferenz – oszilliert also mit der Zeit!

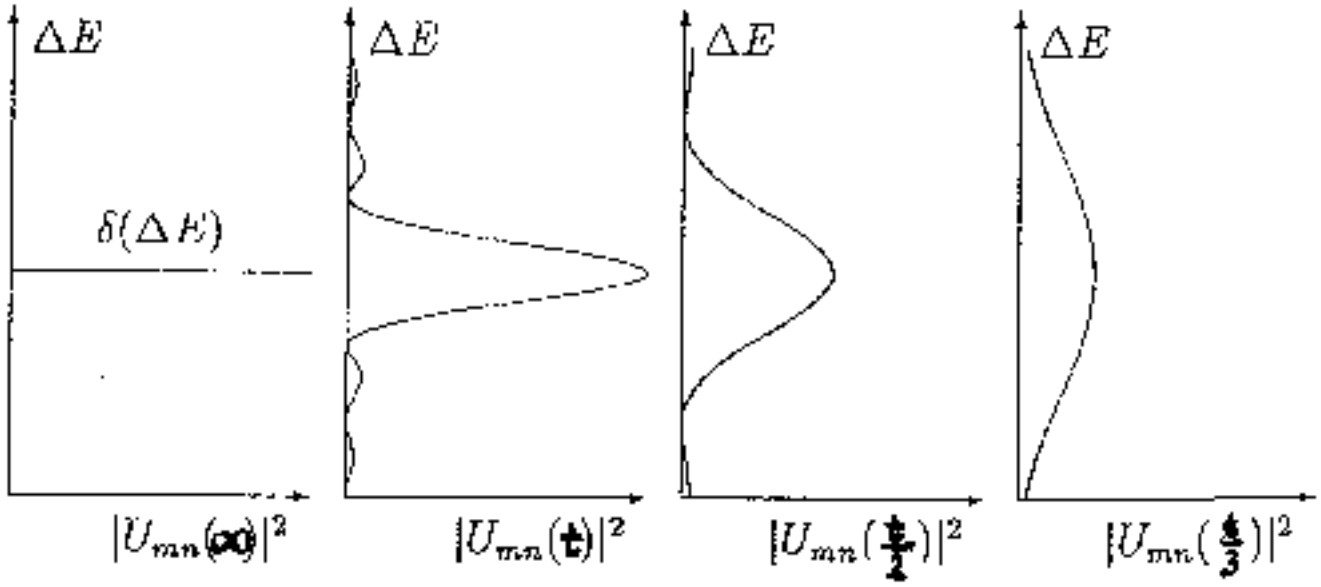


Abbildung 8.5: Die Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktion der Energiedifferenz und der Zeit

Hält man dagegen die Zeit fest, so findet man für die Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Energiedifferenz ebenfalls eine oszillierende Abhängigkeit, aber quadratisch abklingend für große Energiedifferenzen (siehe Abbildung 8.5) . Die Nullstellen dieser Funktion sind ganzzahlige Vielfache von $2\pi\hbar/t$ und rücken daher mit t^{-1} an die Ausgangsenergie heran. Das Maximum bei $\triangle E$ wird also immer schmaler und höher, wird also deltaförmig. Dies bedeutet, daß *eng benachbarte* Energieniveaus sehr rasch angenommen werden (wie man auch intuitiv vermuten würde). Die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen Übergang bis zum Zeitpunkt t ist durch das Integral der Übergangswahrscheinlichkeiten über alle Energiedifferenzen gegeben. Wie man nachrechnen kann, ist diese proportional zur Zeit t. Das bedeutet:

Für schwache Störungen und kleine Zeiten ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System in einem anderen Zustand befindet, proportional der Einwirkungszeit. (Oder: Die gesamte "Absprungwahrscheinlichkeit" ist zeitlich konstant.) Dabei ist die Möglichkeit des Rückuberganges genausowenig berücksichtigt wie klar ist, daß diese Aussage nicht für $t \to \infty$ gelten kann. In diesem Fall bleibt auch die Normierung nicht erhalten, denn obwohl $U(t)$ unitär ist, gilt dies für eine abgebrochene Potenzreihenentwicklung dieses Operators im allgemeinen nicht mehr.

8.5 Streuprobleme

8.5.1 Streuung am Potential

Wir betrachten die Streuung eines freien Teilchens $H^0 = -\hbar^2/(2m)\triangle$ an einem Potential $H^1 = V(\vec{x})$. Die Schrödingergleichung für das ungestörte System, also das freie Teilchen, hat ebene Wellen als Lösung: $\psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{x}}$, wobei V ein Normierungsvolumen ist.

Nach dem vorhergehenden Abschnitt ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den Zustand $|\vec{k}\rangle$, sofern das Elektron zur Zeit $t = 0$ im Zustand $|\vec{k_0}\rangle$ war, gegeben durch:

$$|\langle\vec{k}|U|\vec{k}_0\rangle|^2 = |\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2 \cdot \frac{\sin^2((E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_0})\frac{t}{2\hbar})}{(\frac{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_0}}{2})^2} \tag{8.48}$$

8.5.2 Differentieller Streuquerschnitt

Wie in der Klassischen Mechanik wollen wir auch in der Quantenmechanik elastische Streuungen an einem Zentralpotential mit Hilfe des dort eingeführten differentiellen Streuquerschnittes beschreiben; den dies ist diejenige Größe, welche mit richtungsabhängigen Detektoren gemessen werden kann und somit direkt zur Verifikation der theoretischen Vorstellungen über die Wechselwirkung geeignet ist.

Auf die Verwendung des Streuparameters (des asymptotischen Abstands des gestreuten Teilchens von der Streuachse) müssen wir jedoch verzichten, da eine klassische Teilchenbahn nicht existiert.

Wir gehen von einem einfallenden Teilchenstrahl der Stromdichte j_{ein} aus. Pro Zeiteinheit und Streuzentrum wird aber eine bestimmte Gesamtzahl von Teilchen tatsächlich gestreut, daher muß es eine harakteristische Fläche σ geben, so daß die Anzahl der gestreuten Teilchen pro Zeiteinheit (und Streuzentrum, hier: eines) $\sigma \cdot |j_{\text{ein}}|$ beträgt. Diese Zahl ist gleich dem Integral der (asymptotischen, also $r \to \infty$) Stromdichte der gestreuten Teilchen j_{streu} über alle Raumwinkel $d\Omega$ integriert:

$$\sigma\ |j_{\text{ein}}(\vec{k}_0)| = \int |j_{\text{streu}}(\vec{k})|\ d\Omega. \tag{8.49}$$

Da im Experiment die Winkelabhänigigkeit der Streuung gemessen werden kann, ist es sinnvoll, ein winkelabhängiges Maß für die Streuung einzuführen. Die Größe

$$|j_{\text{ein}}(\vec{k}_0)| \cdot t \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k})\right)\ d\Omega \tag{8.50}$$

soll die Anzahl der während der Zeit t in das Raumwinkelelement $d\Omega$ (in k-Richtung) gestreuten Teilchen angeben. Dabei wird das Symbol $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ als differentieller Streuquerschnitt bezeichnet; sein Produkt mit dem Raumwinkeldifferential ergibt das Differential einer Fläche. Wie leicht zu sehen, ist der totale Streuquerschnitt das Integral dieses Flächendifferentials über alle Raumrichtungen.

Die Zahl der gestreuten Teilchen in das k-Raum-Volumendifferential d^3k ist andererseits das Produkt aus der Übergangswahrscheinlichkeit vom einfallenden Zustand mit Wellenzahl $\vec{k}_0$ in *einen* der möglichen gestreuten Zustände mit Wellenzahl $\vec{k}$ im Volumen d^3k multipliziert mit der Anzahl der in diesem k-Raum-Volumen "angebotenen" Zustände.

Wird das Streupotential als Störung eines freien Teilchens aufgefaßt, so ist diese Übergangswahrscheinlichkeit gegeben durch

$$|\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2 \cdot \frac{\sin^2((E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_0})\frac{t}{2\hbar})}{(\frac{E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}_0}}{2})^2}. \tag{8.51}$$

Die Zahl der Zustände in d^3k ergibt sich aus der Annahme periodischer Randbedingungen im Normierungsvolumen ebener Wellen als $V/(2\pi)^3\ d^3k$. Um jedoch die Zahl aller gestreuten Teilchen in Richtung des Raumwinkelelementes $d\Omega$ zu erhalten, ist darüber hinaus in fester Richtung $\vec{k}/|k|$ über alle positiven $|k|$ zu integrieren.

Der Mittelwert der einlaufenden Teilchenstromdichte (und alle Teilchenzahlen oder Dichten sind natürlich nur Mittelwerte oder Erwartungswerte) ist das Produkt aus Teilchengeschwindigkeit $(\hbar\vec{k}_0/m)$ und Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Da hier Elektronen mit "scharf" präpariertem Impuls betrachtet werden, ist ihr Ort unbestimmt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit also eine Konstante, die die Dimension 1/Volumen besitzt und die wir hier als $1/V_0$ bezeichnen. Die Stromdichte ist also gerade $|j_{\text{ein}}(k_0)| = \frac{\hbar k_0}{mV_0}$, und wir erhalten:

$$\frac{\hbar\vec{k}_0}{mV_0} \cdot t \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(k)\right)\ d\Omega = \int_{|k|} |\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2 \cdot \frac{\sin^2((E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_0})\frac{t}{2\hbar})}{(\frac{E_{\vec{k}}-E_{\vec{k}_0}}{2})^2} \cdot d^3k \cdot \frac{V}{(2\pi)^3}. \tag{8.52}$$

Da $d^3k = k^2dkd\Omega$, erhalten wir durch Differenzieren des Ausdrucks $E_{\vec{k}} = \hbar^2k^2/(2m)$ die Substitution $d^3k = d\Omega \cdot \frac{km}{\hbar^2}dE$.

Wir nutzen außerdem aus, daß die asymptotische Richtung im k-Raum für $t \to \infty$ angenommen wird und können mit Hilfe der Beziehung $\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2(\frac{(Et)}{2\hbar})}{(E/2)^2} = \delta(E)t\frac{2\pi}{\hbar}$ die Integration ausführen:

$$\begin{aligned}\frac{\hbar\vec{k}_0}{mV_0}t\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}(k)\right)\ d\Omega &= \int_{|k|} |\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2 \cdot \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}_0}) \cdot t \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3}\ d\Omega\frac{km}{\hbar^2}dE_{\vec{k}} \\ &= |\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2 \cdot t \cdot \frac{V\ k_0\ m}{(2\pi)^2\hbar^3}\ d\Omega\end{aligned}$$

So erhalten wir als Ergebnis für den differentiellen Streuquerschnitt (in erster Ordnung der Störungsrechnung):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{V\ V_0\ m^2}{(2\pi)^2\hbar^4} \cdot |\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle|^2. \tag{8.53}$$

8.5.3 Streuung am Coulombpotential

Im Falle hinreichend großer Teilchenenergie und somit großem $|k|$ gilt die sogenannte BORN'sche Näherung: Die adjungierte Wellenfunktion $\psi^\dagger$ zur Wellenfunktion des Streuzustandes ψ ist dieser näherungsweise gleich. Für das Matrixelement gilt allgemein:

$$\langle\vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}_0\rangle = \frac{1}{V}\int d^3r\ V(\vec{r})\ e^{i(\vec{k}_0-\vec{k})\vec{r}}. \tag{8.54}$$

Die Streuamplitude ist also die FOURIER-Transformierte des Streupotentials zum jeweiligen Impulsübertrag.

Für das COULOMB-Potential $V(\vec{x}) = e^2/|\vec{x}|$ gilt (mit$\vec{q} := \vec{k} - \vec{k}_0undz := q \cdot r$):

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k}|V(x)|\vec{k}_0\rangle &= \frac{1}{V}\int_V d^3x\ \exp(i\vec{q}\cdot\vec{x})\frac{e^2}{|\vec{x}|} \\
&= \frac{1}{V}2\pi\int_0^\infty r^2dr\int_{-1}^1 d(\cos\vartheta)\exp(iqr\cos(\vartheta))\frac{e^2}{r} \\
&= \frac{1}{q^2}\frac{2\pi}{V}\int_0^\infty dz\ z\int_{-1}^1 dx\ \exp(izx)\ e^2 \\
&\sim \left(\frac{1}{k_0\sin(\frac{\theta}{2})}\right)^2
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt die Proportionalität

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \sim \frac{1}{k_0^4}\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \sim \frac{1}{E_{k_0}^2}\frac{1}{\sin^4(\frac{\theta}{2})}, \tag{8.55}$$

und dieses Ergebnis, das sich auch aus einer exakten quantenmechanischen Herleitung ergibt, stimmt mit der bereits aus der klassischen Rechnung erhaltenen RUTHERFORD'schen Streuformel überein.

8.6 Periodische Störungen

Neben der Störung durch eine zeitlich konstante (oder eine sehr langsam veränderliche) Wechselwirkung ist die periodische Störung das wichtigste Fallbeispiel. Die wichtigste Fragestellung ist das Verhalten von Atomen im oszillierenden elektromagnetischen Feld, also in Wechselwirkung mit Strahlung. Es sei jedoch angemerkt, daßeine exakte Betrachtung (neben der Berücksichtigung des Kernquadrupolmomentes) nicht nur die Verwendung einer relativistisch korrekten quantenmechanischen Wellengleichung (die DIRAC-Gleichung) anstelle der Schrödingergleichung verlangt, sondern wegen der Quantennatur des Lichtes auch eine quantenmechanische Theorie des elektromagnetischen Feldes verlangt. Diese Beschreibung von Elektronen (sowie Positronen und weiteren Leptonen) und quantisierten elektromagnetischen Feldern wird von der sogenannten Quantenelektrodynamik geleistet.

8.6.1 Fermi's Erste Goldene Regel

Wir untersuchen also das Verhalten eines ungestörten Systems H^0 unter dem Einfluß einer periodischen Wechselwirkung $e^{\pm i\omega t}H^\pm$.

Die Zeitentwicklung wird, wie wir im Abschnitt über DIRAC-Störungsrechnung gesehen haben, in erster Ordnung vermittelt durch den Operator

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H^0}[1 + (-\frac{i}{\hbar})\int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}H^0t'}H^\pm e^{\pm i\omega t}e^{-\frac{i}{\hbar}H^0t'} + \cdots]. \tag{8.56}$$

Die Matrix des Zeitentwicklungsoperators in der Basis der Eigenzustände des ungestörten Systems – deren Nichtdiagonalelemente uns die Übergangewahrscheinlichkeiten während der Zeit t angeben – lautet dann:

$$U_{mn}(t) = \langle m|U|n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_mt}[\delta_{mn} + (-\frac{i}{\hbar})H^\pm_{mn}\int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n \pm\hbar\omega)t} + \cdots]. \tag{8.57}$$

Daraus erhalten wir FERMI's (erste) GOLDENE REGEL für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den Übergang von $|n\rangle$ nach $|m\rangle$ unter Einwirkung der von $H^{\pm}$ vermittelten Störung (Achtung, der Endzustand darf nicht entartet sein):

$$P_{n\to m} = \lim_{t\to\infty} \frac{|U_{mn}(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar}|H^{\pm}_{mn}|^2\delta(E_m - E_n \pm \hbar\omega). \tag{8.58}$$

Dabei sprechen wir bei$E_m = E_n + \hbar\omega$ von Absorption und bei$E_m = E_n - \hbar\omega$ von Emission von Energie.

8.6.2 Fermi's Zweite Goldene Regel

Sind die Endzustände entartet, so gilt FERMI's erste Goldene Regel für den Übergang in *einen* der Endzustände $|m\rangle$; es ist also über die entarteten Zustände aufzusummieren. Vielfach hat man nicht (wie in der Atomphysik) einige wenige Zustände $|m\rangle$ zu gleicher Energie E_m, sondern ein Quasikontinuum sehr dicht liegender Zustände (Festkörper !!!). Auch in diesem Fall kann man die Goldene Regel verwenden: Sei $\rho(E_m)dE_M$ die Zahl der Zustände mit Energie zwischen E_m und $E_m + dE_m$, die Größe $\rho(E_m)$ ist also eine ZUSTANDSDICHTE (siehe Thermodynamik...), dann erhalten wir die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in dieses Intervall der (durch FERMI's erste Regel gegebene) Übergangswahrscheinlichkeit durch Multiplikation mit dieser Zahl der Zustände und Integration über die Endzustandsenergie. Dies ergibt:

$$\begin{aligned} P_{n\to\{m_i\}} &= \int P_{n\to m_i}\rho(E_{m_i})dE_{m_i} \\ &= \int \frac{2\pi}{\hbar}|H^{\pm}_{mn}|^2\delta(E_{m_i} - E_n \pm \hbar\omega)\rho(E_{m_i})dE_{m_i} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}|H^{\pm}_{mn}|^2\rho(E_n \mp \hbar\omega). \end{aligned} \tag{8.59}$$

Wie man sieht, haben wir beim Matrixelement noch H_{mn} geschrieben, sind also davon ausgegangen, daß die Matrixelemente nicht zu stark von m abhängen. Diese Formel wird auch als FERMI's Zweite Goldene Regel bezeichnet.

8.6.3 Absorption und Emission

Nun wollen wir das schon eingangs erwähnte Problem bearbeiten, die Absorption und Emission von Lichtquanten im elektromagnetischen Feld. Dabei wollen wir annehmen, daß das Feld nicht zu stark ist, also der im Feld quadratische Term gegen die linearen Terme zu vernachlässigen ist. Wir erinnern uns an den Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms im elektromagnetischen Feld

$$H = \frac{(\hat{\vec{p}} + (-e)\vec{A})^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \tag{8.60}$$

und können ihn als Hamiltonoperator ungestörten Wasserstoffatoms H^0 plus Störoperator

$$H^1(t) = \frac{(-e)}{m}\vec{A}(t)\hat{\vec{p}} \tag{8.61}$$

auffassen. Wenn die Wellenlänge der Strahlung groß im Vergleich zum Atomradius ist, so können wir die räumliche Variation von $\vec{A}$ vernachlässigen und schreiben:

$$H^1(t) = \frac{(-e)}{m}\vec{A}_0\hat{\vec{p}}\cos(\omega t) = \frac{(-e)}{m}\vec{A}_0\hat{\vec{p}}\frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \tag{8.62}$$

Nach FERMI's erster Goldener Regel erhalten wir die Übergangswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P_{nlm\to n'l'm'} &\sim |\langle n'l'm'|\vec{A}_0\cdot\hat{\vec{p}}|nlm\rangle|^2\delta(E_{n'l'm'}-E_{nlm}\pm\hbar\omega) \\ &= |\vec{A}_0\cdot\langle n'l'm'|\hat{\vec{p}}|nlm\rangle|^2\delta(E_{n'l'm'}-E_{nlm}\pm\hbar\omega) \\ &= |\frac{im}{\hbar}\vec{A}_0\cdot\langle n'l'm'|(H^0\vec{x}-\vec{x}H^0)|nlm\rangle|^2\delta(E_{n'l'm'}-E_{nlm}\pm\hbar\omega) \\ &\sim |(E_{nlm}-E_{n'l'm'})\vec{A}_0\cdot\langle n'l'm'|\vec{x}|nlm\rangle|^2\delta(E_{n'l'm'}-E_{nlm}\pm\hbar\omega) \end{aligned}$$

Dabei ist die Beziehung $[H^0,\vec{x}]=\hat{\vec{p}}$ verwendet worden, die man als leichte Übungsaufgabe herleiten kann.

Zur weiteren Auswertung zerlegen wir die Wellenfunktion des ungestörten Wasserstoffatoms in Radial- und Winkelanteil

$$\langle r\vartheta\phi|nlm\rangle=\langle r|nl\rangle\langle\vartheta\phi|lm\rangle \tag{8.63}$$

für die Darstellung

$$\langle n'l'm'|\vec{x}|nlm\rangle \sim \int_0^\infty r^2dr\langle n'l'|r\rangle\langle r|nl\rangle\cdot r\cdot\langle l'm'|\vec{e}_x|lm\rangle.$$

Dabei sei $\vec{e}_x$ der Einheitsvektor in $\vec{x}$-Richtung, sei also $\vec{x}=r\cdot\vec{e}_x$. Aus folgender Identität von DIRAC, die wir hier ebenfalls nicht beweisen wollen,

$$[\vec{L}^2,[\vec{L}^2,\vec{e}_x]]=2\hbar^2(\vec{e}_x\vec{L}^2+\vec{L}^2\vec{e}_x) \tag{8.64}$$

erhalten wir durch Anwendung von $\langle l'm'|$ von links und $|ml\rangle$ von rechts auf die linke Seite

$$\begin{aligned} &\langle l'm'|\{\vec{L}^2(\vec{L}^2\vec{e}_x-\vec{e}_x\vec{L}^2)(\vec{L}^2\vec{e}_x-\vec{e}_x\vec{L}^2)\vec{L}^2\}|ml\rangle \\ &=\langle l'm'|\{\vec{L}^2\vec{L}^2\vec{e}_x-\vec{L}^2\vec{e}_x\vec{L}^2-\vec{L}^2\vec{e}_x\vec{L}^2+\vec{e}_x\vec{L}^2\vec{L}^2\}|ml\rangle \\ &=\hbar^4\{(l'(l'+1))^2-2l'(l'+1)l(l+1)+(l(l+1))^2\}\langle l'm'|\vec{e}_x|ml\rangle \end{aligned}$$

und auf die rechte Seite

$$2\hbar^2\langle l'm'|\{\vec{e}_x\vec{L}^2+\vec{L}^2\vec{e}_x\}|ml\rangle=\hbar^4\langle l'm'|\vec{e}_x|ml\rangle\cdot 2\cdot\{l(l+1)l'(l'+1)\}$$

und erhalten zusammen:

$$(l+l')(l+l'+2)[(l-l')^2-1]\langle l'm'|\vec{e}_x|ml\rangle=0 \tag{8.65}$$

Da l und l' nur positiv oder Null werden können, sind zwei Fälle zu betrachten: Entweder sind beide Quantenzahlen Null; dann verschwindet das Matrixelement aus Symmetriegründen. Ist eine der Quantenzahlen von Null verschieden, so ist ein nichtverschwindendes Matrixelement (und damit eine von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit) nur möglich, falls der Ausdruck $[(l-l')^2-1]$ Null ist. Diese Bedingung wird erfüllt für $l'=l\pm1$.

Was haben wir gelernt? Ein Wasserstoffatom im elektromagnetischen Feld kann Lichtquanten der Energie $\hbar\omega$ abgeben. Dabei ändert sich eine Komponente des Bahndrehimpulses des Atoms um $\pm\hbar$. Daraus müssen wir, um der Drehimpulserhaltung des Gesamtsystems zu genügen, schließen, daß die Lichtquanten den Drehimpuls $\pm\hbar$ tragen.

Kapitel 9

Das Pauli-Prinzip

Wenn wir Systeme aus mehreren identischen Teilchen betracheten, so werden wir als Konsequenz ihrer Ununterscheidbarkeit fordern dürfen, daß alle sie bechreibende Theorie invariant ist unter formaler Vertauschung der Teilchen. Dies hat weitreichende Konsequenzen.

9.1 Quantenmechanik von Zweiteilchensystemen

Zweiteilchensysteme ohne Wechselwirkung

Der Hamiltonoperator für ein System von zwei Teilchen ohne Wechselwirkung lautet:

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2), \tag{9.1}$$

wobei wir mit 1 und 2 symbolisch einen vollständigen Satz von Observablen, also beispielsweise die Ortskoordinaten und gegebenenfalls auch die Spinquantenzahlen des ersten und zweiten Teilchens bezeichnen. Dabei wirken Ableitungsoperatoren nur auf die Ortskoordinaten des zugehörigen Teilchens, also etwa

$$\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}((\frac{\partial}{\partial x_1})^2 + (\frac{\partial}{\partial y_1})^2 + (\frac{\partial}{\partial z_1})^2) \tag{9.2}$$

Da wir keine Wechselwirkung haben, ergeben sich die Lösungen aus zwei voneinander unabhängigen Funktionen der einzelnen Teilchen. Wir versuchen also den Produktansatz:

$$\Psi_{n_1,n_2}(1,2) = \phi_{n_1}(1) \cdot \phi_{n_2}(2). \tag{9.3}$$

Dieser Ansatz löst die Schrödingergleichung

$$(\hat{H}(1) + \hat{H}(2))\Psi_{n_1,n_2}(1,2) = (\hat{H}(1)\phi_{n_1}(1)) \cdot \phi_{n_2}(2) + \phi_{n_1}(1) \cdot (\hat{H}(2)\phi_{n_2}(2)) = (E_{n_1} + E_{n_2})\Psi_{n_1,n_2}(1,2)$$

jedenfalls dann, wenn die beiden Einteilchengleichungen

$$\hat{H}(1)\phi_{n_1}(1) = E_{n_1}\phi_{n_1}(1) \quad \text{und} \quad \hat{H}(2)\phi_{n_2}(2) = E_{n_2}\phi_{n_2}(2) \tag{9.4}$$

erfüllt sind. Die Produktwellenfunktion ist also Eigenfunktion zur Summe der Hamiltonoperatoren. Das Zweiteilchenproblem separiert in zwei Einteilchenprobleme.

Zweiteilchensysteme mit Wechselwirkung

Im allgemeinen Fall von Zweiteilchensystemen haben wir außerdem mit einer Wechselwirkung zu rechnen, also einem Energiebeitrag zum Hamiltonoperator, der von den Koordinaten beider Teilchen abhängt (Hier wird die Separation allgemein nicht mehr gelingen):

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \hat{W}(1,2), \tag{9.5}$$

Für zwei identische Teilchen sind die Operatoren $\hat{H}(1)$ und $\hat{H}(2)$ gleich. Der Hamiltonoperator eines Systems zweier nicht wechselwirkender Teilchen ist also invariant unter Teilchenvertauschung. Wenn die Teilchen ununterscheidbar sein sollen, dann werden wir auch fordern, daß die Wechselwirkung zwischen ihnen nicht unterscheidet, also $\hat{W}(1,2) = \hat{W}(2,1)$ gilt.

Für einen Hamiltonoperator zweier ununterscheidbarer Teilchen gilt also:

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1). \tag{9.6}$$

Wenn $\Psi(1,2)$ Eigenfunktion zu $\hat{H}(1,2)$ mit dem Eigenwert E ist, dann gilt auch:

$$\hat{H}(2,1)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1).$$

$\Psi(2,1)$ ist also Eigenfunktion zum Hamiltonoperator $\hat{H}(2,1)$. Wegen $\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$ gilt aber auch:

$$\hat{H}(1,2)\Psi(2,1) = \hat{H}(2,1)\Psi(2,1) = E\Psi(2,1).$$

Also sind sowohl $\Psi(1,2)$ als auch $\Psi(2,1)$ Eigenfunktionen von $\hat{H}(1,2)$ zum gleichen Eigenwert. Die Symmetrie von $\hat{H}$ unter Teilchenvertauschung bewirkt also eine Entartung aller Energieeigenwerte bezüglich dieser Vertauschung.

Der Permutationsoperator $\hat{\Pi}$

Im Hinblick auf eine Verallgemeinerung auf beliebig viele Teilchen führen wir den Permutationsoperator ein. Es sei $\hat{\Pi}_{12}$ derjenige Operator, welcher im rechts davon stehenden Ausdruck formal die Teilchen 1 und 2 vertauscht:

$$\hat{\Pi}_{12}\Phi(1,2) = \Phi(2,1). \tag{9.7}$$

Außerdem finden wir für einen Operator $\hat{A}$:

$$\hat{\Pi}_{12}\hat{A}(1,2)\hat{\Pi}_{12}\Phi(2,1) = \hat{\Pi}_{12}\hat{A}(1,2)\Phi(1,2) = \hat{A}(2,1)\Phi(2,1).$$

Für Operatoren lautet die Teilchenvertauschungsvorschrift also:

$$\hat{A}(2,1) = \hat{\Pi}_{12}\hat{A}(1,2)\hat{\Pi}_{12}. \tag{9.8}$$

Da es keine Observable geben darf, die zwischen zwei (ununterscheidbaren) Teilchen unterscheiden kann, müssen alle Operatoren, die Meßgrößen repräsentieren, symmetrisch unter Teilchenvertauschung sein, also $\hat{A}(1,2) = \hat{A}(2,1)$. Da $\hat{\Pi}_{12}^2 = \hat{1}$ (siehe unten), ist dies gleichbedeutend mit:

$$[\hat{A}(1,2), \hat{\Pi}_{12}] = 0. \tag{9.9}$$

Die zweimalige Anwendung eines Permutationsoperators ergibt trivialerweise wieder den gleichen Ausdruck. Das Quadrat eines beliebigen Permutationsoperators $\hat{\Pi}_{ij}$ ist also der Einheitsoperator. Seine Eigenwerte sind daher $+1$ und -1. Es gibt also zwei verschiedene Typen von Eigenfunktionen: Sie sind unter Teilchenvertauschung symmetrisch oder antisymmetrisch:

$$\Psi_S(2,1) = \hat{\Pi}_{12}\Psi_S(1,2) = +\Psi_S(1,2) \tag{9.10}$$

$$\Psi_A(2,1) = \hat{\Pi}_{12}\Psi_A(1,2) = -\Psi_A(1,2). \tag{9.11}$$

Sie lassen sich aus jeder Funktion Ψ bestimmen durch die Zerlegung

$$\Psi = \underbrace{\frac{1}{2}(1 + \hat{\Pi}_{12})\Psi}_{=:\Psi_S} + \underbrace{\frac{1}{2}(1 - \hat{\Pi}_{12})\Psi}_{=:\Psi_A}. \tag{9.12}$$

Da der Hamiltonoperator invariant unter Teilchenvertauschung ist, also der Kommutator $[\hat{H}, \hat{\Pi}_{12}]$ Null ist, haben beide Operatoren gemeinsame Eigenfunktionen. Die physikalisch relevanten Lösungen der Schrödingergleichung für identische Teilchen zerfallen also in symmetrische und antisymmetrische Funktionen. Weiterhin folgt (da der Permutationsoperator nicht explizit zeitabhängig ist und der Kommutator mit dem Hamiltonoperator verschwindet): $\frac{d}{dt}\hat{\Pi}_{12} = 0$, die Symmetrie oder Antisymmetrie eines Zustandes bleibt also erhalten. Anders formuliert: Ein Hamiltonoperator, der invariant unter Teilchenvertauschung ist, vermittelt keinen Übergang zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Zuständen.

Diese Aussagen lassen sich also zusammenfassen in der lockeren Formulierung: "Die Welt zerfällt in symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen". Zu dieser formalen Erkenntnis tritt dann noch eine experimentelle Beobachtung, daß Teilchen mit symmetrischer Wellenfunktion ganzzahligen Spin und Teilchen mit antisymmetrischer Wellenfunktion rein halbzahligen Spin haben (PAULI, 1940, Phys. Rev58, 716).

Für identische Teilchen zerfällt der Hilbertraum also in die direkte Summe der Hilberträume symmetrischer und antisymmetrischer Wellenfunktionen:

$$\mathcal{H} \supseteq \mathcal{H}_S \oplus \mathcal{H}_A.$$

Bei zwei Teilchen gilt die Gleichheit, aber bei vielen Teilchen ist die direkte Summe nur ein Teilraum des Hilbertraumes. Dies untersuchen wir im folgenden Abschnitt.

9.2 Quantenmechanik von Mehrteilchensystemen

Bei drei oder mehr identischen Teilchen wäre es denkbar, daß eine Wellenfunktion unter einigen Teilchenvertauschungen symmetrisch, unter anderen jedoch antisymmetrisch ist, also beispielsweise gilt ($n \geq 3$) :

$$\hat{\Pi}_{1n}\Psi = +\Psi \quad \text{und} \quad \hat{\Pi}_{2n}\Psi = -\Psi.$$

Welchen Eigenwert λ der Permutationsoperator $\hat{\Pi}_{12}$ auch hat (+1 oder -1), es gilt jedenfalls:

$$\Psi \;=\; \hat{\Pi}_{12}\hat{\Pi}_{12}\Psi = \hat{\Pi}_{12}\lambda\Psi = \hat{\Pi}_{12}\hat{\Pi}_{1n}\lambda\Psi = \hat{\Pi}_{12}\hat{\Pi}_{1n}\hat{\Pi}_{12}\Psi = \hat{\Pi}_{2n}\Psi = -\Psi.$$

Also ist $\Psi = -\Psi$. Eine solche Wellenfunktion verschwindet also unter den angenommenen Symmetriebedingungen.

Die Forderung nach der Ununterscheidbarkeit der Teilchen schließt also Lösungen mit gemischter Symmetrie aus, schränkt somit die physikalisch möglichen Lösungen auf zwei Unterräume des Hilbertraumes ein: Die Räume der Bosonen (mit symmetrischer Wellenfunktion und ganzzahligem Spin) und der Fermionen (mit antisymmetrischer Wellenfunktion und rein halbzahligem Spin).

Konstruktion der Wellenfunktionen

Für ein Einteilchensystem mit dem Hamiltonoperator 9.1 kennen bereits wir die Produktlösung $\phi_{n_1}(1) \cdot \Phi_{n_2}(2)$. Auch der Ausdruck $\phi_{n_1}(2) \cdot \Phi_{n_2}(1)$, der durch Teilchenvertauschung entstanden ist, ist eine Lösung zum gleichen Eigenwert $E_{n_1} + E_{n_2}$. Außerdem ist jede Linearkombination

dieser beiden Ausdrücke wieder eine Lösung. Eine solche Linearkombination müssen wir bilden, wenn wir eine symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktion erhalten wollen.

Nach unserer Zerlegungsvorschrift 9.12 finden wir :

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{n_1}(1)\phi_{n_2}(1) - \phi_{n_1}(2)\phi_{n_2}(2)] \tag{9.13}$$

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_{n_1}(1)\phi_{n_2}(1) + \phi_{n_1}(2)\phi_{n_2}(2)]. \tag{9.14}$$

Die antisymmetrische Wellenfunktion können wir auch als Determinante schreiben:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(1) & \phi_{n_1}(2) \\ \phi_{n_2}(1) & \phi_{n_2}(2) \end{vmatrix}. \tag{9.15}$$

Für n Teilchen erhält man eine entsprechende Determinante mit n Zeilen gleicher Quantenzahl n_i und n Spalten gleicher Teilchennummer j. Der Normierungsfaktor wird dann $1/\sqrt{n!}$.

Diese Determinante wird als SLATER-Determinante bezeichnet.

9.2.1 Das Pauli-Prinzip

Falls zwei Teilchen den gleichen Zustand besetzen, also $n_1 = n_2$, so sind zwei Zeilen gleich. Dann verschwindet aber die SLATER-Determinante, das heißt, die Wellenfunktion ist identisch Null.

Wir erkennen: Nicht wechselwirkende, identische Fermionen können nicht den gleichen Quantenzustand besetzen. Dies ist das PAULI-Prinzip, das von PAULI schon lange vor der eigentlichen Quantenmechanik durch Interpretation von Spektren erschlossen wurde.

Falls die Wellenfunktion nicht in ein Produkt von Einteilchenlösungen separiert (weil die Teilchen wechselwirken), so ist das Pauliprinzip in dieser Form nicht mehr formulierbar, weil sich die Teilchen nicht mehr in einem reinen Einteilchenzustand befinden.

Als Verallgemeinerung postulieren wir daher: Systeme mit mehreren identischen Fermionen werden stets durch Wellenfunktionen beschrieben, die unter jeder Teilchenvertauschung antisymmetrisch sind.

9.2.2 Beispiel: Freie Fermionen und Bosonen

Wir wollen für eine symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktion

$$\Phi(x_1,x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) \pm \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)] \tag{9.16}$$

die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ für ein Elektron am Ort x berechnen.

Es ist die Summe aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron 1, egal, wo Elektron 2 sich befindet (also integriert über alle möglichen Orte von Elektron 2) — und vice versa:

$$\begin{aligned}
\rho(x) &= \int dx_2 |\Psi(x,x_2)|^2 + \int dx_1 |\Psi(x_1,x)|^2 \\
&= \frac{1}{2}\int dx_2 |\phi_1(x)\phi_2(x_2) \pm \phi_1(x_2)\phi_2(x)|^2 + \frac{1}{2}\int dx_1 |\phi_1(x_1)\phi_2(x) \pm \phi_1(x)\phi_2(x_1)|^2 \\
&= \frac{1}{2}|\phi_1(x)|^2 |\underbrace{\int dx_2 \phi_2(x_2)|^2}_{=1} + \frac{1}{2}|\phi_2(x)|^2 |\underbrace{\int dx_2 \phi_1(x_2)|^2}_{=1} \\
&\pm \frac{1}{2}\int dx' \{\phi_1^*(x)\phi_2^*(x')\phi_1(x')\phi_2(x) + \phi_1^*(x')\phi_2^*(x)\phi_1(x)\phi_2(x')\}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad \frac{1}{2}|\phi_2(x)|^2| \underbrace{\int dx_1 \phi_1(x_1)|^2}_{=1} + \frac{1}{2}|\phi_1(x)|^2| \underbrace{\int dx_1 \phi_2(x_1)|^2}_{=1} \\
&\pm \quad \frac{1}{2}\int dx' \{\phi_2^*(x)\phi_1^*(x')\phi_2(x')\phi_1(x) + \phi_2^*(x')\phi_1^*(x)\phi_2(x)\phi_1(x')\} \\
&= \quad |\phi_2(x)|^2| + |\phi_1(x)|^2| \pm 2\mathrm{Re}\left\{\phi_1^*(x)\phi_2(x)\int dx' \phi_2^*(x')\phi_1(x')\right\}. \qquad (9.17)
\end{aligned}
$$

Die Symmetrisierung oder Antisymmetrisierung der Lösungen der Schrödingergleichung ist in diesem Fall nur erforderlich, falls das Überlappintegral relevant ist.

Wir können nun explizit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von zwei freien Fermionen oder Bosonen berechnen. Für freie Teilchen haben wir die Einteilchenwellenfunktionen (V sei ein Normierungsvolumen):

$$
\phi_1(x_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_1 x_1} \quad \text{und} \quad \phi_2(x_2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_2 x_2}. \qquad (9.18)
$$

Daraus konstruieren wir die symmetrisierte und die antisymmetrisierte Produktwellenfunktion

$$
\begin{aligned}
\Psi_{S/A}(x1, x2) &= \frac{1}{V\sqrt{2}}[e^{ik_1 x_1} e^{ik_2 x_2} \pm e^{ik_1 x_2} e^{ik_2 x_1}] \\
&= \frac{1}{V\sqrt{2}} e^{i(k_1+k_2)\frac{x_1+x_2}{2}} [e^{+i(k_1-k_2)\frac{x_1-x_2}{2}} \pm e^{-i(k_1-k_2)\frac{x_1-x_2}{2}}],
\end{aligned}
$$

und mit Schwerpunktkoordinaten $R := \frac{x1+x2}{2}$ und $x := \frac{x1-x2}{2}$ gilt:

$$
\begin{aligned}
\Psi_S(x, R) &= \frac{1}{V\sqrt{2}} e^{i(k_1+k_2)R} \; 2 \; \cos((k_1 - k_2)x) \\
\Psi_A(x, R) &= \frac{1}{V\sqrt{2}} e^{i(k_1+k_2)R} \; 2i \; \sin((k_1 - k_2)x).
\end{aligned}
$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist also bis auf einen Faktor, der von Schwerpunkt und Gesamtimpuls abhängt, eine oszillierende Funktion des Abstands vom Schwerpunkt:

$$
\begin{aligned}
|\Psi_S(x, R)|^2 &\sim 2 \; \cos((k_1 - k_2)x) \qquad (9.19) \\
|\Psi_A(x, R)|^2 &\sim 2i \; \sin((k_1 - k_2)x).
\end{aligned}
$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Bosonen erreicht für kleine Abstände ein Maximum, Bosonen "ziehen sich an". Für Fermionen verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für $x \to 0$. Sie stoßen sich quasi ab.

Allerdings ist das gewonnene Ergebnis noch genauer zu interpretieren. Was wir versucht haben, ist, über zwei Teilchen mit scharfem Impuls eine Aussage über die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu machen. Nach der HEISENBERG'schen Unschärferelation sind die Teilchen dann aber nicht lokalisierbar!

Wir erinnern uns, daß freie Teilchen im allgemeinen eine Überlagerung von Wellen verschiedener Impulse sind. In diesem allgemeinen Fall gilt obige Rechnung für die jeweiligen Wellenzahlen k_1 und k_2, über die dann noch zu integrieren ist. Dabei werden die Wellenfunktionen von vielen verschiedenen Periodenlängen überlagert. Für große x werden sich bei geeignet gleichmäßiger Frequenzverteilung die Schwankungen herausmitteln, so daß die strenge Periodizität verlorengeht. Für sehr kleine x ist jedoch unabhängig von $(k1 - k2)$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal (Bosonen) oder minimal (Fermionen).

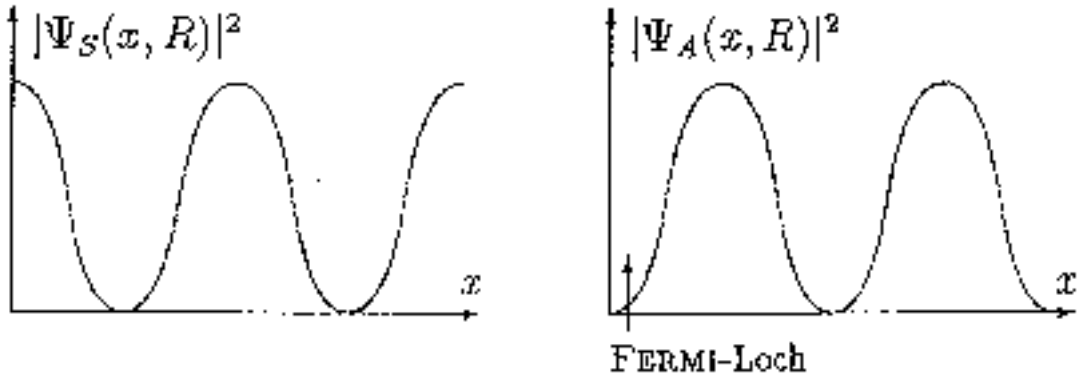


Abbildung 9.1: Bosonen haben am gleichen Ort ein Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Fermionen stoßen sich gewissermaßen ab.

Was erhalten wir, wenn wir zum Extremfall übergehen, nämlich zu räumlich scharf lokalisierten Teilchen? Die FOURIER-Transformation verwandelt die Deltadistribution (scharfer Ort) in ein konstantes Frequenzkontinuum. (Normierungsprobleme...) Wenn wir die symmetrisierte oder antisymmetrisierte Wellenfunktion für alle Frequenzdifferenzen überlagern, so werden wir für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei Bosonen einen Deltapeak finden. Zwei freie Bosonen mit scharfem Ort befinden sich also stets am gleichen Ort. Analog befinden sich zwei freie Fermionen mit scharfem Ort mit Sicherheit nicht am gleichen Ort.

9.3 Spinzustände

Wir vernachlässigen einmal ganz den Ortsanteil und betrachten zwei Spins solo:

$$\hat{H}(1) = B_z \frac{\hbar}{2} \sigma_z(1) \quad \text{und} \quad \hat{H}(2) = B_z \frac{\hbar}{2} \sigma_z(2).$$

Das Gesamtsystem dieser Spins (ohne Wechselwirkung untereinander und mit anderen magnetischen Momenten) lautet dann:

$$\hat{H}(1,2) = B_z \frac{\hbar}{2} (\sigma_z(1) + \sigma_z(2)).$$

Die Eigenfunktionen zu $\sigma_z(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ sind die kanonischen Einheitsvektoren im Raum der Pauli-Spinoren:

$$\mathcal{X}_\uparrow(s_1) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \quad \text{und} \quad \mathcal{X}_\downarrow(s_1) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1 . \tag{9.20}$$

Entsprechend sind $\mathcal{X}_\uparrow(s_2)$ und $\mathcal{X}_\downarrow(s_2)$ die Eigenfunktionen zu $\sigma_z(2)$. Die Spinmatrizen wirken also nur auf das ihr zugehörige Teilchen. Wenn wir das kartesische Produkt der beiden Zweier-Spinorräume bilden, so müssen wir eigentlich die Spinfunktionen als einen Viererspinor ansehen, die beiden oberen Komponenten für den ersten und die beiden unteren für den zweiten Spin. Der Operator $\sigma_z(1)$ hat dann die Paulimatrix in der linken oberen Ecke und ansonsten Nullen. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß die Operatoren nur auf je einen Spin wirken.

Meistens wird aber eine andere Schreibweise verwendet; man schreibt die Gesamtspinfunktion einfach als Produkt, muß aber dabei beachten, daß jeder Spinoperator nur auf die zugehörige Spinfunktion wirkt.

Mit den Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned}\sigma_z(1)\mathcal{X}_\uparrow(s_1) &= +\mathcal{X}_\uparrow(s_1)\\ \sigma_z(1)\mathcal{X}_\downarrow(s_2) &= -\mathcal{X}_\downarrow(s_2)\end{aligned}$$

(analog für den zweiten Spin) und somit können wir die symmetrischen und antisymmetrischen Funktionen konstruieren.

Die antisymmetrische Funktion lautet:

$$\mathcal{X}_A(s1,s2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathcal{X}_\uparrow(s1)\mathcal{X}_\downarrow(s2) - \mathcal{X}_\uparrow(s2)\mathcal{X}_\downarrow(s1)\right). \tag{9.21}$$

Dies ist die einzig mögliche Konstruktion einer antisymmetrischen Wellenfunktion. Sie gehört zum Gesamtspin 0, denn wie man leicht nachrechnet, gilt

$$(\sigma_z(1)+\sigma_z(2))\mathcal{X}_A(s1,s2) = 0. \tag{9.22}$$

Genauso verschwindet das Betragsquadrat des Gesamtspins.

Wenn dies die einzige Möglichkeit einer antisymmetrischen Gesamtfunktion ist, dann müssen wir drei linear unabhängige symmetrische Gesamtspinfunktionen finden. Diese sind:

$$\mathcal{X}_S^{\uparrow\uparrow}(s1,s2) = \mathcal{X}_\uparrow(s1)+\mathcal{X}_\uparrow(s2) \tag{9.23}$$

$$\mathcal{X}_S^{\downarrow\downarrow}(s1,s2) = \mathcal{X}_\downarrow(s1)+\mathcal{X}_\downarrow(s2) \tag{9.24}$$

$$\mathcal{X}_S^{\uparrow\downarrow}(s1,s2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathcal{X}_\uparrow(s1)\mathcal{X}_\downarrow(s2)+\mathcal{X}_\uparrow(s2)\mathcal{X}_\downarrow(s1)\right). \tag{9.25}$$

Diese Funktionen haben die Gesamtspins (in der Einheit $\hbar/2$.)

$$\begin{aligned}(\sigma_z(1)+\sigma_z(2))\mathcal{X}_S^{\uparrow\uparrow}(s1,s2) &= +2\mathcal{X}_S^{\uparrow\uparrow}(s1,s2)\\ (\sigma_z(1)+\sigma_z(2))\mathcal{X}_S^{\downarrow\downarrow}(s1,s2) &= -2\mathcal{X}_S^{\downarrow\downarrow}(s1,s2)\\ (\sigma_z(1)+\sigma_z(2))\mathcal{X}_S^{\uparrow\downarrow}(s1,s2) &= 0.\end{aligned} \tag{9.26}$$

Wir haben also einen antisymmetrischen Zustand, ein Singulett, sowie ein Triplett symmetrischer Spinzustände gefunden.

9.4 Der Einfluß von Symmetrie und Antisymmetrie

Elektronen, Protonen und Neutronen sind Fermionen, haben also eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion. Da diese allgemein ein Produkt von Ortswellenfunktion und Spinfunktion sein soll, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder ist die Ortswellenfunktion symmetrisch unter Teilchenvertauschung und die Spinfunktion ist antisymmetrisch, oder es ist gerade umgekehrt.

Im Fall der chemischen Bindung zweier Atome tritt ein Minimum der Summe aus Coulombenergie und Bindungsenergie nur auf, wenn die Ortswellenfunktion symmetrisch ist (positives Überlappintegral). Daher muß die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Dies führt zur anschaulichen Vorstellung der chemischen Bindung als maximaler Überlapp der Orbitale (in Konkurrenz mit der Coulombabstoßung der beiden beteiligten Elektronen) mit einer antisymmetrischen

Spinfunktion, also notwendig mit Gesamtspin Null. Entsprechend sind auch im Schalenmodell der Elektronenhülle der Elemente die Doppelbesetzungen aller "Orbitalzustände" mit je einem Spin up und einem Spin down (zu je einer antisymmetrischen Spinfunktion) zu verstehen. Auch hier erhalten wir den Gesamtspin Null für jedes Elektronenpaar, das zusammen ein Orbital besetzt.

Wenn wir jedoch viele Bindungen haben, also etwa einen Festkörper, so ist auch ein stabiler Bindungszustand mit antisymmetrischer Wellenfunktion möglich. In diesem Fall ist die Spinfunktion symmetrisch. Dabei können Spinfunktionen mit Spin Null oder mit Spin ungleich Null auftreten, aber (in Wechselwirkung mit anderen magnetischen Momenten oder mit dem elektromagnetischen Feld) auch alle Übergänge zwischen diesen Zuständen sind möglich. Dies ist der Ferromagnetismus und die Magnetisierung der Spins. Der Ferromagnetismus ist ein reiner Spinmagnetismus; daher ist mit dem EINSTEIN-DE HAAS-Experiment auch eine Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses des Elektrons möglich. Dieses Experiment sagte zwar, daß für den Ferromagnetismus nicht die Bahndrehimpulse allein verantwortlich sind. Die zusätzliche Annahme, daß das makroskopische magnetische Moment von den Spins allein erzeugt wird, wird erst mit dem PAULI-Prinzip einsichtig.

Kapitel 10

Die Dirac-Gleichung

Eine relativistisch korrekte Beschreibung des Elektrons und anderer Teilchen vom Spin 1/2 liefert erst die DIRAC-Gleichung. Diese von DIRAC 1928 aufgestellte Gleichung besizt auch Lösungen negativer Energie, was DIRAC veranlaßte, die Existenz des Positrons vorherzusagen.

10.1 Die Aufstellung der Dirac-Gleichung

Bei der Aufstellung der SCHRÖDINGER-Gleichung als Wellengleichung, die die Klassische Mechanik als Grenzfall enthalten sollte wie die Geometrische Optik als Grenzfall in der Wellenoptik ist, haben wir aus der Analogie nur eine zeitunabhängige Gleichung der Form

$$\left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{x})\right)\Psi = E\Psi \tag{10.1}$$

erschließen können. SCHRÖDINGER's Versuch, eine zeitabhängige Gleichung aufzustellen, lieferte, wie wir wissen, keine relativistisch korrekte Gleichung, da sie erste Ableitungen in der Zeit, aber zweite Ableitungen nach dem Ort enthielt. Die Wellengleichung der Elektrodynamik ist relativistisch invariant, da sie in geeigneter Weise nur zweite Ableitungen verwendet. Es sollte jedoch möglich sein, eine relativistisch invariante Gleichung aufzustellen, die nur erste Ableitungen enthält. Diese Variante verfolgte DIRAC weiter.

Im relativistischen Fall geht die klassische Formel für die kinetische Energie in die relativistische Energie-Impulsbeziehung über:

$$E^2 = (\vec{p}c)^2 + (m_0c^2)^2. \tag{10.2}$$

Diese Gleichung sollten die Operatoren der zu formulierenden Gleichung jedenfalls erfüllen. Wenn wir an der "Urform" der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{10.3}$$

festhalten und auch die Übersetzungsregeln für Energie und Impuls

$$\hat{p_i} \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_i} \quad \text{und} \quad E \to -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t} \tag{10.4}$$

verwenden wollen, so wird der Hamiltonoperator die Beziehung

$$\hat{H}^2 = c^2(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla})^2 + m_0^2c^4 \tag{10.5}$$

erfüllen müssen. Wir suchen aber den Hamiltonoperator selbst und nicht sein Quadrat ! – Können wir aus dem Ausdruck "die Wurzel ziehen"?

In der Linearen Algebra kennt man den Satz von CAYLEY-HAMILTON: Setzt man eine Matrix *formal* in ihr eigenes charakteristisches Polynom ein, so ergibt sich die Nullabbildung.

Es ist also konsequent, wennn wir aus Gleichungen für die Eigenwerte von Operatoren, wie es die Energie-Impulsbeziehung ist, auf Gleichungen für die Operatoren zu schließen. Eine Eindeutigkeit ist dabei nicht gegeben, das Experiment muß zeigen, ob die Gleichung korrekt ist.

Wenn wir der Vorstellung von DIRAC nach einer in zeitlichen und räumlichen Ableitungen linearen Gleichung folgen, so werden wir als erstes einen linearen Ansatz in den Impulsen versuchen:

$$\hat{H} = c(\alpha_1 \hat{p}_x + \alpha_2 \hat{p}_y + \alpha_3 \hat{p}_z) + \beta m_0 c^2 \tag{10.6}$$

Dabei werden wir über die α_i und β noch keine Aussage machen können, wir müssen damit rechnen, daß es Operatoren oder doch wenigstens Matrizen sind, jedenfalls nichtvertauschende Grœßen. Wir wollen aber annehmen, daß sie wenigstens mit den Impulsoperatoren kommutieren. Damit der Hamiltonoperator hermitesch ist, müssen sie ebenfalls hermitesch sein.

Durch Quadrieren erhalten wir:

$$\begin{aligned} 1E^2 &= \hat{H}^2 = 1[c(\alpha_1 \hat{p}_x + \alpha_2 \hat{p}_y + \alpha_3 \hat{p}_z) + \beta m_0 c^2]^2 \\ &= c^2[\alpha_1^2 p_x^2 + \alpha_2^2 p_y^2 + \alpha_3^2 p_z^2] + \beta m_0^2 c^4 \\ &\quad + c^2[\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_1]p_x p_y + c^2[\alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_2]p_y p_z + c^2[\alpha_3\alpha_1 + \alpha_1\alpha_3]p_z p_x \\ &\quad + m_0 c^3[\alpha_1\beta + \beta\alpha_1]p_x + m_0 c^3[\alpha_2\beta + \beta\alpha_2]p_y + m_0 c^3[\alpha_3\beta + \beta\alpha_3]p_z \end{aligned}$$

Der Koeffizientenvergleich mit der relativistischen Energie-Impulsbeziehung ergibt die Bedingungen:

$$\begin{aligned} \alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i &= 0 \quad \text{für} \quad i \neq j \\ \alpha_i\beta + \beta\alpha_i &= 0 \\ \alpha_i^2 = 1 \quad \text{und} \quad \beta^2 &= 1 \\ \alpha_i = \alpha_i^\dagger \quad \text{und} \quad \beta &= \beta^\dagger. \end{aligned}$$

Mit diesen Vertauschungsregeln (Antivertauschungsregeln) definieren die Koeffizientenmatrizen α_i, β (zusammen mit der Einheitsmatrix) eine CLIFFORD-Algebra. Wir wollen versuchen, eine Darstellung durch Matrizen zu finden.

Zuerst fällt auf, daß das Quadrat jeder der vier Matrizen eine Einheitsmatrix ist. Dies erinnert uns an die Paulimatrizen, die diese Eigenschaft auch besitzen. Wir haben aber bei der Diskussion der Drehimpulsoperatoren bereits gesehen, daß die Paulimatrizen (zusammen mit der Einheitsmatrix) die Darstellung einer LIE-Algebra liefern. Da jede komplexe 2×2-Matrix als Linearkombination dieser vier Matrizen geschrieben werden kann, scheiden 2×2-Matrizen endgültig aus.

Eine Darstellung wird aber mit 4×4-Matrizen möglich, dabei können wir die Pauli-Matrizen sogar als Untermatrizen verwenden:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \tag{10.7}$$

oder ausgeschrieben:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{10.8}$$

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{10.9}$$

Die drei Matrizen α_i kann man auch zu einem Dreiervektor $\vec{\alpha}$ zusammenfassen, dann bekommt der Hamiltonoperator die Form:

$$\hat{H} = c\vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta m_0 c^2 \tag{10.10}$$

Wie bei der PAULI-Gleichung ersetzen wir den Impulsoperator für das Elektron im elektromagnetischen Feld durch $\hat{\vec{p}} - q\vec{A}$. Dabei ist $q = (-e)$ die Elektronenladung. [1] Damit erhalten wir die DIRAC-Gleichung für das Elektron im elektromagnetischen Feld (Achtung, Ψ ist ein vierkomponentiger Spinor, hat also ein anderes Transformationsverhalten als LORENZ--Vierervektoren):

$$\left\{ c\vec{\alpha} \cdot (\hat{\vec{p}} - q\hat{\vec{A}}) + \beta m_0 c^2 - q\varphi 1 \right\} \Psi = -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \tag{10.11}$$

LANDAU's Kommentar zu DIRAC's Idee: "Quatsch!". Ihm erschien diese Gleichung als eine reine mathematische Spielerei. Sie ist aber nicht nur relativistisch invariant (wie aus dieser Schreibweise noch nicht hervorgeht), sondern liefert auch die korrekte Vorhersage der Experimente. Insbesondere liefert sie das korrekte gyromagnetische Verhältnis des Elektrons von $g_s = 2$.

10.2 Ableitung der Pauli-Gleichung aus der Dirac-Gleichung

Sind die auftretenden Geschwindigkeiten klein gegen die Lichtgeschwindigkeit, so muß sich aus der DIRAC-Gleichung wieder die nichtrelativistische Theorie, also die PAULI-Gleichung, ergeben.

Da die DIRAC-Matrizen in unserer Schreibweise in 2×2-Untermatrizen zerfallen, zerlegen wir zunächst den Viererspinor der "Wellenfunktion" in zwei Zweierspinoren:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi \\ \mathcal{X} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \Phi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathcal{X} = \begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}.$$

Dann bewirken die DIRAC-Matrizen:

$$\beta \begin{pmatrix} \Phi \\ \mathcal{X} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi \\ -\mathcal{X} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} \begin{pmatrix} \Phi \\ \mathcal{X} \end{pmatrix} = \vec{\sigma} \begin{pmatrix} \mathcal{X} \\ \Phi \end{pmatrix}.$$

Damit zerlegen wir die DIRAC-Gleichung in zwei gekoppelte Gleichungen für zwei Zweierspinoren:

$$\begin{aligned} \hat{E}\Phi &= c(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \cdot \vec{\sigma}\mathcal{X} + (+m_0 c^2 - q\varphi)\Phi \\ \hat{E}\mathcal{X} &= c(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \cdot \vec{\sigma}\Phi + (-m_0 c^2 - q\varphi)\mathcal{X}. \end{aligned}$$

Im nichtrelativistischen Fall ist die Elektronenenergie, also der Erwartungswert von $\hat{E}$, nur wenig von $m_0 c^2$ verschieden. Setzen wir $\hat{E}' := \hat{E} - m_0 c^2$, so gilt also $< E' > \ll m_0 c^2$. Wenn dies für den Erwartungswert gilt, dann dürfen wir auch erwarten, daß die Anwendung des

[1] In cgs-Einheiten ist für den Impulsoperator $\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\vec{A}$ zu setzen.

Operators auf alle auftretenden Ausdrücke einen kleineren Term ergibt als die Multiplikation mit m_0c^2. Dies ist die wesentlichste Näherung. Sie schließt ein, daß die auftretenden Felder auf den relevanten Längen und Zeitintervallen hinreichend schwach variieren. Da diese Abschätzung "anschaulich klar" ist, wollen wir auf eine exakte Diskussion verzichten. Es kann aber als Übung empfohlen werden, die Rechnung mit $\hat{E}'$ in beiden Gleichungen exakt durchzuführen und alle Terme, die durch Nichtvertauschen von Energie- und Impulsoperator mit den elektromagnetischen Potentialen entstehen, einzeln abzuschätzen.

Die zweite Näherung, die wir vornehmen, ist wesentlich unproblematischer. Wir nehmen an, daß auch die potentielle elektrostatische Energie gegen m_0c^2 zu vernachlässigen ist. Das ist sicher unproblematisch: Wären beide Terme von gleicher Größenordnung, so müßte auf einer Länge von etwa der Comptonwellenlänge eine Potentialdifferenz von $500kV$ realisiert sein. Man berechne einmal, welche Kraft auf ein Elektron in solchen Feldern wirkt! Im Labor sind solche Felder nicht realisierbar.

Mit diesen beiden Näherungen ersetzen wir $\hat{E} + m_0c^2 + q\varphi$ durch $2m_0c^2$ und erhalten:

$$\begin{aligned}(\hat{E}' - q\varphi)\Phi &= c(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \cdot \vec{\sigma}\mathcal{X} \\ 2m_0c^2\mathcal{X} &= c(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \cdot \vec{\sigma}\Phi.\end{aligned}$$

Da $2m_0c^2$ eine Konstante ist, erhalten wir durch Einsetzen:

$$(\hat{E}' - q\varphi)\Phi = \frac{1}{2m_0}\left((\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \cdot \vec{\sigma}\right)^2 \Phi.$$

Mit der DIRAC'schen Spinvektor-Identität für zwei vektorvertige, nichtkommutierende Operatoren $\hat{\vec{a}}$ und $\hat{\vec{b}}$ (Beweis als Übung)

$$(\hat{\vec{a}} \cdot \vec{\sigma})(\hat{\vec{b}} \cdot \vec{\sigma}) = \hat{\vec{a}} \cdot \hat{\vec{b}} \cdot 1 + i\vec{\sigma}(\hat{\vec{a}} \times \hat{\vec{b}}) \tag{10.12}$$

und der Vereinfachung mit Hilfe der Produktregel

$$(\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) \times (\hat{\vec{p}} - q\vec{A}) = -q(\hat{\vec{p}} \times \vec{A} + \vec{A} \times \hat{\vec{p}}) = -q\frac{\hbar}{i}(\vec{\nabla} \times \vec{A}) = -q\frac{\hbar}{i}\vec{B}$$

erhalten wir die Gleichung

$$\hat{E}'\Phi = \left\{\frac{1}{2m_0}1(\hat{\vec{p}} - q\vec{A})^2 - \frac{q\hbar}{2m_0}\vec{\sigma} \cdot \vec{B}\right\}\Phi. \tag{10.13}$$

Dies ist die PAULI-Gleichung! Wir stellen fest, daß für den Operator $\hat{E}'$ im nichtrelativistischen Fall $-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$ zu setzen ist.

Wir haben nicht nur die PAULI-Gleichung als nichtrelativistischen Grenzfall der DIRAC-Gleichung hergeleitet, sondern auch das korrekte gyromagnetische Verhältnis erhalten: Das magnetische Moment lautet hier $\mu = e\hbar/2m_0$. [2] Mit dem Spin $\hbar/2$ erhalten wir das gyromagnetische Verhältnis

$$\frac{\mu_z}{s_z} = \frac{e}{m_0}. \tag{10.14}$$

Dies ist eines der wichtigsten Ergebnisse der DIRAC-Gleichung, da sich hier eine relativistische Eigenschaft auch im nichtrelativistischen Fall auswirkt!

[2] In cgs-Eingheiten $\mu = e\hbar/2m_0c$, entsprechend für das gyromagnetische Verhältnis $\mu_z/s_z = e/m_0c$.

10.3 Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen

Für freie Teilchen erwarten wir ebene Wellen als Lösungen:

$$\Psi_n = a_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \tag{10.15}$$

Setzen wir in die (zeitunabhängige) DIRAC-Gleichung

$$[c\vec{\alpha}\cdot\hat{\vec{p}} + \beta m_0 c^2]\Psi = E\Psi \tag{10.16}$$

ein, so erhalten wir die Eigenwertgleichung

$$\sum_{n=1}^{4}(c\vec{\alpha}\hbar\vec{k} + \beta m_0 c^2)_{mn} a_n = E a_m. \tag{10.17}$$

Dies liefert für die Energie nach kurzer Rechnung (leichte Übung) die Gleichung

$$E^2 = c^2(\hbar\vec{k})^2 + m_0^2 c^4 \tag{10.18}$$

die die Dispersionsrelation für stationäre ebene Wellen darstellt.

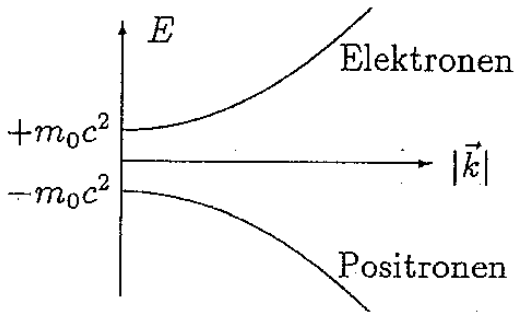


Abbildung 10.1: Die DIRAC-Gleichung besitzt Lösungen mit positiver und Lösungen mit negativer Energie.

Die Dirac-Gleichung hat also Lösungen mit positiver und mit negativer Energie (Abbildung 10.1). Diese Lösungen, so folgerte DIRAC, müssen auch in der Natur realisiert sein, sofern diese Gleichung die richtige Beschreibung des Elektrons liefert. Ein Teilchen negativer Energie wäre nicht a priori unmöglich, aber ein im Rahmen unserer bisherigen physikalischen Begriffsbildung nicht einzuordnendes Objekt: Beim Durchgang durch ein Medium würde es bei Stößen (mit Teilchen positiver Energie) nicht gebremst, sondern beschleunigt...

DIRAC fand hier einen anderen Ausweg: Er postulierte, daß im Vakuum alle Zustände negativer Energie besetzt sind und vielmehr die "Nichtbesetzung" also ein "Loch" (genau wie im Halbleiter!) das physikalisch beobachtbare Objekt ist. Diese Löcher im "DIRAC-See" müßten sich als positiv geladene Teilchen bemerkbar machen. Da die Dispersionsrelation für Lösungen positiver wie negativer Energie (bis aufs Vorzeichen) gleich sind (also eine gleiche Krümmung der "Energiebänder" vorliegt), erwarten wir von diesem Teilchen die gleiche Masse wie vom Elektron. Diese Teilchen sind die von DIRAC vorhergesagten Positronen. In physikalischer Hinsicht bemerkenswert ist die Vorstellung, daß das Vakuum durchaus ein physikalisch wohldefiniertes Objekt ist, mithin wohl einem nichtverschwindenden Zustandsvektor entsprechen muß.

10.4 Eine kovariante Schreibweise der Dirac-Gleichung

Die bisher benutzte Schreibweise der DIRAC-Gleichung machte die Ähnlichkeit mit der SCHRÖDINGER-Gleichung deutlich, nicht aber die relativistische Kovarianz.

Um zu zeigen, daß eine Gleichung relativistisch invariant ist, hat man prinzipiell zwei Möglichkeiten: Entweder führt man explizit eine LORENZ-Transformation durch oder man formuliert die Gleichung so um, daß sie nur kovariante Größen, also etwa Vierervektoren und LORENZ-invariante Skalare enthält. Diesen zweiten Weg werden wir gehen.

Zuerst wählen wir eine andere Schribweise der DIRAC-Matrizen. Wir bezeichnen β fortan mit γ^0 und definieren $\vec{\gamma} := \gamma^0\vec{\alpha}$. Wie man leicht nachprüft, lauten dann die (Anti-) Vertauschungsrelationen

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}\cdot 1 \quad \text{mit} \quad g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{10.19}$$

Dabei ist $g^{\mu\nu}$ der metrische Tensor der Speziellen Relativitätstheorie in der hier angegebenen Konvention. Damit lautet die DIRAC-Gleichung für das Elektron (Ladung $q = (-e)$) im elektromagnetischen Feld ($(\gamma^0)^2 = 1$) :

$$\left(c\gamma^0(\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - q\frac{\varphi}{c}) + c\vec{\gamma}\cdot(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - q\vec{A}) + m_0c^2\right)\Psi = 0.$$

Mit $\hat{p}_\nu := (\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x^\nu}$ und $A_\nu := (\varphi/c, \vec{A})$ für den relativistischen Vierer-Impuls-Operator und den Vierervektor der elektromagnetischen Potentiale schreiben wir die DIRAC-Gleichung um:

$$\left\{c\gamma^\nu(\hat{p}_\nu - qA_\nu) + m_0c^2\right\}\Psi = 0. \tag{10.20}$$

Dabei ist gemäß der EINSTEIN'schen Summenkonvention über den Index ν von 0 bis 3 zu summieren.

Gleichung 10.20 ist relativistisch invariant, da sie nur mit relativistisch invarianten Größen geschrieben ist und alle Produkte von Vierervektoren korrekt als Produkt eines kontravarianten (γ^ν) und eines kovarianten (A_ν) Vierervektors gebildet wurden, so daß die entstehende Größe automatisch ein unter der LORENTZ-Transformation invarianter Skalar wird.

Mit der DIRAC-Gleichung schließt sich der Gedankengang dieser Vorlesung: Am Anfang hatten wir zunächst auf eine relativistisch invariante Gleichung verzichtet und mit der SCHRŒDINGER-Gleichung die nichtrelativistischen Quantenphänomene beschrieben. Die experimentelle Entdeckung eines neuen Freiheitsgrades, des Spins, erforderte eine neue Wellengleichung, die PAULI-Gleichung. Jedoch blieb der experimentell bestimmte Wert des gyromagnetischen Verhältnisses unerklärt.

Erst die DIRAC-Gleichung ist eine den Prinzipien der (Speziellen) Relativitätstheorie und der Quantenmechanik entsprechende und damit theoretisch befriedigende Gleichung.