

# Quantenmechanik

## für das Lehramt

© Carsten Timm 2010, 2016

Technische Universität Dresden, Institut für Theoretische Physik  
Typesetting: J. Wüstemann (Kap. 1–8), B. Bujnowski (Kap. 9–10)

Sommersemester 2010

Stand: 29. Juni 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>3</b>
1.1	Warum Theoretische Physik im Lehramtsstudium?	3
1.2	Ziele und Arbeitsweise der Quantenmechanik	3
<b>2</b>	<b>Grenzen der klassischen Physik</b>	<b>5</b>
2.1	Das goldene Zeitalter der klassischen Physik	5
2.2	Der schwarze Körper	6
2.3	Der Photoeffekt	8
2.4	Der Compton-Effekt	10
2.5	Welle-Teilchen-Dualität des Lichtes	11
2.6	Welle-Teilchen-Dualität der Materie	11
2.7	Das Versagen des Rutherford'schen Atommodells	12
2.8	Der Stern-Gerlach-Versuch	13
2.9	Der Zeeman-Effekt	15
<b>3</b>	<b>Die ältere Quantentheorie nach Bohr und Sommerfeld</b>	<b>17</b>
3.1	Die Bohrschen Postulate	17
3.2	Die Quantisierungsregel von Bohr und Sommerfeld	17
3.3	Schwierigkeiten der älteren Quantentheorie	20
	Anhang: Klassische Lagrange- und Hamilton-Mechanik	21
<b>4</b>	<b>Materiewellen</b>	<b>22</b>
4.1	Freie Teilchen	22
4.2	Langsam veränderliches und allgemeines Potential	23
<b>5</b>	<b>Grundlagen der Wellenmechanik</b>	<b>24</b>
5.1	Operatoren	24
5.2	Quantisierungsregeln	26
5.3	Wahrscheinlichkeitswellen	26
5.4	Erwartungswerte	30
5.5	Schwankungen	30
5.6	Orts-Impuls-Unschärferelation	31
5.7	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	33
<b>6</b>	<b>Quantensysteme in einer Dimension</b>	<b>36</b>
6.1	Allgemeine Eigenschaften	36
6.2	Rechteckpotentiale	39
6.3	Der harmonische Oszillator	46
<b>7</b>	<b>Dirac-Formalismus</b>	<b>50</b>
7.1	Zustände	50
7.2	Lineare Operatoren	51
7.3	Postulate der Quantenmechanik	54
7.4	Verträgliche und nicht verträgliche Observable	54
7.5	Zeitentwicklung	57
7.6	Orts- und Impulsdarstellung	61
7.7	Der harmonische Oszillator	61

<b>8 Drehimpuls</b>	<b>64</b>
8.1 Korrespondenzprinzip für den Bahndrehimpuls . . . . .	64
8.2 Die Drehimpulsalgebra . . . . .	65
8.3 Spin 1/2 . . . . .	68
<b>9 Das Wasserstoff-Atom</b>	<b>69</b>
9.1 Allgemeines Zentralpotential . . . . .	69
9.2 Anwendung auf das Wasserstoff-Atom . . . . .	71
<b>10 Mehr-Teilchen-Systeme</b>	<b>75</b>
10.1 Unterscheidbare Teilchen . . . . .	75
10.2 Ununterscheidbare Teilchen . . . . .	76

# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Warum Theoretische Physik im Lehramtsstudium?

- ... weil Sie Sachverhalte verstehen müssen, um sie erklären zu können. Nur wenn Sie ein über den Unterrichtsstoff hinausgehendes Verständnis haben, können Sie entscheiden, welche begrifflichen Hilfsmittel Sie in der konkreten Situation bei der Erklärung verwenden wollen und welche Details Sie erwähnen oder weglassen sollten. Mit Bertolt Brecht: „Ich rate, lieber mehr zu können als man macht, als mehr zu machen als man kann.“
- ... weil Sie aktuelle Entwicklungen in der Physik nur dann verfolgen und ggf. im Unterricht behandeln können (Nobelpreise!), wenn Sie sie in ein Gesamtkonzept einordnen können.
- ... weil die Vorlesungen der Experimentalphysik manchmal nicht die Zusammenhänge und die zu Grunde liegenden Prinzipien herausstellen. Damit besteht die Gefahr, dass die Physik als Reihung von zusammenhanglosen Erfahrungstatsachen erscheint.
- ... weil nur im Zusammenwirken von Experiment und Theorie naturwissenschaftliche Erkenntnis gewonnen werden kann. Das ist im Unterricht genauso.
- ... weil die Theoretische Physik Sie die Welt auf einem fundamentalen Niveau verstehen lässt, was intellektuell befriedigend ist, unabhängig vom praktischen Nutzen.

### 1.2 Ziele und Arbeitsweise der Quantenmechanik

Die Quantenmechanik ist sicherlich einer der weniger anschaulichen Zweige der Physik. Wir haben zunächst keine Intuition für Konzepte wie Wellenfunktionen, Operatoren und den Hilbert-Raum. Das ist anders als in der klassischen Mechanik. Wir haben z.B. eine sehr gute Intuition für die Flugbahn beim schrägen Wurf und können daher einen geworfenen Ball fangen, ohne jemals etwas über Physik gelernt zu haben. Es ist aber nicht verwunderlich, dass wir für Prozesse, bei denen die Quantenmechanik eine entscheidende Rolle spielt, keine solche Intuition besitzen. Im Laufe der Evolution haben wir geistige Fähigkeiten entwickelt, die für das Überleben in der gegebenen Umwelt nützlich waren. Quantenmechanische Prozesse sind aber auf den für uns Menschen unmittelbar beobachtbaren Längen- und Zeitskalen nicht evident. Es gab daher nie einen Selektionsdruck, solche Prozesse in demselben Sinn voraussehen zu können, wie wir die Flugbahn eines geworfenen Balls voraussehen können.

Das heißt natürlich nicht, dass quantenmechanische Prozesse für unser Leben unwichtig sind. In einem rein klassischen Universum ginge gar nichts: zum Beispiel gäbe es keine Energieproduktion in der Sonne. Selbst wenn die Sonne dennoch scheinen würde, fände auf der Erde keine Photosynthese statt, so dass die Strahlungsenergie nicht von Lebewesen genutzt werden könnte. Tatsächlich gäbe es gar keine Erde, geschweige denn Lebewesen, weil keine stabilen Atome existieren würden. Auch für technische Anwendungen ist die Quantenmechanik von überragender Bedeutung: ohne Quantenmechanik kann man die Funktion von elektronischen Bauelementen wie Transistoren nicht verstehen, um nur ein Beispiel zu nennen. Weiter ist die gesamte Chemie angewandte Quantenmechanik. Die Quantenmechanik nimmt daher zu Recht einen zentralen Platz im Stoffplan ein.

Die Quantenmechanik ist die Theorie der Dynamik von Teilchen. Sie betrifft damit dieselben Systeme wie die klassische Mechanik, ist aber die umfassendere Theorie. Die Quantenmechanik enthält die klassische Mechanik als Grenzfall. Das ist der Inhalt des wichtigen *Korrespondenzprinzips*. In dieser Vorlesung werden wir uns ausschließlich mit der nichtrelativistischen Quantenmechanik beschäftigen. Diese beschreibt Teilchen

mit (Relativ-) Geschwindigkeiten  $v$ , die klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit  $c$  sind. Die nichtrelativistische Quantenmechanik ist die Näherung für  $v \ll c$  einer allgemeineren, relativistischen Quantenmechanik. Auch diese ist nicht die fundamentalste Theorie, sondern ist ihrerseits in der Quantenfeldtheorie enthalten. Diskussionen über die Deutung der Quantenmechanik greifen z.T. an der falschen Stelle an; manche Merkwürdigkeiten finden in der Quantenfeldtheorie eine natürlichere Erklärung, z.B. der „Welle-Teilchen-Dualismus“. Dennoch wollen wir in dieser Vorlesung auch auf das Deutungsproblem eingehen, das in der Naturphilosophie seit den 1920-er Jahren (der Zeit der Entwicklung der modernen Quantenmechanik) eine große Rolle spielt.

Um sinnvoll über die Deutung der Quantenmechanik sprechen zu können, müssen wir ihren Formalismus zunächst besser verstehen. Im Übrigen zeigt sich, dass der Mensch in der Lage ist, auch für zunächst unanschauliche Konzepte eine Intuition zu entwickeln. Nach einiger Beschäftigung mit der Quantenmechanik kann man ein Gefühl dafür entwickeln, wie sich gewisse quantenmechanische Systeme verhalten werden.

Das unmittelbare Ziel der Quantenmechanik ist die quantitative Beschreibung von physikalischen Vorgängen. Die Arbeitsweise der Theoretischen Physik besteht in der Formulierung von *Theorien*, d.h. Beschreibungen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten. Aus einer brauchbaren Theorie lassen sich Voraussagen für Experimente herleiten, die es gestatten, die Theorie zu überprüfen. Wie der Naturphilosoph Sir Karl Popper sagte, kann man eine Theorie niemals beweisen, aber im Prinzip leicht widerlegen (falsifizieren). Experimente, die mit den Vorhersagen einer Theorie übereinstimmen, *stützen* diese, beweisen sie aber nicht. Für die Widerlegung reicht dagegen *eine* Beobachtung aus, die der Theorie widerspricht. Das Experiment ist immer die letzte Instanz in der Physik. Wir können uns also auf den Standpunkt stellen, dass die Quantenmechanik so ist wie sie ist, weil umfangreiche Experimente diese Theorie stützen und nicht irgendeine alternative Theorie. Manche Autoren belassen es dabei und halten die Frage nach der Deutung für wenig produktiv. Diese Haltung wurde mit dem Aphorismus „shut up and calculate“ charakterisiert, der offenbar auf N. D. Mermin zurückgeht, der diese Haltung im Übrigen nicht teilt.

Einige weitere Bemerkungen:

- Man muss sich klarmachen, was Popper mit „beweisen“ meinte: Man kann eine Theorie nicht *in mathematischer Strenge* beweisen, aber viele physikalische Theorien sind im „juristischen“ Sinne bewiesen, sie sind nämlich „nach menschlichem Ermessen“ wahr. Die englische Formulierung „without reasonable doubt“ ist noch treffender.
- Die strikte Widerlegung einer Theorie durch ein Experiment im Sinne Poppers ist auch eine idealisierte Vorstellung, da man nie absolut sicher ist, dass ein Experiment wirklich zeigt, was man denkt, dass es zeigt.
- Viele Theorien sind im Sinne Poppers falsifiziert. Wie schon erwähnt, versagt die nichtrelativistische Quantenmechanik bei hohen Teilchengeschwindigkeiten nahe  $c$ . Das bedeutet nicht, dass diese Theorie nutzlos oder nur von historischem Interesse wäre. Es ist gut verstanden, unter welchen Bedingungen sie präzise Voraussagen macht. In diesen Fällen wäre es unsinnig, die viel kompliziertere Quantenfeldtheorie zu verwenden.

Die Theoretische Physik formuliert die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten in der Sprache der Mathematik, weil diese für die Beschreibung quantitativer Zusammenhänge am besten geeignet ist. Daher werden wir zahlreiche mathematische Methoden verwenden. Aber Theoretische Physik ist nicht Mathematik, ähnlich wie ein literarisches Werk nicht mit der Sprache identisch ist, in der es verfasst ist. Die Formulierung verwendet meist Begriffe der Analysis und der Linearen Algebra, nicht selten aber auch solche der Gruppentheorie und Geometrie.

Die speziell in dieser Vorlesung notwendigen mathematischen Hilfsmittel sind insbesondere

- Lineare Algebra
- Analysis (Differential- und Integralrechnung), einschließlich Vektoranalysis
- Gewöhnliche Differentialgleichungen
- Partielle Differentialgleichungen

Diese werden in der Vorlesung entwickelt oder wiederholt, soweit es notwendig erscheint.

# Kapitel 2

## Grenzen der klassischen Physik

In diesem Kapitel werden wir diskutieren, welche Experimente eine Erweiterung der Physik in der Richtung der Quantentheorie notwendig gemacht haben. Dazu werden wir zunächst den Stand der Physik gegen Ende des 19. Jahrhunderts umreißen.

### 2.1 Das goldene Zeitalter der klassischen Physik

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts erschien die Physik im Wesentlichen verstanden und vollständig. Es gab zwar noch offene Fragen, aber diese meinte man der *mathematischen* Schwierigkeit der Lösung der Gleichungen zuschreiben zu können. So riet der Münchner Physik-Professor P. von Jolly bekanntlich Max Planck 1874 davon ab, Physik zu studieren, weil nur noch Detailfragen zu klären wären.

Die damalige Physik unterschied zwei Kategorien von Objekten, nämlich Materie (Teilchen) und Strahlung (Felder):

Materie	Strahlung
<ul style="list-style-type: none"><li>• besteht aus Teilchen, die zu jeder Zeit durch ihren Ort <math>\vec{r}</math> und ihren Impuls <math>\vec{p}</math> charakterisiert sind</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• besteht nicht aus lokalisierten Teilchen, sondern zeigt wellenartiges Verhalten</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• gehorcht den Gesetzen der klassischen Mechanik (Newton, Lagrange, Hamilton)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• gehorcht den Maxwell'schen Gleichungen</li></ul>

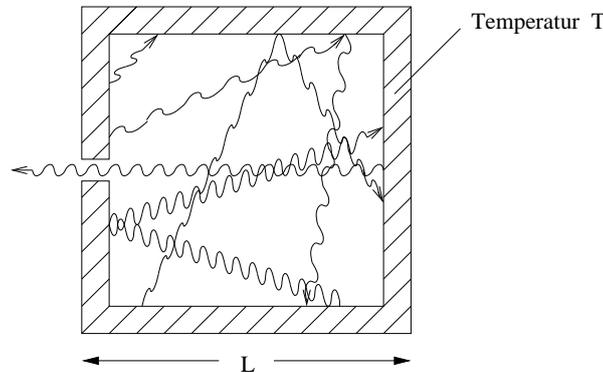
Die Atomstruktur der Materie konnte zwar noch nicht direkt nachgewiesen werden, war aber indirekt sehr gut bestätigt. Da typische Körper offenbar aus sehr vielen Teilchen bestanden (1 Mol aus  $N_L = 6,022 \times 10^{23}$  Teilchen), konnte man die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik nicht direkt lösen. Außerdem war die individuelle Bewegung der Teilchen gar nicht interessant, da im Allgemeinen nicht beobachtbar, sondern es galt, die gemittelten, makroskopischen Eigenschaften der Materie zu verstehen. Aus diesen Gründen entwickelte sich die *Statistische Physik*, die aber konzeptionell die klassische Physik noch nicht in Frage stellte.

Es war natürlich gut bekannt, dass Teilchensysteme wellenartige Phänomene zeigen konnten, z. B. beim Schall oder bei Wasserwellen. Daher lag es nahe, auch für die elektromagnetischen Wellen einen materiellen Träger zu vermuten, der *Äther* genannt wurde. Diese Idee wurde aber durch die Experimente von Michelson und Morley (1887) widerlegt, wonach die Lichtgeschwindigkeit unabhängig von der Richtung relativ zur Bewegung der Erde und damit des Labors ist. Das kann man nicht verstehen, wenn sich die Erde gegenüber einem Äther bewegt. Damit schien zunächst klar, dass Materie und elektromagnetische Strahlung zwei wesentlich verschiedene Kategorien waren. Aber mit einiger Verzögerung führten die Experimente auch zum ersten großen Umsturz der Physik am Anfang des 20. Jahrhunderts, nämlich zur Formulierung der Speziellen Relativitätstheorie. Wichtig für uns ist, dass auch die Spezielle (und die Allgemeine) Relativitätstheorie nicht konzeptionell über das klassische Bild von genau lokalisierbaren Teilchen und von wellenartiger Strahlung hinausgeht.

## 2.2 Der schwarze Körper

Ein *schwarzer Körper* ist definiert als ein Körper, der die gesamte auftreffende Strahlung absorbiert. Es ist eigentlich eine Fehlbezeichnung, da der Körper im thermischen Gleichgewicht mit dem elektromagnetischen Feld genauso viel Energie emittiert wie absorbiert. Ein schwarzer Körper bei hohen Temperaturen ist also nicht schwarz, sondern er glüht. Die Sonne verhält sich z. B. näherungsweise wie ein schwarzer Körper.

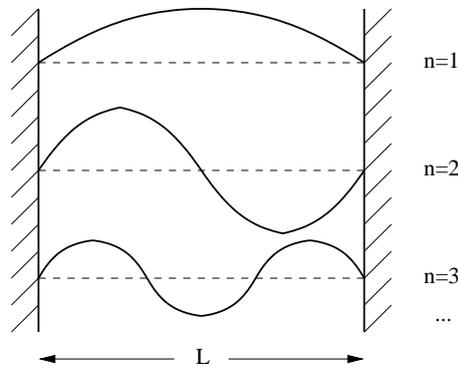
Eine sehr gute experimentelle Realisierung eines schwarzen Körpers ist ein Hohlraum mit einer kleinen Öffnung. Fast das gesamte von außen auf die Öffnung treffende Licht wird absorbiert und fast das gesamte aus der Öffnung austretende Licht wurde von den Innenwänden emittiert.



Im Rahmen der klassischen Physik lässt sich die Energieverteilung, die spektrale Energiedichte  $w(\nu)$ , des austretenden Lichtes berechnen. Wir betrachten einen würfelförmigen, geerdeten, metallischen Hohlraum. Das elektromagnetische Feld im Innern lässt sich unter Vernachlässigung des Loches in stehende Wellen zerlegen. Es sind nur solche stehenden Wellen möglich, für die das elektrische Potential  $\phi$  auf der Oberfläche verschwindet.

In einer Dimension hätten wir die Bedingung

$$n \frac{\lambda}{2} = L, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$



Also mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$ ,

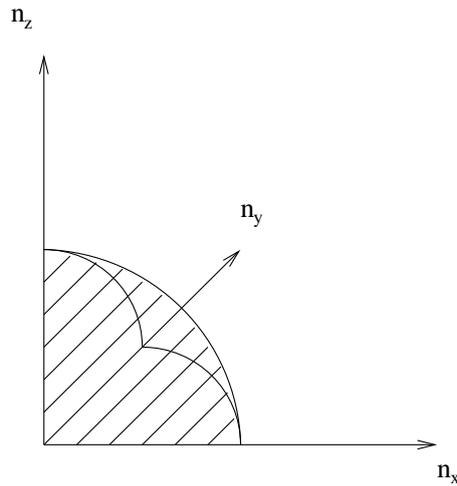
$$k = n \frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

In einem würfelförmigen Hohlraum haben wir entsprechend für den Wellenvektor

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Die Frequenz der Welle ist

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c|\vec{k}|}{2\pi} = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{c}{2L} |\vec{n}|. \quad (2.4)$$



Für  $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \gg 1$  oder  $\lambda \ll L$  können wir die Diskretheit der Punkte  $(n_x, n_y, n_z)$  vernachlässigen. Dann gibt es

$$N(\nu) = \underbrace{2}_{\text{Polarisation}} \times \underbrace{\frac{1}{8}}_{\substack{\text{nur ein Oktant} \\ (n_x, n_y, n_z > 0)}} \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2L}{c}\nu\right)^3 = \frac{8\pi}{3} \frac{L^3}{c^3} \nu^3 \quad (2.5)$$

Feldmoden mit Frequenzen kleiner oder gleich  $\nu$ . Die Anzahl der Moden mit Frequenzen im Intervall  $[\nu, \nu + d\nu]$  ist  $dN = (dN/d\nu) d\nu$  mit

$$\frac{dN}{d\nu} = 8\pi \frac{L^3}{c^3} \nu^2. \quad (2.6)$$

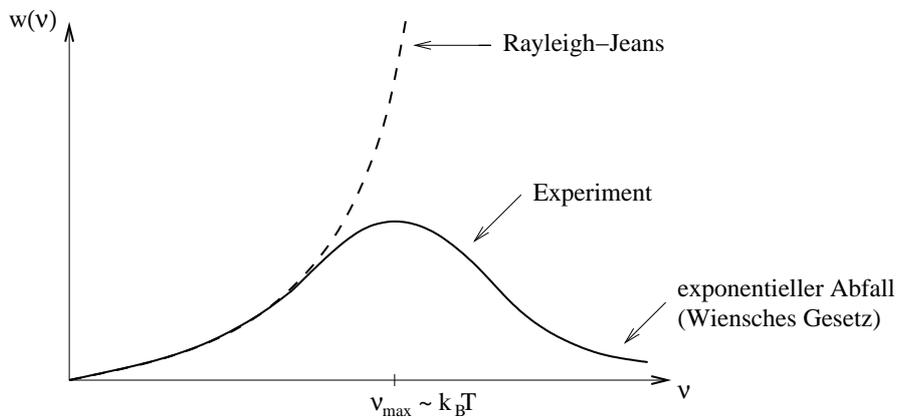
Nach dem Gleichverteilungssatz (siehe Vorlesung Thermodynamik) enthält im Gleichgewicht jede Mode die Energie  $k_B T$ , dazu tragen das  $\vec{E}$ - und das  $\vec{B}$ -Feld jeweils  $k_B T/2$  bei. Die spektrale Energiedichte pro Volumen ist dann

$$w(\nu) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{d\nu} k_B T = 8\pi \frac{\nu^2}{c^3} k_B T. \quad (2.7)$$

Das ist die sogenannte *Rayleigh-Jeans-Formel*. Sie ist im Rahmen der klassischen Physik exakt. Wir sehen aber sofort, dass sie nicht stimmen kann: die gesamte Energiedichte ist

$$w = \int_0^\infty d\nu w(\nu) = 8\pi \frac{k_B T}{c^3} \int_0^\infty d\nu \nu^2, \quad (2.8)$$

was bei großen Frequenzen divergiert (*Ultraviolett-Katastrophe*). Auch im Vergleich zum Experiment versagt die klassische Theorie:



Zur Lösung des Problems nahm Planck an, dass die stehenden elektromagnetischen Wellen in Resonanz mit gewissen (nicht näher charakterisierten) Oszillatoren in der Innenwand des Hohlraums stünden und dass diese nur in Zuständen mit bestimmten *diskreten* Energien  $E_n = n\varepsilon$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  existieren können. Man zeigt in der Statistischen Physik, dass die mittlere Energie eines solchen Oszillators dann

$$\bar{E} = \frac{0e^{-0/k_B T} + \varepsilon e^{-\varepsilon/k_B T} + 2\varepsilon e^{-2\varepsilon/k_B T} + \dots}{e^{-0/k_B T} + e^{-\varepsilon/k_B T} + e^{-2\varepsilon/k_B T} + \dots} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \quad (2.9)$$

lautet. Die Experimente zeigten, dass  $\varepsilon$  proportional zur Frequenz  $\nu$  sein musste. Die Proportionalitätskonstante nennen wir heute das *Plancksche Wirkungsquantum*  $h$ . Planck ersetzte dann die mittlere Energie  $k_B T$  in der Rayleigh-Jeans-Formel durch  $\bar{E}$  und erhielt so die *Plancksche Strahlungsformel*

$$w(\nu) = 8\pi \frac{\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (2.10)$$

Sie geht für  $h\nu \ll k_B T$  in die Rayleigh-Jeans-Formel über (da  $e^{h\nu/k_B T} - 1 \cong h\nu/k_B T$ ) und für  $h\nu \gg k_B T$  ins Wiensche Gesetz. Beachte, dass Planck diskrete Energieniveaus für die Oszillatoren in der Wand angenommen hat. Wir wissen heute, dass die Strahlungsformel tatsächlich von der diskreten Besetzung der Feldmoden, d. h. von der Teilchennatur des Lichtes, herrührt. Die Wand hat nur die Funktion eines Wärmebades mit der Temperatur  $T$ .

## 2.3 Der Photoeffekt

Hertz beobachtete 1887, dass bei Bestrahlung mit (UV-) Licht Elektronen aus Metalloberflächen austreten. Das ist der sogenannte *Photoeffekt* oder lichtelektrische Effekt. Hertz machte folgende Beobachtungen:

1. Der Photoeffekt tritt nur auf, wenn die Lichtfrequenz  $\nu$  eine materialabhängige Grenzfrequenz  $\nu_g$  übersteigt.
2. Die (kinetische) Energie der austretenden *Photoelektronen* ist proportional zu  $\nu - \nu_g$ :

$$\frac{1}{2}mv^2 \sim \nu - \nu_g \text{ für } \nu > \nu_g \quad (2.11)$$

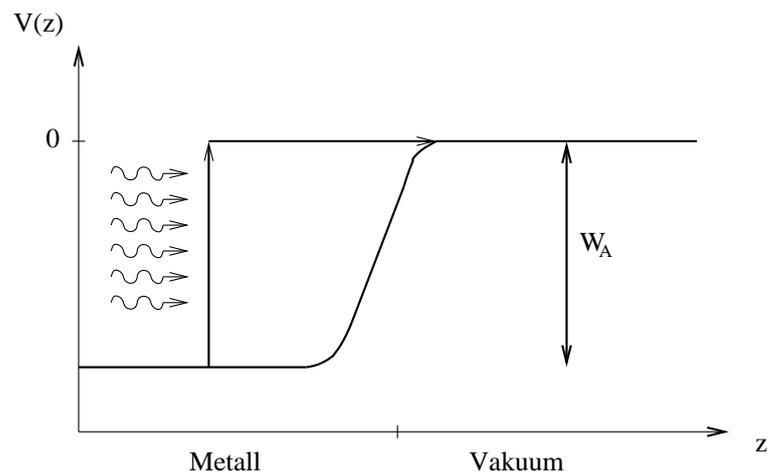
3. Sie ist unabhängig von der Lichtintensität  $I \sim E_0^2$  ( $E_0$  ist die Amplitude des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Lichtwelle).
4. Die Anzahl der pro Zeit emittierten Photoelektronen (der Strom) ist proportional zur Intensität  $I$ .
5. Die Emission erfolgt ohne messbare Verzögerung, selbst bei sehr geringen Lichtintensitäten.

Aus der klassischen Elektrodynamik war bekannt, dass elektromagnetische Wellen Energie tragen und dass ihre Intensität (übertragene Energie pro Zeit pro Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung)

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 E_0^2 \quad (2.12)$$

ist. Es schien plausibel, dass diese Energie bei Absorption an einer Metalloberfläche auf Elektronen übertragen werden und diese so herauslösen konnte. Aber was sagt die klassische Physik für die Photoelektronen voraus? Wir betrachten zwei Grenzfälle:

1. Falls die auf ein Elektron pro Periode  $\tau$  der Lichtwelle übertragene Energie sehr klein im Vergleich zu seiner Bindungsenergie im Metall (der *Austrittsarbeit*  $W_A$ ) ist, sollte es über viele Perioden immer mehr Energie aufnehmen, bis es schließlich genug Energie hat, um das Metall zu verlassen. Die Energie der Photoelektronen sollte dann gering sein, denn sie haben ja gerade genug Energie, um das Metall zu verlassen.

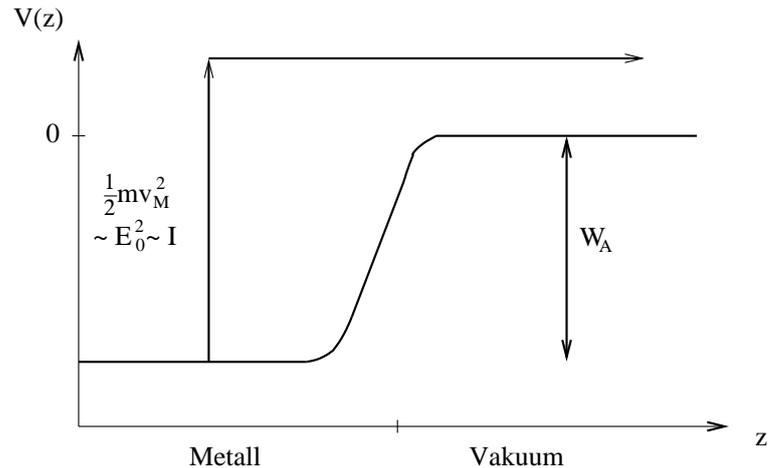


Insbesondere sollte die Elektronenenergie nicht von der Lichtfrequenz abhängen. Dies steht im Widerspruch zum Experiment. Außerdem sollte es bei geringer Lichtintensität eine Verzögerung bis zum Austritt der Photoelektronen geben, ebenfalls im Widerspruch zum Experiment.

- Falls die Dauer der Energieübertragung bis zum Austritt klein im Vergleich zur Periode  $\tau$  ist, sollte ein Kraftstoß proportional zur Feldamplitude  $E_0$  auf die Elektronen wirken. Waren sie vorher in Ruhe, sollten sie auf Geschwindigkeiten  $v_M$  ( $M$  für „Metall“) proportional zu  $E_0$  beschleunigt werden. Ihre Energie relativ zum Grundzustand im Metall sollte dann

$$\frac{1}{2} m v_M^2 \sim E_0^2 \quad (2.13)$$

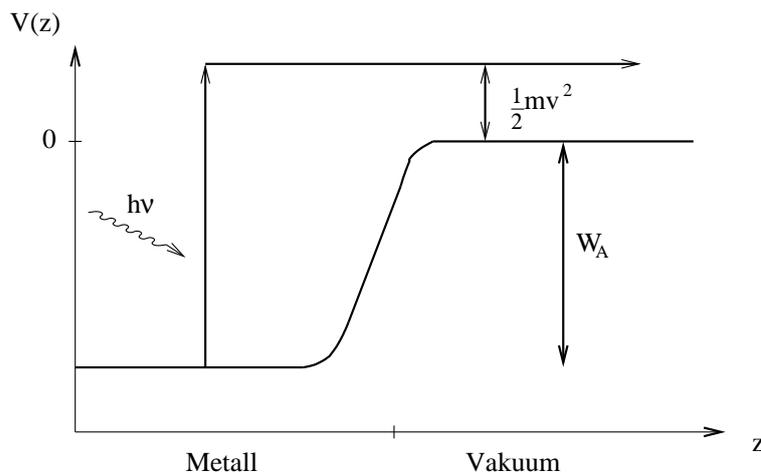
sein, also proportional zur Lichtintensität  $I$ , ebenfalls im Widerspruch zum Experiment.



Der Photoeffekt wurde 1905 korrekt von Einstein erklärt. Einstein machte den Schritt, den Planck noch vermieden hatte, und postulierte, dass die elektromagnetische Strahlung selbst (und nicht gewisse Oszillatoren in festen Körpern wie bei Planck) aus Paketen mit der Energie  $E = h\nu$  besteht. Deren Anzahl pro Zeit und Querschnittsfläche muss dann proportional zur Intensität sein. Nach Einstein kann Energie zwischen dem Licht und der Metalloberfläche nur durch Absorption oder Emission ganzer Pakete ausgetauscht werden (*Lichtquantenhypothese*). Diese Pakete verhalten sich also wie Teilchen, deren Anzahl aber im Unterschied etwa zu Elektronen nicht erhalten ist. Diese Teilchen nennen wir heute *Photonen*.

Absorbiert ein Elektron mit der Bindungsenergie (Austrittsarbeit)  $W_A$  ein Photon der Energie  $h\nu$ , so bleibt ihm die kinetische Energie

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - W_A. \quad (2.14)$$



Damit  $(1/2) m v^2 > 0$  ist, muss  $h\nu > W_A$  gelten, was für die Grenzfrequenz

$$\nu_g = \frac{W_A}{h} \quad (2.15)$$

impliziert, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Weiter ist der Photoelektronenstrom proportional zur Zahl der absorbierten Photonen und damit zur Intensität. Alle Ergebnisse der Theorie sind experimentell sehr gut bestätigt.

Da die Photonen die Geschwindigkeit  $c$  haben, sind sie nach der Speziellen Relativitätstheorie (SRT) masselos. Die SRT ergibt dann für ihren Impuls  $p$ :

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 = p^2 c^2 \quad \Rightarrow \quad p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.16)$$

Mit  $\omega = 2\pi\nu$  und  $k = 2\pi/\lambda$  findet man die häufig verwendeten Beziehungen

$$E = \frac{h\omega}{2\pi} \quad \text{und} \quad p = \frac{hk}{2\pi}. \quad (2.17)$$

Man definiert die Abkürzung

$$\hbar := \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} \text{ Js} \quad (2.18)$$

und erhält

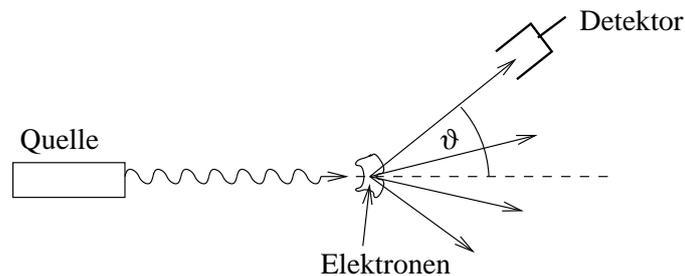
$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad p = \hbar k. \quad (2.19)$$

## 2.4 Der Compton-Effekt

Der Compton-Effekt ist die elastische Streuung von Licht an freien oder zumindest schwach gebundenen Elektronen. Er konnte nicht mehr zum Umsturz der klassischen Physik beitragen, da er erst 1924 entdeckt wurde, hat aber Einsteins Teilchenbild der elektromagnetischen Strahlung untermauert. Experimentell fand Compton, dass sich die Wellenlänge von Licht bei der Streuung um

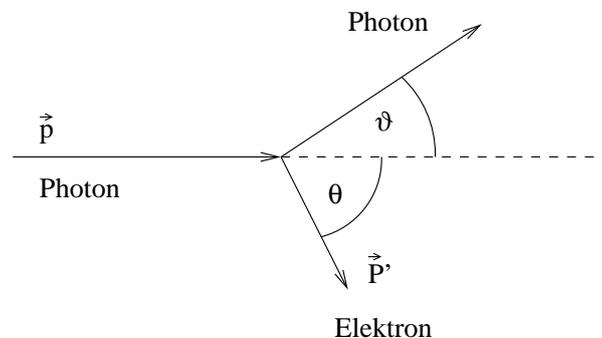
$$\Delta\lambda = 4\pi \frac{\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (2.20)$$

verschiebt, wobei  $\vartheta$  der Ablenkungswinkel des Lichtes ist.



$\Delta\lambda$  ist insbesondere unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung und damit von ihrer Frequenz. Klassisch würde man eine kontinuierliche Energieübertragung von Licht an die anfangs ruhenden Elektronen erwarten und damit eine Verteilung von  $\Delta\lambda$  in jeder Raumrichtung, nicht einen scharfen Wert für  $\Delta\lambda$ .

Im Rahmen des Photonenbildes kann man das Experiment dagegen als elastischen Stoß zwischen einem Photon und einem anfangs ruhenden Elektron verstehen. Beim elastischen Stoß müssen Impuls und Energie erhalten bleiben:



$$\vec{p} + 0 = \vec{p}' + \vec{P}', \quad (2.21)$$

$$pc + mc^2 = p'c + \underbrace{\sqrt{(P')^2 c^2 + m^2 c^4}}. \quad (2.22)$$

(relativistische Energie-Impuls-Beziehung)

Aus der Impulserhaltung folgt

$$\begin{aligned}\vec{P}' = \vec{p} - \vec{p}' &\Rightarrow (\vec{P}')^2 = p^2 + (p')^2 - 2\vec{p} \cdot \vec{p}' \\ &= p^2 + (p')^2 - 2pp' \cos \vartheta.\end{aligned}\quad (2.23)$$

Eingesetzt in die Energieerhaltung ergibt sich

$$pc + mc^2 = p'c + \sqrt{p^2 + (p')^2 - 2pp' \cos \vartheta + m^2c^2} c \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow p - p' + mc = \sqrt{p^2 + (p')^2 - 2pp' \cos \vartheta + m^2c^2} \quad (2.25)$$

$$\Rightarrow \cancel{p^2} + \cancel{(p')^2} + \cancel{m^2c^2} - 2pp' + 2pmc - 2p'mc = \cancel{p^2} + \cancel{(p')^2} - 2pp' \cos \vartheta + \cancel{m^2c^2}. \quad (2.26)$$

Also mit  $p = h/\lambda$ ,

$$-\frac{2h^2}{\lambda\lambda'} + \frac{2mhc}{\lambda} - \frac{2mhc}{\lambda'} = -\frac{2h^2}{\lambda\lambda'} \cos \vartheta \quad (2.27)$$

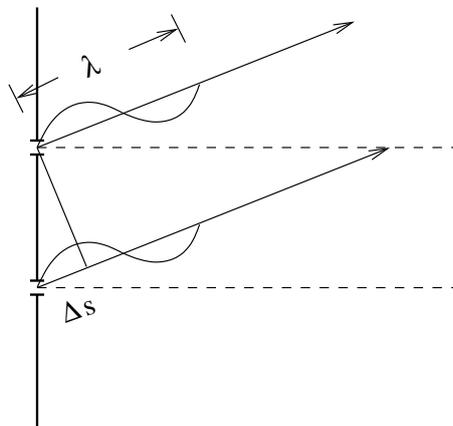
$$\Rightarrow -1 + \frac{mc}{h}\lambda' - \frac{mc}{h}\lambda = -\cos \vartheta \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow \Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \vartheta) = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 4\pi \frac{\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (2.29)$$

Das ist die beobachtete Verschiebung.  $\lambda_C := \hbar/mc = 3,86 \times 10^{-13}$  m nennt man auch *reduzierte Compton-Wellenlänge* des Elektrons.

## 2.5 Welle-Teilchen-Dualität des Lichtes

Während sich die besprochenen Experimente auf natürliche Weise nur im Teilchenbild erklären lassen, ist andererseits das Wellenbild des Lichtes sehr erfolgreich bei der Beschreibung von Beugungs- und Interferenzerscheinungen. Z. B. finden wir beim Doppelspaltexperiment ungefähr äquidistante Maxima, die auftreten, wenn der Wegunterschied  $\Delta s$  zwischen den beiden Spalten und einem Punkt auf dem weit entfernten Schirm  $\Delta s = n\lambda$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ist.



Man beobachtet *dasselbe* Interferenzmuster, wenn man die Lichtintensität so weit verringert, dass praktisch sicher immer nur ein einzelnes Photon zur Zeit den Doppelspalt passiert. Im klassischen Teilchenbild erwartet man, dass, wenn das Photon durch den rechten Spalt fliegt, die Position des linken Spalts keine Rolle spielt und umgekehrt. Das Bild auf dem Schirm sollte also einfach die Überlagerung der von den beiden Spalten erzeugten Bilder sein. Das beobachtet man aber offenbar nicht. Im Teilchenbild ist man also gezwungen anzunehmen, dass das Photon *beide* Spalte sieht, obwohl diese einen makroskopischen Abstand voneinander haben. Das ist mit klassischen Teilchenbahnen nicht vereinbar.

Die Schlussfolgerung ist, dass sich Licht in manchen Situationen wie eine Welle und in anderen wie eine Ansammlung von Teilchen verhält. Dies wurde *Welle-Teilchen-Dualität* genannt, aber zunächst nicht verstanden.

## 2.6 Welle-Teilchen-Dualität der Materie

In den Jahren 1927/28 wiesen mehrere Experimente unabhängig voneinander nach, dass auch Materiestrahlen Beugung und Interferenz zeigen. Dabei wurden die Reflexion und Transmission von Elektronenstrahlen an

Kristallen untersucht. Die aus den Experimenten ermittelte Wellenlänge der Elektronenwellen betrug

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.30)$$

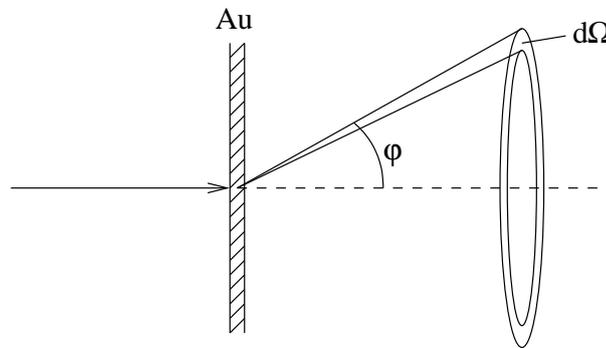
(de Broglie-Wellenlänge). In diesem Fall ging die theoretische Voraussage (de Broglie 1923) dem Nachweis voraus.

Die Experimente zeigen, dass auch Elektronen sich manchmal wie Wellen und manchmal wie Teilchen verhalten. Später wurde dies auch für andere Teilchen gezeigt, für Neutronen ist es z. B. inzwischen eine Standardtechnik.

## 2.7 Das Versagen des Rutherford'schen Atommodells

Rutherford untersuchte 1906-13 die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen (aus radioaktivem Zerfall) in Transmission durch dünne Goldfolien. Die gemessene Häufigkeit der Ablenkung in ein Raumwinkelement  $d\Omega$  unter einem Winkel  $\varphi$  gegenüber der Einfallsrichtung lässt sich sehr gut klassisch beschreiben. Dabei muss man annehmen, dass fast die gesamte Atommasse in einem sehr kleinen Kern der Ladung  $+Ze$  vereinigt ist. Dann ergibt sich die Rutherford'sche Streuformel

$$dN \sim N \frac{Z^2}{\sin^4(\varphi/2)} d\Omega. \quad (2.31)$$



Die Übereinstimmung mit der klassischen Streuformel mit dem Experiment scheint zunächst die klassische Physik (Mechanik und Elektrodynamik) glänzend zu bestätigen. Die Experimente untergraben die klassische Physik aber an anderer Stelle, nämlich beim Verständnis des Rutherford'schen Atommodells.

### Stabilität der Atome

Nach Rutherford bestehen Atome aus Elektronen (leichten Teilchen der Ladung  $-e$ ) und Kernen (schweren Teilchen der Ladung  $+Ze$ ). Die Elektronen laufen gemäß der Gesetze der klassischen Mechanik auf Bahnen um den Kern. Da das Coulomb-Potential von der Form  $V(\vec{r}) \sim 1/r$  und anziehend ist, handelt es sich um ein Kepler-Problem; die Bahnen müssen im klassischen Bild Ellipsen sein. Nun findet man in der klassischen Elektrodynamik, dass beschleunigte Ladungen elektromagnetische Wellen abstrahlen. Elektronen auf Ellipsenbahnen sind natürlich beschleunigt,

$$\ddot{\vec{r}} = \frac{\vec{F}}{m} = -\frac{e\vec{E}}{m} = -\frac{1}{m} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r} \neq 0. \quad (2.32)$$

Die Abstrahlung reduziert die Energie des Elektrons. Da seine kinetische Energie nicht negativ werden kann, muss die potentielle Energie immer kleiner werden, d. h. das Elektron fällt in den Potentialtopf des Kerns. Man kann die möglichen Elektronenbahnen im Rahmen der klassischen Physik berechnen. Man findet, dass ein Elektron innerhalb einer Zeit von der Größenordnung  $10^{-11}$  s von einer Bahn mit einem typischen Atomradius ( $10^{-10}$  m) in den Kern fällt. (Was im Kern mit dem Elektron passiert kann die klassische Physik nicht beantworten. Ist die Kernladung über das Kernvolumen ausgeschmiert, gibt es aber zumindest keine Divergenz der Elektronenenergie nach  $-\infty$ .)

Die klassische Physik sagt also voraus, dass das Rutherford-Atom auf einer typischen Zeit von  $10^{-11}$  s kollabiert. Atome sollten unter Abstrahlung von elektromagnetischen Wellen in kleine, elektrisch neutrale Partikel (Kerne mit darin gefangenen Elektronen) übergehen, im Widerspruch zu allen Beobachtungen. In diesem Bild gäbe es nichts, was den Abstand der Kerne in Festkörpern und Flüssigkeiten bei etwa  $10^{-10}$  m stabilisieren würde. Es gäbe damit insbesondere keine Erde.

## Atomspektren

Sollte das Rutherford-Atom durch unbekannte Mechanismen den Kollaps vermeiden, so sollte es jedenfalls beliebige Beträge von Energie aufnehmen und abgeben können, zumindest bis zu einem gewissen Maximum. Beim klassischen Kepler-Problem gibt es nämlich keinen Grund, warum bestimmte Werte der Bindungsenergie vor anderen ausgezeichnet sein sollten.

Balmer beobachtete nun 1885, dass ein durch Stöße mit Elektronen angeregtes verdünntes Wasserstoffgas nur Licht mit bestimmten, diskreten Wellenlängen abstrahlte. Später wurden noch weitere Emissionslinien bei UV- und IR-Wellenlängen beobachtet. *Alle* beobachteten Wellenlängen gehorchten der empirischen *Rydberg-Formel*

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.33)$$

mit natürlichen Zahlen  $m > n$ . Außerdem fand man, dass offenbar alle dadurch vorhergesagten Linien im beobachtbarem Spektrum tatsächlich vorkamen. Für feste  $n$  ergeben sich *Serien* von Spektrallinien mit  $m = n + 1, n + 2, n + 3, \dots$  (Lyman-Serie:  $n = 1$ , Balmer-Serie:  $n = 2$ , Paschen-Serie:  $n = 3$ , Brackett-Serie:  $n = 4$ , Pfund-Serie:  $n = 5, \dots$ ). Dasselbe Verhalten, nur mit anderem Vorfaktor, erhält man für die wasserstoffähnlichen Ionen  $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \dots$ . Bei komplizierteren Atomen und Ionen findet man ebenfalls Serien, die aber nicht einer einfachen Formel gehorchen. Es gilt jedoch immer das Ritzsche Kombinationsprinzip: Jede Frequenz im Spektrum ist die Differenz zweier anderer Frequenzen.

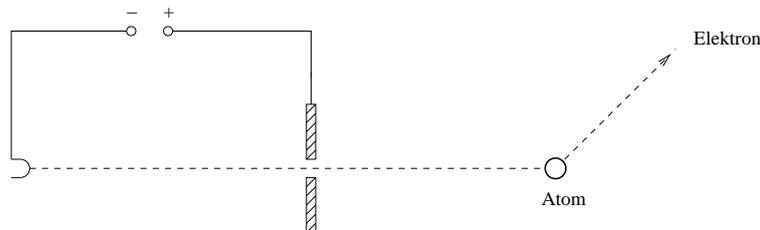
Wir kommen im nächsten Kapitel auf die Deutung der Spektren im Rahmen der „älteren Quantentheorie“ (Bohr, Sommerfeld) zurück. Im Vorgriff darauf ist es nach Einsteins Lichtquantenhypothese naheliegend, das Spektrum durch Emission einzelner Photonen der Energie  $h\nu$  zu interpretieren. Dann ist es natürlich,

$$h\nu = \underbrace{hcR}_{=:E_R} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = -\frac{E_R}{m^2} + \frac{E_R}{n^2} \quad (2.34)$$

so zu deuten, dass das Wasserstoffatom bei der Emission einen Übergang zwischen zwei Zuständen mit den Energien  $-E_R/n^2$  und  $-E_R/m^2$  ausführt ( $E_R = 13,6 \text{ eV}$  heißt Rydberg-Energie). Das führt zu dem Schluss, dass das Wasserstoffatom nur *diskrete* Energiewerte  $-E_R/n^2$ ,  $n = 1, 2, \dots$  haben kann.

## Der Franck-Hertz-Versuch

Die Vorstellung diskreter Energiezustände der Atome wurde 1914 durch Franck und Hertz bestätigt. Sie untersuchten die Streuung von monoenergetischen Elektronen an Atomen.



Die Messung der (kinetischen) Energie der Elektronen nach der Streuung ergab, dass die Energiedifferenz

$$\Delta E = E_{\text{vorher}} - E_{\text{nachher}} \quad (2.35)$$

nur diskrete Werte  $0 < \Delta E_1 < \Delta E_2 < \dots$  annehmen konnte. War insbesondere  $E_{\text{vorher}} < \Delta E_1$ , so betrug die Energiedifferenz  $\Delta E = 0$ , da schon die kleinste nicht verschwindende Energieänderung  $\Delta E = \Delta E_1$  wegen  $E_{\text{nachher}} = E_{\text{vorher}} - \Delta E_1 < 0$  nicht möglich war. Es trat dann also nur elastische Streuung auf.

Die diskreten Energien  $\Delta E_1, \dots$  nimmt offenbar das Atom auf. Es liegt nahe, sie im Widerspruch zum Rutherford'schen Atommodell als Differenzen zwischen diskreten atomaren Energiezuständen zu deuten. Für das Wasserstoffatom ist z. B.

$$\Delta E_1 = -\frac{E_R}{2^2} + \frac{E_R}{1^2} = \frac{3}{4}E_R, \quad \Delta E_2 = -\frac{E_R}{3^2} + \frac{E_R}{1^2} = \frac{8}{9}E_R \quad \text{usw.} \quad (2.36)$$

## 2.8 Der Stern-Gerlach-Versuch

Dauermagneten sind seit der Antike bekannt. Experimente von Oersted zeigten 1819, dass elektrische Ströme Magnetfelder hervorrufen. Es lag daher nahe, das Magnetfeld von Dauermagneten durch elektrische Ströme in ihrem Inneren zu erklären. Das Rutherford'sche Atommodell lieferte eine offensichtliche Erklärung für

Ströme im Inneren der einzelnen Atome durch die Bahnbewegung geladener Elektronen. Stern und Gerlach wollten 1921/22 das magnetische Dipolmoment von einzelnen Atomen untersuchen und schickten dazu einen Strahl von Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld. Die Energie eines magnetischen Dipolmoments  $\vec{\mu}$  in einem  $\vec{B}$ -Feld ist

$$E_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (2.37)$$

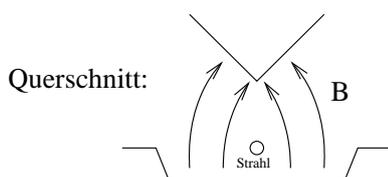
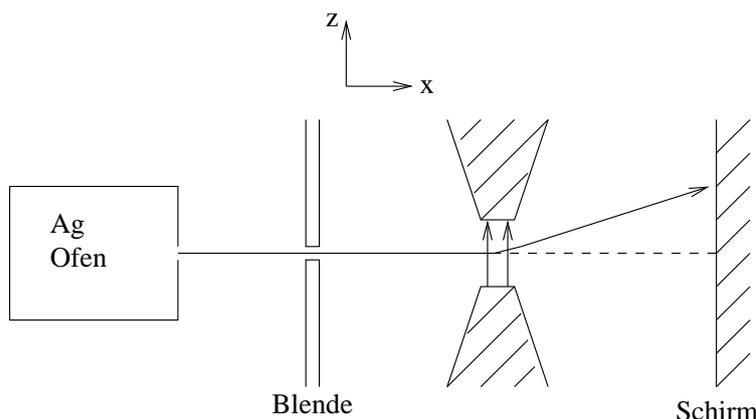
Wir legen die  $z$ -Achse entlang  $\vec{B}$ , dann ist

$$E_{\text{Zeeman}} = -\vec{\mu} \cdot \hat{e}_z B = -\mu_z B \quad (2.38)$$

(wir bezeichnen Einheitsvektoren durch ein Dach über dem Symbol). Aufgrund dieser potentiellen Energie wirkt auf den Dipol eine Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} E_{\text{Zeeman}} = \mu_z \vec{\nabla} B. \quad (2.39)$$

Diese Kraft ist offensichtlich nur in einem inhomogenen Feld von Null verschieden.



Wir berechnen die Ablenkung der Atome unter der Annahme, dass sie sich nur sehr kurz im Bereich des  $\vec{B}$ -Feldes aufhalten. Dann erfahren sie einen Kraftstoß

$$\Delta \vec{p} = \vec{F} \Delta t \quad \text{mit} \quad \Delta t = \frac{l}{v}. \quad (2.40)$$

Die Geschwindigkeitskomponente in  $z$ -Richtung ist vor dem  $\vec{B}$ -Feld-Bereich Null und dahinter

$$v_z = \frac{p_z}{m} = \frac{F_z}{m} \Delta t = \frac{\mu_z \partial B / \partial z}{m} \frac{l}{v}. \quad (2.41)$$

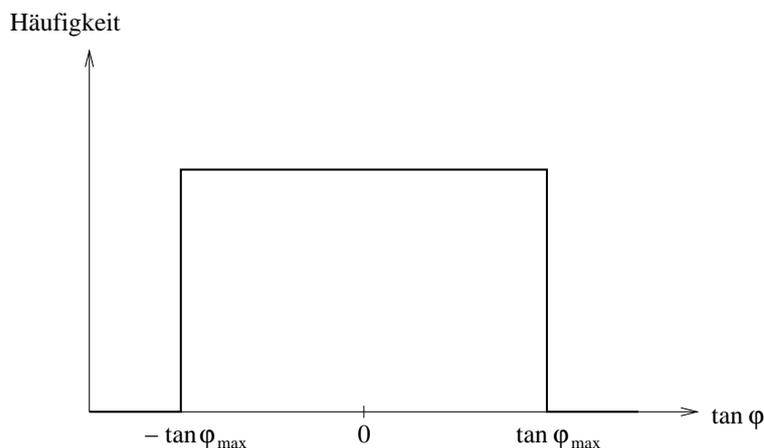
Der Ablenkungswinkel  $\varphi$  erfüllt

$$\tan \varphi = \frac{v_z}{v} = \frac{l}{mv^2} \frac{\partial B}{\partial z} \mu_z. \quad (2.42)$$

Wir nehmen an, dass die Silberatome ein Dipolmoment vom Betrag  $\mu > 0$  haben. Beim Eintritt in das  $\vec{B}$ -Feld sollte die Richtung des Dipolmoments der Atome beliebig verteilt sein, daher sollte die  $z$ -Komponente  $\mu_z$  zwischen  $-\mu$  und  $\mu$  eine kontinuierliche Verteilung zeigen. Entsprechend sollte man auf dem Schirm eine breite Verteilung zwischen den Winkeln  $-\varphi_{\text{max}}$  und  $\varphi_{\text{max}}$  mit

$$\tan \varphi_{\text{max}} = \frac{l}{mv^2} \frac{\partial B}{\partial z} \mu \quad (2.43)$$

erwarten.

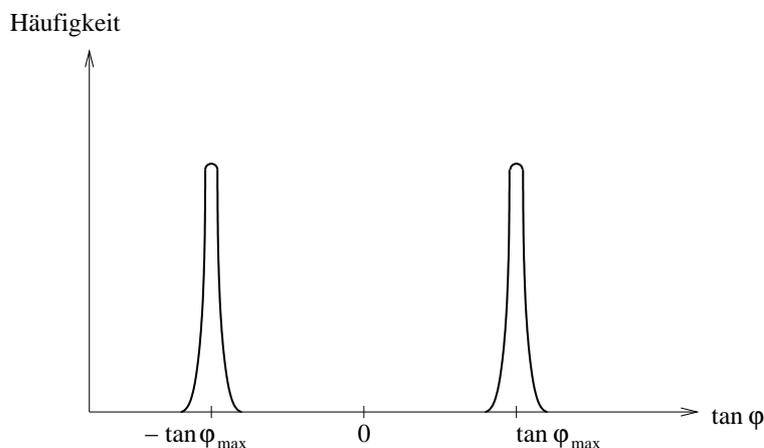


$\tan \varphi$  sollte tatsächlich sogar *gleichverteilt* sein, denn  $\tan \varphi \sim \mu_z = \vec{\mu} \cdot \hat{e} = \mu \cos \theta$  und die Verteilungsfunktion von  $u = \cos \theta$  ist, in Kugelkoordinaten,

$$\begin{aligned}
 P(u) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \delta(u - \cos \theta) \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \delta(u - \cos \theta) \\
 &\stackrel{\eta = \cos \theta}{=} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\eta \delta(u - \eta) = \frac{1}{2} = \text{const}
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

für  $u \in [-1, 1]$ .

Das beobachtet man aber nicht. Stattdessen findet man zwei ziemlich schmale Maxima in der Häufigkeit, die die gleiche Höhe haben.



(Die Verbreiterung beruht auf der endlichen Auflösung des Experiments und ist nicht fundamentaler Natur.) Die zwei beobachteten Ablenkungswinkel entsprechen in guter Näherung

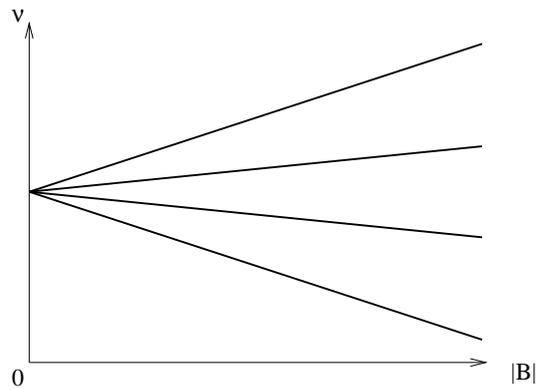
$$\mu_z = \pm \mu_B := \pm \frac{e\hbar}{2m}. \tag{2.45}$$

Die  $z$ -Komponente des Dipolmoments kann offenbar nur zwei diskrete Werte  $\pm \mu_B$  ( $\mu_B$  ist das Bohr-Magneton) annehmen. Das ist klassisch nicht verständlich.

Für  $\text{Ag}^+$ -Ionen beobachtet man übrigens keine Aufspaltung. Sie haben also kein magnetisches Dipolmoment. Man kann das beobachtete Moment demnach dem im neutralen Atom aber nicht im Ion vorhandenen (Leucht-) Elektron in der äußeren Schale zuschreiben.

## 2.9 Der Zeeman-Effekt

Die Spektren von Atomen, siehe Abschnitt 2.7, zeigen in einem angelegten Magnetfeld  $\vec{B}$  eine zu  $|\vec{B}|$  proportionale Aufspaltung in eine ganze Zahl von Linien. Dies beobachtete Zeeman 1896.



Der lineare Zusammenhang deutet auf die Energie  $E_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  eines magnetischen Dipolmoments im  $\vec{B}$ -Feld hin. Im Photonenbild ist es naheliegend, die Verschiebung der Frequenz im Feld als

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_z}{h} = -\frac{\Delta\mu_z B}{h} \quad (2.46)$$

(mit  $\vec{B} = B\hat{e}_z$ ) zu deuten. Die Diskretheit der Linien zeigt, dass sich die  $z$ -Komponente des Dipolmoments nur um diskrete Werte ändern kann, im Einklang mit dem (späteren) Stern-Gerlach-Experiment. Wir werden dies später aus den quantenmechanischen Eigenschaften des Drehimpulses erklären.

# Kapitel 3

## Die ältere Quantentheorie nach Bohr und Sommerfeld

Die ältere Quantentheorie wurde von Bohr und anderen ab 1913 entwickelt, um die offenbar diskreten Energiewerte von Atomen zu beschreiben und so die Berechnung der Spektren zu ermöglichen. Sie beruht auf der Annahme, dass die klassische Physik die Dynamik von Teilchensystemen „im Prinzip“ beschreibt, dass aber nur bestimmte Teilchenbahnen tatsächlich realisiert sind. Welche das sind, ergibt sich aus *ad hoc* eingeführten *Quantisierungsregeln*. Zu ihrem Verständnis ist vielleicht eine kurze Wiederholung der klassischen Mechanik angebracht, siehe den Anhang zu diesem Kapitel.

### 3.1 Die Bohrschen Postulate

Wie erwähnt, schlug Bohr vor, dass nur bestimmte der klassisch möglichen Bahnen wirklich vorkommen. Diese Annahme widerspricht offensichtlich der klassischen Physik, die eine kontinuierliche Energieabnahme durch Abstrahlung elektromagnetischer Wellen voraussagt. Diese Abstrahlung musste durch einen (von Bohr nicht erklärten) Mechanismus verhindert werden. Andererseits wurde ja eine Abstrahlung beobachtet, aber nur bei diskreten Frequenzen. Bohr formulierte seine Annahmen in der Form von zwei Postulaten:

1. Periodische Bewegungen können nur mit bestimmten diskreten Energien  $E_1, E_2, \dots$  erfolgen. Sie sind strahlungslos.
2. Übergänge zwischen erlaubten periodischen Bahnen der Energien  $E_n$  und  $E_m$  erfolgen unter Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit einer Frequenz der Form

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}. \quad (3.1)$$

Es folgt hieraus zwar nicht streng, ist aber im Allgemeinen richtig, dass ein System mit periodischen Bahnen, z. B. ein Atom, einen *Grundzustand* niedrigster Energie hat. Ist ein Atom im Grundzustand, so kann es keine Energie mehr abstrahlen und bleibt daher in diesem Zustand, bis es durch eine äußere Störung angeregt wird.

### 3.2 Die Quantisierungsregel von Bohr und Sommerfeld

Die Bohrschen Postulate sagen noch nicht aus, welche der klassisch erlaubten periodischen Bahnen wirklich vorkommen. Wir diskutieren dies, wie Bohr, zunächst für das Wasserstoffatom.

#### Das Wasserstoffatom

In der klassischen Mechanik handelt es sich dabei wie erwähnt um ein Kepler-Problem. Für alle negativen Energien  $E < 0$  findet man elliptische (speziell Kreis-) Bahnen mit der Umlauffrequenz

$$\nu_{\text{Bahn}} = \frac{1}{T_{\text{Bahn}}} = \frac{1}{\pi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2|E|^3}{m}} \quad (3.2)$$

und der großen Halbachse

$$a = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|E|}. \quad (3.3)$$

Wie in Kapitel 1 diskutiert, gilt die klassische Physik auf makroskopischen Längenskalen sehr gut. Also erwarten wir, dass die Quantentheorie im Grenzfall großer Längenskalen, also hier großer  $a$ , mit der klassischen Physik übereinstimmt. Das ist die Anwendung des wichtigen *Korrespondenzprinzips* auf das Wasserstoffatom. Wir kommen darauf zurück. Große  $a$  entsprechen großen Umlaufzeiten  $T_{\text{Bahn}}$ , kleinen Energien  $|E|$  und kleinen Frequenzen  $\nu_{\text{Bahn}}$ .

Klassisch betrachtet, sollte das Atom elektromagnetische Wellen mit der Frequenz  $\nu_{\text{Bahn}}$  und höheren Harmonischen  $2\nu_{\text{Bahn}}, 3\nu_{\text{Bahn}}, \dots$  abstrahlen. (Höhere Harmonische treten auf, weil das Elektron auf einer Ellipsenbahn keinen idealen schwingenden Dipol darstellt.) Quantentheoretisch betrachtet, sagen die Bohrschen Postulate aus, dass das Atom Wellen mit Frequenzen der Form  $(E_n - E_m)/h$  abstrahlt. Im Sinne des Korrespondenzprinzips fordern wir nun, dass für kleine Energie  $|E| = |E_n|$  die kleinste klassisch mögliche Frequenz  $\nu_{\text{Bahn}}$  (die Grundfrequenz) gleich der kleinsten quantenmechanisch möglichen Frequenz ist,

$$\nu_{\text{Bahn}} = \nu = \frac{E_n - E_{n-1}}{h}. \quad (3.4)$$

Da  $E_n$  mit  $n$  anwächst – so zählen wir die erlaubten Energien – und  $E_n$  negativ ist, entsprechen kleine  $|E_n|$  großen Quantenzahlen  $n$ . Ist  $E_n - E_{n-1} \ll |E_n|$ , was wir nachträglich überprüfen sollten, so können wir schreiben

$$\nu_{\text{Bahn}} = \frac{1}{h} \frac{dE_n}{dn}. \quad (3.5)$$

Diese Beziehung gilt gemäß des Korrespondenzprinzips für große  $n$ . Bohr forderte nun, dass sie für *alle*  $n$  gelten möge. Die Gleichung

$$\frac{1}{h} \frac{dE_n}{dn} = \nu_{\text{Bahn}}(E_n) \quad (3.6)$$

ist dann eine Differentialgleichung für  $E_n$  als Funktion von  $n$ . Trennung der Variablen ergibt

$$\frac{dE_n}{\nu_{\text{Bahn}}(E_n)} = h dn \quad (3.7)$$

und

$$\int_{-\infty}^E \frac{dE_n}{\nu_{\text{Bahn}}(E_n)} = (n + n_c)h, \quad (3.8)$$

wobei  $n_c$  eine Konstante ist. Für das Wasserstoffatom erhalten wir

$$(n + n_c)h = \int_{-\infty}^E \frac{dE_n}{\frac{1}{\pi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2|E|^3}{m}}} = \frac{e^2}{4\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{-\infty}^E \frac{dE_n}{(-E_n)^{3/2}}. \quad (3.9)$$

Für  $E < 0$  können wir das Integral auswerten,

$$\begin{aligned} (n + n_c)h &= \frac{e^2}{4\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{-E_n}} \Big|_{-\infty}^E \\ &= \frac{e^2}{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{-E}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dies ergibt

$$E_n \equiv E = -\frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{(n + n_c)^2}. \quad (3.11)$$

Die Konstante  $n_c$  bekommt man nicht aus dem Korrespondenzprinzip. Vergleich mit dem beobachteten optischen Spektrum ergibt jedoch  $n_c = 0$ , wenn  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Dann ist

$$E_n = -\frac{E_R}{n^2} \quad (3.12)$$

mit

$$E_R = \frac{e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2\pi^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{h^2} = 13,6 \text{ eV}. \quad (3.13)$$

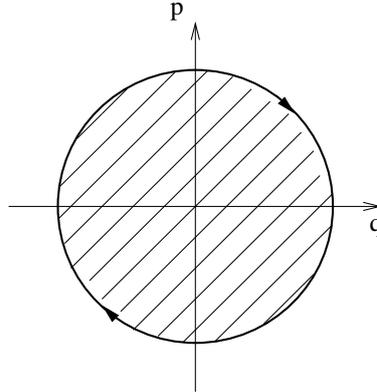
Die Differenzen dieser quantisierten Energien ergeben genau die Frequenzen der beobachteten Spektrallinien über  $\nu = (E_n - E_m)/h$ . Das war ein großer Erfolg des Bohrschen Atommodells.

## Ein Freiheitsgrad

Auf periodische Systeme mit nur einem Freiheitsgrad lässt sich Bohrs Idee sofort übertragen und anschließend in einer besonders eleganten Form schreiben. Für einen Freiheitsgrad ist der Phasenraum zweidimensional und wird durch  $q, p$  parametrisiert. Man kann zeigen, dass gilt

$$\int_{E_{\min}}^E \frac{dE'}{\nu_{\text{Bahn}}(E')} = \oint_{H(q,p)=E} p dq. \quad (3.14)$$

Dabei ist  $E_{\min}$  die minimale klassisch mögliche Energie und das Integral auf der rechten Seite ist über eine Periode der Bahn mit der konstanten Energie  $H(q, p) = E$  zu führen. Dieses Integral heißt Wirkungsintegral. Es hat die einfache geometrische Interpretation der im Phasenraum von der Bahn eingeschlossenen Fläche.



Die Quantisierungsregel lautet dann

$$\oint_{H=E} p dq = nh, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.15)$$

Die von der Phasenraumbahn eingeschlossene Fläche, die auch für generalisierte Koordinaten *immer* die Dimension einer Wirkung (Energie  $\times$  Zeit) hat, muss nach Bohr also ein ganzzahliges Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantums betragen.

Beispiel: Harmonischer Oszillator. Die Hamilton-Funktion lautet

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 q^2. \quad (3.16)$$

Für  $H = E = \text{const}$  ist das eine Ellipsengleichung mit den Halbachsen

$$q_{\max} = \sqrt{\frac{2E}{m\omega_0^2}}, \quad p_{\max} = \sqrt{2mE}. \quad (3.17)$$

Damit ist die Fläche der Ellipse

$$\oint_{H=E} p dq = \pi q_{\max} p_{\max} = \frac{2\pi E}{\omega_0} \stackrel{!}{=} nh. \quad (3.18)$$

Es folgt

$$E_n = n \hbar \omega_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.19)$$

Die Abstände der Energieniveaus kommen hier korrekt heraus, aber die Grundzustandsenergie ist um einen Faktor 2 zu groß. Die Ursache ist die Vernachlässigung der Konstanten  $n_c$ , die die Bohrsche Quantentheorie nicht festlegen kann.

## Mehrere Freiheitsgrade

Hat man mehrere Freiheitsgrade, so muss man zur Übertragung der Bohrschen Regel zunächst die Koordinaten und Impulse so transformieren, dass jeder generalisierte Impuls  $p_i$  nur von der dazu konjugierten Koordinate  $q_i$  abhängt. Ist die Bewegung dann für *jede* der Koordinaten  $q_i$  periodisch mit Frequenzen  $\nu_i$ , die nicht gleich sein müssen, so fordert man mit Wilson und Sommerfeld

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (3.20)$$

Beispiel: Wasserstoffatom. Da die Kepler-Bahnen eben sind, handelt es sich um ein zweidimensionales Problem. Geeignete generalisierte Koordinaten und konjugierte Impulse sind die Polarkoordinaten  $r, \varphi$  und  $p_r$  sowie  $p_\varphi = L$ . Es ist

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \right)}_T - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}}_V. \quad (3.21)$$

Aufgrund der Energieerhaltung hängt, für gegebene Energie  $H = E = \text{const}$  und gegebenen Drehimpuls  $L$ ,  $p_r$  bis auf das Vorzeichen nur von  $r$ , aber nicht von  $\varphi$  ab:

$$\frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = E. \quad (3.22)$$

Andererseits hängt  $p_\varphi$  weder von  $r$  noch von  $\varphi$  ab, da  $L = p_\varphi$  erhalten ist:

$$p_\varphi = L = \text{const}. \quad (3.23)$$

Die zweite Beziehung führt auf die Quantisierung

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi L \stackrel{!}{=} n_\varphi h \quad (3.24)$$

$$\Rightarrow L = n_\varphi \hbar, \quad n_\varphi = 1, 2, 3, \dots \quad (3.25)$$

Die erste ist etwas komplizierter und führt nach einiger Rechnung auf

$$\oint p_r dr = 2\pi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{-\frac{m}{2E}} - 2\pi L \stackrel{!}{=} n_r h, \quad n_r = 1, 2, \dots \quad (3.26)$$

Definieren wir die „Drehimpulsquantenzahl“  $l := n_\varphi = 1, 2, \dots$  und die „Hauptquantenzahl“  $n := n_\varphi + n_r = 2, 3, \dots$ , so erhalten wir

$$L = \hbar l \quad \text{und} \quad E = -\frac{E_R}{n^2}. \quad (3.27)$$

Das stimmt insoweit mit dem Ergebnis der modernen Quantenmechanik überein, wie wir sehen werden, aber die Quantenzahlen durchlaufen in Wirklichkeit die Werte  $n = 1, 2, 3, \dots$  und  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ . Wieder kann die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsregel die erlaubten Quantenzahlen nicht bestimmen und macht ad-hoc-Annahmen notwendig.

### 3.3 Schwierigkeiten der älteren Quantentheorie

Die Bohrsche Quantentheorie erlaubt, unter Hinzunahme einiger ad-hoc-Annahmen, eine quantitative Beschreibung der Spektren des Wasserstoffatoms und einer ganzen Reihe weiterer Systeme. Jedoch liefert sie keine befriedigende fundamentale Beschreibung und hat mehrere deutliche Mängel:

- Notwendigkeit von ad-hoc-Annahmen (Unvollständigkeit der Theorie),
- sie macht keine Aussagen über klassisch *ungebundene* Bewegungen, z. B. Streuprozesse,
- sie macht keine Aussagen über klassisch gebundene, aber *aperiodische* Bewegungen (Beispiel: Teilchen in einem kugelförmigen Hohlraum mit harten Wänden),
- Inkonsistenz in der Deutung, z. B. müsste beim Wasserstoffatom aufgrund der Kugelsymmetrie *jede* Drehimpulskomponente  $L/\hbar = 0, 1, 2, \dots$  erfüllen, also

$$\frac{\vec{L} \cdot \hat{n}}{\hbar} = 0, 1, 2, \dots \quad (3.28)$$

für alle Einheitsvektoren  $\hat{n}$ . Da ist nur im trivialen Fall  $\vec{L} = 0$  möglich.

## Anhang: Klassische Lagrange- und Hamilton-Mechanik

Wir beschränken uns auf Systeme mit nur holonomen Nebenbedingungen, für die zumindest ein verallgemeinertes Potential existiert (siehe Mechanik-Skript), um irrelevante Komplikationen zu vermeiden. Ein System von Teilchen wird dann durch eine *Lagrange-Funktion*

$$L = L(q_1, q_2, \dots; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots; t) \quad (3.29)$$

beschrieben, wobei  $q_1, q_2, \dots$  generalisierte Koordinaten und  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots$  die zugehörigen Geschwindigkeiten sind.

Die  $q_i$  und  $\dot{q}_i$  gehorchen den Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (3.30)$$

für alle  $i$ . Das sind die *Lagrange-Gleichungen* (2. Art). Ein Vorteil des Formalismus liegt darin, dass man fast beliebige generalisierte Koordinaten wählen kann, solange sie nur unabhängig sind und das System eindeutig beschreiben.

Es ist jedoch oft nützlich, zur äquivalenten Hamiltonschen Formulierung der Mechanik überzugehen. Dazu definiert man die generalisierten Impulse

$$p_i := \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.31)$$

und mit diesen die *Hamilton-Funktion*

$$H = H(q_1, q_2, \dots; p_1, p_2, \dots; t) := \sum_i \dot{q}_i p_i - L. \quad (3.32)$$

Wichtig ist, dass  $H$  als Funktion der  $q_i$  und  $p_i$  ausgedrückt werden muss, die Geschwindigkeiten  $\dot{q}_i$  müssen mit Hilfe von Gl. (3.31) eliminiert werden. Man zeigt, dass dann die Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{und} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.33)$$

(für alle  $i$ ) lauten. Dies sind die *Hamiltonschen Gleichungen*. Die Stärke des Formalismus liegt darin, dass sich die Form dieser Gleichungen unter einer sehr großen Gruppe von Transformationen der  $q_i$  und  $p_i$ , den *kanonischen Transformationen*, nicht ändert.

# Kapitel 4

## Materiewellen

Louis de Broglie war 1923 klar, dass das Licht sowohl Wellen-Charakter (Beugung) als auch Teilchencharakter (Photoeffekt) hat. Er schlug nun vor, dass die Konstituenten der Materie ebenfalls einen solchen Welle-Teilchen-Dualismus aufweisen. Diese kühne Vermutung wurde erst ab 1927 durch Beugungsexperimente mit Elektronenstrahlen bestätigt. Sie gestattete jedoch eine sehr elegante Deutung der Quantisierung der Energie gebundener Zustände z. B. beim Wasserstoffatom: Für Lichtwellen zeigt die klassische Elektrodynamik, dass in einem Hohlraum nur bestimmte, diskrete Eigenmoden existieren können, die nämlich die Randbedingungen an der Oberfläche erfüllen. Das ist eine ganz allgemeine Eigenschaft von Wellen, wie z. B. die diskreten Moden einer schwingenden Saite zeigen. Nun ist das Elektron im Wasserstoffatom ebenfalls eingesperrt, nämlich durch die Coulomb-Kraft. Hat das Elektron Wellennatur, können wir die diskreten Energiezustände durch Eigenmoden der Elektronenwelle in diesem "Hohlraum" verstehen. Wir werden später sehen, wie das quantitativ geschieht.

### 4.1 Freie Teilchen

Wenn wir die Analogie mit dem Licht weiter treiben, sollten Teilchen in Abwesenheit von Kräften durch *ebene Wellen* beschrieben werden. Diese haben die Form  $e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega(\vec{k})t)}$  (bzw. des Realteils davon), wobei die Frequenz gemäß einer – noch unbekannt – Dispersionsrelation  $\omega(\vec{k})$  vom Wellenvektor abhängt.

Jetzt wenden wir das Korrespondenzprinzip an: Um im Wellenbild zum klassischen Grenzfall lokalisierter Teilchen zu kommen, bilden wir ein im Ortsraum schmales *Wellenpaket*

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3k f(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}. \quad (4.1)$$

In einer Dimension:

$$\psi(x, t) = \int dk f(k) e^{i(kx-\omega t)}. \quad (4.2)$$

Das ist im Wesentlichen die Fourier-Transformation der (komplexen) Funktion  $f(\vec{k})$  bzw.  $f(k)$ . Bekanntlich bewegt sich der Schwerpunkt des Wellenpakets,  $\vec{r}$  bzw.  $\bar{x}$ , mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$\vec{v}_g = \vec{\nabla}_{\vec{k}}\omega \equiv \frac{\partial\omega}{\partial\vec{k}} \quad (4.3)$$

vorwärts. Das Korrespondenzprinzip verlangt, dass die Geschwindigkeit  $\vec{v}_g$  des Wellenpaketes gleich der klassischen Geschwindigkeit  $\vec{v}$  des Teilchens sein soll. Also fordern wir

$$\frac{\partial\omega}{\partial\vec{k}} = \vec{v}_g \stackrel{!}{=} \vec{v} = \frac{\partial E}{\partial\vec{p}}, \quad (4.4)$$

die letzte Gleichheit ist eine der Hamiltonschen Gleichungen der klassischen Mechanik.

Der Photoeffekt zeigt, dass für Photonen  $E = \hbar\omega$  gilt. de Broglie stellte nun die Vermutung auf, dass die von ihm vorgeschlagenen Materiewellen dieselbe Relation erfüllen. Dies lag nahe, da im Wasserstoffatom einerseits und in der Schwarzkörperstrahlung und im Photoeffekt andererseits offenbar *dieselbe* Planck-Konstante  $h$  auftrat. Dann folgt aus Gl. (4.4) sofort

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (4.5)$$

für Materiewellen, wie auch für Licht. Für Materiewellen ohne äußeres Potential folgt die Dispersionsrelation

$$\hbar\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.6)$$

Schrödinger stellte sich nun die Frage, welche Gleichung die Materiewellen beschreibt. Er forderte, dass die vorgenannte Dispersionsrelation nicht nur im klassischen Grenzfall, sondern *immer* gilt – eine sehr starke Forderung. Dann gilt sie insbesondere auch für ebene Wellen, die also die Form

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 \exp\left(i\left[\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right]\right) = \psi_0 \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left[\hbar\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}t\right]\right) \quad (4.7)$$

mit  $\psi_0 = \text{const}$  haben sollten. Wir beachten, dass gilt

$$\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{\hbar}\hbar\vec{k}\psi(\vec{r}, t), \quad (4.8)$$

$$\nabla^2\psi(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\cancel{\hbar^2}}\cancel{\hbar^2}k^2\psi(\vec{r}, t), \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(\vec{r}, t). \quad (4.10)$$

Die einfachste, nicht triviale Differentialgleichung, die von  $\psi(\vec{r}, t)$  gelöst wird, lautet

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t), \quad (4.11)$$

denn Einsetzen ergibt

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(\vec{r}, t). \quad (4.12)$$

Gleichung (4.11) ist die *Schrödinger-Gleichung* für ein freies Teilchen, also ein Teilchen ohne äußeres Potential. Ihre Form ist weitgehend, aber nicht vollständig, durch das Korrespondenzprinzip bestimmt. Es gibt andere Gleichungen, die dieselben Lösungen  $\psi(\vec{r}, t)$  haben, z. B.

$$-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial t^2}\psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar^4}{4m^2}\nabla^4\psi(\vec{r}, t). \quad (4.13)$$

Dass (4.11) die richtige Gleichung ist, ist ein zusätzliches Postulat, das durch Experimente bestätigt wird.

Es ist zu beachten, dass Gleichung (4.11) nicht zur Wellengleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\varphi(\vec{r}, t) = \nabla^2\varphi(\vec{r}, t) \quad (4.14)$$

äquivalent ist. Letztere führt auf die Dispersionsrelation  $\omega(\vec{k}) = ck$ , die für Licht gilt, aber nicht für Materiewellen.

## 4.2 Langsam veränderliches und allgemeines Potential

Wir untersuchen nun, wie sich die Gleichung für Materiewellen ändern sollte, wenn ein langsam veränderliches Potential  $V(\vec{r})$  vorliegt. Damit meinen wir, dass sich  $V(\vec{r})$  über eine Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k$  nur schwach ändert. Für Lichtwellen besteht die analoge Situationen darin, dass sich die Dispersionsrelation

$$\omega(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{ck}{n(\vec{r})} \quad (4.15)$$

langsam im Raum ändert. In diesem Grenzfall ist die Geschwindigkeit eines Wellenpakets weiterhin durch  $\vec{v}_g = \partial\omega/\partial\vec{k}$  gegeben. Per Analogie sollte für Materiewellen gelten

$$\hbar\omega(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (4.16)$$

Die Verallgemeinerung der freien Schrödinger-Gleichung, die auf diese Dispersionsrelation führt, ist

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t). \quad (4.17)$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im äußeren Potential.

Wir haben die Schrödinger-Gleichung so konstruiert, dass sich die durch sie beschriebenen Wellenpakete im semiklassischen Grenzfall (langsam veränderliches Potential) wie klassische Teilchen verhalten. Schrödinger hat nun *postuliert*, dass die Gleichung allgemein gilt, also insbesondere für beliebige Potentiale. Er schloss damit zusätzliche Terme aus, die für schnell veränderliche Potentiale auftreten können, wie z. B. ein Term proportional zu  $(\nabla^2 V)\psi$ . Das Postulat der Schrödinger-Gleichung muss sich durch den Vergleich mit Experimenten bewähren.

# Kapitel 5

## Grundlagen der Wellenmechanik

In Kapitel 4 haben wir gesehen, dass die Schrödinger-Gleichung die einfachste Wellengleichung ist, die unter gewissen plausiblen Annahmen mit dem Korrespondenzprinzip vereinbar ist. In diesem Kapitel wollen wir die Quantentheorie nach Schrödinger, d. h. die Wellenmechanik, sorgfältiger formulieren.

### 5.1 Operatoren

Die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (5.1)$$

enthält Terme, die durch Ableitungen der *Wellenfunktion*  $\psi(\vec{r}, t)$  und durch Multiplikation mit anderen Funktionen entstehen. Diese können wir durch Einführung des Begriffs des *Operators* vereinheitlichen. Ein Operator  $A$  ist eine Abbildung von einem gewissen Raum  $R$ , hier einem *Funktionsraum*, in *denselben* Raum  $R$ :

$$A: \begin{array}{l} R \mapsto R \\ \psi \rightarrow A\psi. \end{array} \quad (5.2)$$

Beachte, dass man meistens  $A\psi$  und nicht  $A(\psi)$  für das Bild schreibt. In der Quantenmechanik interessieren uns nur *lineare Operatoren*. Diese sind durch die Eigenschaft

$$A(\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1 A\psi_1 + \lambda_2 A\psi_2 \quad (5.3)$$

mit Zahlen  $\lambda_1, \lambda_2$  definiert. Zwei Typen von linearen Operatoren sind besonders wichtig:

1. Differentialoperatoren, z. B.

$$\frac{\partial}{\partial x} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t), \quad (5.4)$$

2. Multiplikationsoperatoren, z. B.

$$\hat{V} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (5.5)$$

Operatoren können auch Vektorcharakter haben; ein Vektoroperator ist ein Vektor, dessen Komponenten Operatoren sind. Die wichtigsten Beispiele sind

1. der Nabla-Operator

$$\vec{\nabla} := \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}; \quad \vec{\nabla} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \begin{pmatrix} \partial\psi/\partial x \\ \partial\psi/\partial y \\ \partial\psi/\partial z \end{pmatrix}, \quad (5.6)$$

2. die Multiplikation mit einem Vektor, z. B.

$$\hat{r} : \psi(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{r} \psi(\vec{r}, t). \quad (5.7)$$

Man zeigt leicht, dass für lineare Operatoren  $A, B$  folgendes gilt:

1.  $cA$  mit einer Zahl  $c$  ist ein linearer Operator,
2.  $A + B$  ist ein linearer Operator,

3.  $AB$  ist ein linearer Operator, wobei das Produkt als Hintereinanderausführung von rechts nach links definiert ist:

$$AB\psi(\vec{r}, t) := A[B\psi(\vec{r}, t)]. \quad (5.8)$$

Es ist wichtig zu beachten, dass dieses Operatorprodukt i.A. *nicht kommutativ* ist. Beispiel:

$$A = \frac{\partial}{\partial x}, \quad B = x, \quad \psi(x) = x^2. \quad (5.9)$$

Dann ist

$$AB\psi = \frac{\partial}{\partial x}(xx^2) = \frac{\partial}{\partial x}x^3 = 3x^2, \quad (5.10)$$

aber

$$BA\psi = x \frac{\partial}{\partial x}x^2 = x \cdot 2x = 2x^2. \quad (5.11)$$

Man definiert den *Kommutator* von  $A$  und  $B$ ,

$$[A, B] := AB - BA. \quad (5.12)$$

Dies ist wieder ein Operator. Er drückt offenbar das Maß der Nichtkommutativität aus. Zum Beispiel gilt für beliebiges  $\psi$ :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial x}, x \right] \psi(x) &= \frac{\partial}{\partial x}x\psi(x) - x \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) \\ &= \psi(x) + x \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) - x \frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = \psi(x). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Da dies für beliebiges  $\psi$  gilt, können wir das Ergebnis als *Operatoridentität*

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x}, x \right] = 1 \quad (5.14)$$

schreiben.

Als nächstes betrachten wir den Impulsoperator. Für ebene Wellen gilt

$$\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t) = i\vec{k}\psi(\vec{r}, t). \quad (5.15)$$

Aus dem Korrespondenzprinzip hatten wir geschlossen, dass  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  gelten soll. Demnach ist für ebene Wellen

$$\vec{p}\psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t). \quad (5.16)$$

Schrödinger hat postuliert, dass man für beliebige Wellen  $\psi$  und auch bei Anwesenheit eines beliebigen Potentials  $V(\vec{r})$  den Teilchenimpuls durch den Differentialoperator

$$\hat{\vec{p}} := \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \quad (5.17)$$

darstellen muss. Dann ist natürlich

$$\hat{p}^2 \equiv \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{p}} = -\hbar^2 \nabla^2 \equiv -\hbar^2 \Delta \quad (5.18)$$

( $\Delta$  ist der Laplace-Operator) und die Schrödinger-Gleichung lässt sich schreiben als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \quad (5.19)$$

$$= \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (5.20)$$

Während wir den Impuls durch einen Differentialoperator darstellen, werden der Ort  $\vec{r}$  und ortsabhängige Funktionen offenbar durch Multiplikationsoperatoren dargestellt. Wir können also hier  $\vec{r}$  oder  $\hat{\vec{r}}$  bzw.  $V(\vec{r})$  oder  $V(\hat{\vec{r}})$ , oder auch  $\hat{V}(\hat{\vec{r}})$ , schreiben. Das gilt aber nur, weil wir die Wellenfunktion  $\psi$  im Ortsraum geschrieben haben, wie wir noch sehen werden.

Der Operator

$$\hat{H} := \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (5.21)$$

stellt offenbar die Energie dar. Er wird *Hamilton-Operator* (oder Hamiltonian) genannt. Damit lautet die Schrödinger-Gleichung sehr kompakt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \quad (5.22)$$

## 5.2 Quantisierungsregeln

Beruhend auf dem Korrespondenzprinzip hat Schrödinger, wie im vorigen Abschnitt gesehen, die *Quantisierungsregeln*

$$\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r}, \quad (5.23)$$

$$\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (5.24)$$

für den Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik aufgestellt. Damit ergibt sich der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  aus der Hamilton-Funktion  $H$ .

Allgemein ist die klassische Hamilton-Funktion eine Funktion von generalisierten Koordinaten und dazugehörigen Impulsen (und eventuell der Zeit),

$$H = H(q_1, \dots; p_1, \dots; t). \quad (5.25)$$

Wir würden also gern die Quantisierungsregeln verallgemeinern zu

$$q_j \xrightarrow{?} \hat{q}_j = q_j, \quad (5.26)$$

$$p_j \xrightarrow{?} \hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (5.27)$$

Aber diese Regeln sind nicht eindeutig. Z. B. erhalten wir nicht denselben Hamilton-Operator, wenn wir diese Regeln für kartesische oder sphärische Koordinaten verwenden. Vergleich mit dem Experiment zeigt, dass man *kartesische* Koordinaten verwenden muss.

Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass  $\hat{\vec{r}}$  und  $\hat{\vec{p}}$  nicht kommutieren (nicht vertauschen): enthält die Hamilton-Funktion z. B. einen Term der Form

$$H_1 = c \vec{r} \cdot \vec{p} = c \vec{p} \cdot \vec{r} \quad (5.28)$$

mit einer Zahl  $c$ , so ist nicht klar, ob wir

$$\hat{H}_1 = c \hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}}, \quad (5.29)$$

$$\hat{H}_1 = c \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{r}} \quad \text{oder} \quad (5.30)$$

$$\hat{H}_1 = c \frac{\hat{\vec{r}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{r}}}{2} \quad (5.31)$$

schreiben sollen. Wir werden sehen, dass die letzte, symmetrisierte Form die richtige ist.

Letztlich handelt es sich aber um Scheinprobleme. Die Quantenmechanik ist eine umfassendere Theorie als die klassische Mechanik. Wir können daher gar nicht erwarten, die Quantenmechanik eindeutig aus der klassischen Mechanik zu gewinnen.

## 5.3 Wahrscheinlichkeitswellen

Wir haben noch nicht diskutiert, was die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  eigentlich bedeutet. Das wollen wir nun tun. Nehmen wir ein Wellenpaket

$$\psi(\vec{r}, 0) = \int d^3k f(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (5.32)$$

als Anfangsbedingung für die Lösung der Schrödinger-Gleichung, so finden wir im Allgemeinen, dass die Breite des Wellenpakets mit wachsender Zeit  $t > 0$  unbeschränkt anwächst. Ausnahmen sind nur sehr spezielle Potentiale wie  $V = 0$  (freies Teilchen) und  $V = kx^2/2$  (harmonischer Oszillator). Das Wellenpaket zerfließt also. Der Teilchencharakter geht mehr und mehr verloren. Das beobachten wir jedoch nicht – Streuexperimente zeigen z. B., dass Elektronen punktförmig sind und bleiben.

Wo liegt das Problem? Die Beugung von Materiewellen gibt einen Hinweis: Beim Doppelspaltversuch beobachtet man Interferenz selbst bei sehr kleinen Intensitäten – ein Teilchen „interferiert mit sich selbst“ – aber auf dem Schirm nachgewiesen werden einzelne Teilchen. Wo das nächste Teilchen auftreffen wird, ist dabei nicht vorhersagbar. Ebensowenig ist beim Stern-Gerlach-Versuch vorhersagbar, ob das nächste Atom nach oben oder nach unten abgelenkt werden wird. Diese Beobachtungen legen eine *statistische Interpretation* der Wellenfunktion nahe: Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  beschreibt dennoch *nicht*, wie die Materie zur Zeit  $t$  im Raum verteilt ist, sondern mit welcher *Wahrscheinlichkeit* das – an sich punktförmige – Teilchen zur Zeit  $t$  am Ort  $\vec{r}$  zu finden ist.

Wir müssen uns überlegen, wie  $\psi(\vec{r}, t)$  im Detail diese Wahrscheinlichkeit beschreibt. Die naheliegende Idee ist, dass  $\psi(\vec{r}, t)$  eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist, dass also  $\psi(\vec{r}, t) d^3r$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, ein Teilchen im Volumenelement  $d^3r$  zu finden. Aber das kann nicht stimmen, denn eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $\varrho(\vec{r}, t)$  muss

1.  $\varrho(\vec{r}, t) \geq 0 \forall \vec{r}, t$  und
2.  $\int d^3r \varrho(\vec{r}, t) = 1$  (die Gesamtwahrscheinlichkeit ist eins)

erfüllen. Wenn wir zu einem Zeitpunkt, z. B.  $t = 0$ , eine Funktion  $\psi(\vec{r}, t = 0)$  mit diesen Eigenschaften wählen, zeigt aber die Schrödinger-Gleichung, dass sie für spätere Zeiten nicht mehr gelten. Also ist unter der Wirkung der Schrödinger-Gleichung weder  $\int d^3r \psi(\vec{r}, t)$  erhalten, noch ist  $\psi(\vec{r}, t)$  positiv semidefinit.

Andererseits führt der Ansatz

$$\varrho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (5.33)$$

nicht zu Problemen. Bedingung 1 ist automatisch erfüllt. Außerdem ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 &= \int d^3r \left[ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] \\ &= \int d^3r \left[ \left( \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right)^* \psi + \psi^* \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \psi \right] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int d^3r \left[ -(\hat{H} \psi)^* \psi + \psi^* \hat{H} \psi \right]. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Hierbei ist für den Fall eines Teilchens

$$\begin{aligned} (\hat{H} \psi)^* &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \right]^* \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (5.35)$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 &= \frac{1}{i\hbar} \int d^3r \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 \psi^*) \psi - \cancel{V(\vec{r}) \psi^* \psi} - \frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \nabla^2 \psi + \cancel{V(\vec{r}) \psi^* \psi} \right] \\ &\stackrel{\text{part. Int.}}{=} (\text{Oberflächenterm} = 0) - \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \left[ (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot (\vec{\nabla} \psi) - (\vec{\nabla} \psi^*) \cdot (\vec{\nabla} \psi) \right] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Die Oberflächenterme verschwinden hier, wenn wir annehmen, dass  $\psi(\vec{r}, t)$  für  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$  hinreichend schnell abfällt. Es folgt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit  $\int d^3r |\psi|^2$  eine Erhaltungsgröße ist. Fordern wir also  $\int d^3r |\psi|^2 = 1$  im Anfangszustand, so gilt diese Normierung für alle Zeiten.

Wir haben oben eine spezielle Form des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  angenommen. Es ist klar, dass Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit gilt, sofern

$$\int d^3r (\hat{H} \psi)^* \psi = \int d^3r \psi^* \hat{H} \psi \quad (5.37)$$

erfüllt ist. Diese Eigenschaft des Operators  $\hat{H}$  nennt man *Hermitizität*.  $\hat{H}$  muss also *hermitisch* sein, um  $|\psi|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren zu können.  $\psi(\vec{r}, t)$  selbst nennt man *Wahrscheinlichkeitsamplitude*.

Als Wellenfunktion für ein Teilchen kommen also solche Funktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  in Frage, die die Normierungsbedingung

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (5.38)$$

erfüllen. Etwas allgemeiner können wir auch nur fordern, dass

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 < \infty \quad (5.39)$$

ist. Dann können wir  $\psi(\vec{r}, t)$  einfach durch Multiplikation mit einer Zahl normieren. Funktionen, die Gleichung (5.39) erfüllen, heißen *quadratintegabel*.

## Lokale Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Wir hatten gefordert, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit  $\int d^3r |\psi|^2$  erhalten ist. Das ist ein globaler Erhaltungssatz. Die durch die Schrödinger-Gleichung beschriebene Dynamik führt jedoch auf eine noch strengere Erhaltung. Es ist

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)|^2 &= \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t) + \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \hat{H}\psi \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* \right) \psi - \frac{1}{i\hbar} \cancel{(V(\vec{r})\psi^*)} \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right) + \frac{1}{i\hbar} \cancel{\psi^* V(\vec{r})} \psi \\
 &= \frac{\hbar}{2mi} [(\nabla^2 \psi^*) \psi - \psi^* \nabla^2 \psi] \\
 &= \frac{\hbar}{2mi} \left[ \vec{\nabla} \cdot ((\vec{\nabla} \psi^*) \psi) - \vec{\nabla} \cdot (\psi^* \vec{\nabla} \psi) \right] \\
 &= -\vec{\nabla} \cdot \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right], \tag{5.40}
 \end{aligned}$$

also

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 + \vec{\nabla} \cdot \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^* \vec{\nabla} \psi - (\vec{\nabla} \psi^*) \psi \right] = 0. \tag{5.41}$$

Da  $\rho = |\psi|^2$  eine *Dichte* ist, liegt es nahe, den zweiten Term als Divergenz einer *Stromdichte*

$$\vec{j}(\vec{r}, t) := \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - (\vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t) \right] \tag{5.42}$$

zu schreiben.  $\vec{j}$  ist die *Wahrscheinlichkeits-Stromdichte*. Damit erhalten wir eine *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \tag{5.43}$$

wie in der Elektrodynamik, aber nun für die Wahrscheinlichkeit anstelle der Ladung. Sie beschreibt die *lokale* Erhaltung der Wahrscheinlichkeit:  $\rho$  kann sich nur dadurch ändern, dass Wahrscheinlichkeit zu- oder abfließt.

## Die freie Welle

Verschwindet das Potential, so lautet die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi. \tag{5.44}$$

Unabhängige Lösungen sind die ebenen Wellen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \alpha e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \tag{5.45}$$

mit

$$\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{5.46}$$

und beliebiger, komplexer Amplitude  $\alpha$ .

Jetzt stoßen wir aber auf das Problem, dass die ebene Welle  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  auf  $\mathbb{R}^3$  nicht quadratintegabel ist. Ein möglicher Ausweg ist, ein beliebig großes, aber endliches Volumen  $V$  anzunehmen. Dann lautet die Normierungsbedingung

$$\int_V d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1. \tag{5.47}$$

Dies führt auf

$$\int_V d^3r |\alpha|^2 \underbrace{|e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}|^2}_1 = 1 \tag{5.48}$$

$$\Rightarrow |\alpha| = \frac{1}{\sqrt{V}}. \tag{5.49}$$

Die allgemeine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung ist die Linearkombination der unabhängigen Lösungen mit beliebigen komplexen Koeffizienten  $f(\vec{k})$ ,

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}. \quad (5.50)$$

Hier tritt eine Summe über  $\vec{k}$  auf und kein Integral, weil wir ein endliches Volumen angenommen haben. In einem endlichen Volumen mit periodischen Randbedingungen sind bekanntlich nur diskrete Werte für den Wellenvektor  $\vec{k}$  möglich.  $\psi(\vec{r}, t)$  kann insbesondere ein Wellenpaket beschreiben, wie wir es oben untersucht hatten.

Wir kommen zurück auf das Problem, dass eine ebene Welle auf  $\mathbb{R}^3$  nicht quadratintegrabel ist. Eine alternative Behandlung ist die folgende: Wir akzeptieren, dass der Mangel an Quadratintegrabilität bedeutet, dass ebene Wellen keine *einzelnen* Teilchen beschreiben können, sondern nur *Teilchenströme*. Dann ist naheliegend, die Forderung der Quadratintegrabilität aufzugeben und nur zu fordern, dass die Dichte  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  auf  $\mathbb{R}^3$  beschränkt sein soll. Für die ebene Welle ist  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \text{const}$  offensichtlich beschränkt. Wir können immer noch  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$  als Wahrscheinlichkeit dafür interpretieren, ein Teilchen in  $d^3r$  zu finden.

### Die Wellenfunktion im Impulsraum

Nicht nur für das freie Teilchen, sondern ganz allgemein können wir die Fourier-Transformierte der Wellenfunktion definieren. Wir drücken diese in der Quantenmechanik üblicherweise als Funktion des Impulses  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  anstelle des Wellenvektors  $\vec{k}$  aus:

$$\bar{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}, t), \quad (5.51)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3p e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \bar{\psi}(\vec{p}, t). \quad (5.52)$$

$\psi$  und  $\bar{\psi}$  enthalten offenbar dieselbe Information.  $\bar{\psi}(\vec{p}, t)$  heißt *Wellenfunktion im Impulsraum*. Die Möglichkeit von äquivalenten Darstellungen im Orts- und Impulsraum ist schon in der klassischen Hamilton-Mechanik angelegt, in der Ort und Impuls praktisch gleichberechtigt auftreten.

Man kann zeigen, dass aus

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad (5.53)$$

folgt, dass gilt

$$\int d^3p |\bar{\psi}(\vec{p}, t)|^2 = 1 \quad (5.54)$$

(Satz von Parseval). Da  $|\bar{\psi}(\vec{p}, t)|^2$  normiert und natürlich auch nicht-negativ ist, liegt es nahe,  $|\bar{\psi}|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum zu interpretieren. Wir werden sehen, dass dies mit der Darstellung des Impulses durch den Operator  $(\hbar/i)\vec{\nabla}$  im Ortsraum konsistent ist.

Wir können auch die Schrödinger-Gleichung in Impulsdarstellung schreiben:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\vec{p}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \right]. \end{aligned} \quad (5.55)$$

Durch zweimalige partielle Integration im kinetischen-Energie-Term erhalten wir

$$\begin{aligned} \dots &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{i\vec{p}}{\hbar} \right)^2 e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}, t) \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3r \left[ \frac{\vec{p}^2}{2m} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}, t) + V(i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \psi(\vec{r}, t) \right]. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Die letzte Identität verstehen wir am besten, wenn wir  $V(\vec{r})$  in eine Taylor-Reihe entwickeln: Jede Potenz von  $i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}$  bringt genau die gleiche Potenz von  $\vec{r}$  aus dem Exponenten herunter. Jetzt können wir die Integration ausführen,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \bar{\psi}(\vec{p}, t) + V(i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}) \bar{\psi}(\vec{p}, t). \quad (5.57)$$

In der Impulsdarstellung ist also der Impulsoperator einfach die Multiplikation mit dem Zahlenvektor  $\vec{p}$ . Der Ortsoperator ist dagegen nun komplizierter:  $\vec{r} = i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}$ . Beachte die Ähnlichkeit mit dem Impulsoperator in Ortsdarstellung,  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ .

## 5.4 Erwartungswerte

Da wir  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte identifiziert haben, können wir sofort die Ausdrücke für die Erwartungswerte (Mittelwerte) von nur ortabhängigen Größen  $A(\vec{r})$  angeben. Dies ist der Mittelwert von Messwerten von  $A$  über viele (ideal) Messungen. Der Erwartungswert lautet

$$\langle A(\vec{r}) \rangle = \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 A(\vec{r}) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (5.58)$$

Für impulsabhängige Größen gehen wir zur Impulsdarstellung über:

$$\langle B(\vec{p}) \rangle = \int d^3p |\bar{\psi}(\vec{p}, t)|^2 B(\vec{p}) = \int d^3p \bar{\psi}^*(\vec{p}, t) B(\vec{p}) \bar{\psi}(\vec{p}, t). \quad (5.59)$$

Wir betrachten zunächst den einfachsten Fall einer impulsabhängigen Funktion, den Impuls selbst,

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \int d^3p \bar{\psi}^*(\vec{p}, t) \vec{p} \bar{\psi}(\vec{p}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3r' d^3p e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \psi^*(\vec{r}, t) \vec{p} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \psi(\vec{r}', t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3r' d^3p e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \psi^*(\vec{r}, t) \left( i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}'} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \right) \psi(\vec{r}', t) \\ \text{part. Int.} &= -\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3r' d^3p e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \psi^*(\vec{r}, t) i\hbar e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi(\vec{r}', t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3r' \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi(\vec{r}', t) \int d^3p e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')/\hbar} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3r' \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \psi(\vec{r}', t) (2\pi\hbar)^3 \delta(\vec{r}-\vec{r}') \\ &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{p} \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (5.60)$$

mit dem oben eingeführten Impulsoperator. Analog zeigt man allgemeiner

$$\langle B(\vec{p}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) B\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right) \psi(\vec{r}, t), \quad (5.61)$$

vgl. Abschnitt 5.3. Also schreiben wir ganz allgemein für beliebige Messgrößen  $C(\vec{r}, \vec{p})$ :

$$\langle C(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) C\left(\vec{r}, \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}\right) \psi(\vec{r}, t). \quad (5.62)$$

(Wir kümmern uns hier nicht weiter um Probleme, die sich aus der Nichtvertauschbarkeit von  $\vec{r}$  und  $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$  ergeben.)

## 5.5 Schwankungen

Ebenso wie Mittelwerte können wir auch höhere Momente der Verteilung von Messwerten ausrechnen, insbesondere deren Schwankungen. Wir werden sehen, dass in der Quantenmechanik solche Schwankungen oder Streuungen von Messwerten aus *prinzipiellen* Gründen auftreten müssen, selbst für ideale Experimente, die keine zusätzlichen Messfehler einführen. Als *mittlere quadratische Schwankung* einer Größe  $C(\vec{r}, \vec{p})$  definieren wir

$$\begin{aligned} \Delta C &:= \sqrt{\langle (C - \langle C \rangle)^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\langle C^2 - 2C\langle C \rangle + \langle C \rangle^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\langle C^2 \rangle - 2\langle C \rangle \langle C \rangle + \langle C \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2}. \end{aligned} \quad (5.63)$$

Beim letzten Ausdruck ist zu beachten, dass  $\langle C^2 \rangle$  nicht dasselbe ist wie  $\langle C \rangle^2$ . Nimmt  $C$  z. B. mit gleichen Wahrscheinlichkeiten die Werte  $\pm 1$  an, so ist  $\langle C^2 \rangle = \langle 1 \rangle = 1$ , aber

$$\langle C \rangle^2 = \left( \frac{1}{2} \times 1 + \frac{1}{2} \times (-1) \right)^2 = 0^2 = 0. \quad (5.64)$$

Beispiel: Gaußsches Wellenpaket. Wir betrachten die Wellenfunktion, in Ortsdarstellung,

$$\psi(x, t = 0) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\sigma}} e^{ip_0 x/\hbar} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4\sigma^2}\right). \quad (5.65)$$

Uns interessiert hier nicht die Zeitentwicklung, daher wählen wir eine feste Zeit,  $t = 0$ . Es ist

$$|\psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.66)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte ist also eine auf eins normierte Gauß-Funktion um den Mittelwert  $x_0$  und mit der Breite  $\sigma$ . Das Quadrat der Schwankung des Ortes ist

$$\begin{aligned} \Delta x^2 = (\Delta x)^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle (x - x_0)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - x_0)^2 \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \\ &\stackrel{u=x-x_0}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} du u^2 \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) = \sigma^2. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Die Wellenfunktion im Impulsraum ist

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{-ipx/\hbar} \psi(x) \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\sigma}{\hbar}} e^{i(p_0-p)x_0/\hbar} \exp\left(-\frac{\sigma^2(p-p_0)^2}{\hbar^2}\right). \end{aligned} \quad (5.68)$$

Die Fourier-Transformierte einer (normierten) Gauß-Funktion ist wieder eine (normierte – hier nicht gezeigt) Gauß-Funktion. Der Mittelwert des Impulses ist offenbar  $p_0$ . Die Schwankung zum Quadrat ist

$$\begin{aligned} \Delta p^2 &= \langle (p - p_0)^2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sigma}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp (p - p_0)^2 \exp\left(-\frac{2\sigma^2(p-p_0)^2}{\hbar^2}\right) \\ &\stackrel{v=p-p_0}{=} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sigma}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dv v^2 \exp\left(-\frac{2\sigma^2 v^2}{\hbar^2}\right) = \frac{\hbar^2}{4\sigma^2}. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Also ist die Fourier-Transformierte  $\bar{\psi}(p)$  umso breiter, je schmaler die ursprüngliche Funktion  $\psi(x)$  ist. Das ist eine allgemeine Eigenschaft der Fourier-Transformation. Konkret erhalten wir hier

$$\Delta x \Delta p = \sigma \frac{\hbar}{2\sigma} = \frac{\hbar}{2}. \quad (5.70)$$

Der spezielle Wert  $\hbar/2$  auf der rechten Seite beruht auf der Wahl einer Gauß-Funktion für  $\psi(x)$ .

## 5.6 Orts-Impuls-Unschärferelation

Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, dass für Gauß-Pakete  $\Delta x \Delta p = \hbar/2$  gilt. Wir wollen dieses Ergebnis jetzt auf beliebige Wellenfunktionen verallgemeinern. Dazu betrachten wir die Hilfsgröße

$$\begin{aligned} I(\lambda) &:= \int_{-\infty}^{\infty} dx |(x - \langle x \rangle)\psi(x) + i\lambda(\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)\psi(x)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| (x - \langle x \rangle)\psi(x) + i\lambda \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \right|^2. \end{aligned} \quad (5.71)$$

Aufgrund des Betragsquadrats im Integranden ist  $I(\lambda) \geq 0 \forall \lambda$ . Wir formen das Integral um:

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (x - \langle x \rangle)^2 \psi(x)$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)(x - \langle x \rangle) i\lambda \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} dx i\lambda \left[ \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi^*(x) \right] (x - \langle x \rangle) \psi(x) \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} dx \lambda \left[ \left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi^*(x) \right] \lambda \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \\
\stackrel{\text{part. Int.}}{=} & \Delta x^2 \\
& + i\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)(x - \langle x \rangle) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \\
& - i\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) (x - \langle x \rangle) \psi(x) \\
& + \lambda^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right)^2 \psi(x) \\
= & \Delta x^2 \\
& + i\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)(x - \langle x \rangle) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \\
& - i\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \psi(x) \\
& - i\lambda \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x)(x - \langle x \rangle) \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle \hat{p} \rangle \right) \psi(x) \\
& + \lambda^2 \Delta p^2 \\
= & \Delta x^2 - \hbar\lambda + \Delta p^2 \lambda^2. \tag{5.72}
\end{aligned}$$

Also ist

$$\Delta x^2 \geq -\Delta p^2 \lambda^2 + \hbar\lambda \quad \forall \lambda. \tag{5.73}$$

Da dies für alle  $\lambda$  gilt, gilt es auch für das  $\lambda$ , welches die rechte Seite maximiert. Diesen Wert von  $\lambda$  erhalten wir aus

$$\frac{d}{d\lambda} (-\Delta p^2 \lambda^2 + \hbar\lambda) = -2\Delta p^2 \lambda + \hbar = 0 \tag{5.74}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{\hbar}{2\Delta p^2}. \tag{5.75}$$

Damit ist

$$\Delta x^2 \geq -\Delta p^2 \frac{\hbar^2}{4\Delta p^4} + \frac{\hbar^2}{2\Delta p^2} = \frac{\hbar^2}{4\Delta p^2} \tag{5.76}$$

und

$$\Delta x^2 \Delta p^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \tag{5.77}$$

und schließlich

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{5.78}$$

Dies ist die Heisenbergsche Orts-Impuls-Unschärferelation. Aus dieser Relation folgt, dass es prinzipiell unmöglich ist, den Ort und den Impuls eines Teilchens zugleich scharf zu messen. Denn dann wären  $\Delta x = 0$  und  $\Delta p = 0$ , im Widerspruch zur Unschärferelation. Wenn wir die Herleitung betrachten, sehen wir, dass das Ergebnis auf der Anwesenheit des Terms  $-\hbar\lambda$  in Gleichung (5.72) beruht. Dieser ergab sich aus der Differenz von

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (x - \langle x \rangle) (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) \psi(x) \tag{5.79}$$

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle) (x - \langle x \rangle) \psi(x), \quad (5.80)$$

d. h. daraus, dass Ort und Impuls nicht vertauschen. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \psi(x) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} [x \psi(x)] \\ &= \cancel{x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)} - \frac{\hbar}{i} \psi(x) - \cancel{x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x)} \\ &= i\hbar \psi(x) \end{aligned} \quad (5.81)$$

für jede Wellenfunktion  $\psi(x)$  und daher ganz allgemein, als Operator-Identität,

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (5.82)$$

Wir werden auf den Zusammenhang zwischen Kommutatoren und Unschärferelationen noch zurrückkommen.

## 5.7 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Wir beschränken uns in dieser Vorlesung auf den Fall, dass der Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit abhängt. Dann können wir die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (5.83)$$

mittels eines *Separationsansatzes* in eine einfachere Form überführen. Wir machen den Ansatz

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) f(t). \quad (5.84)$$

Dann folgt

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{df}{dt} = \left( \hat{H} \psi(\vec{r}) \right) f(t). \quad (5.85)$$

Wir teilen durch  $\psi(\vec{r}, t)$ :

$$i\hbar \frac{df}{f(t)} = \frac{\hat{H} \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})}. \quad (5.86)$$

Wir sollten nachträglich prüfen, was an Punkten mit  $\psi(\vec{r}, t) = 0$  geschieht, wo wir diese Division nicht ausführen können. Nun ist die linke Seite der Gleichung ausschließlich eine Funktion von  $t$  und die rechte eine Funktion von  $\vec{r}$ . Beide sollen für alle  $\vec{r}, t$  (evtl. bis auf Punkte mit  $\psi(\vec{r}, t) = 0$ ) gleich sein. Dann müssen sie aber gleich einer Konstanten sein, der *Separationskonstanten*. Diese bezeichnen wir hier mit  $E$ . Dann gilt

$$i\hbar \frac{df}{f(t)} = E \quad \text{und} \quad (5.87)$$

$$\frac{\hat{H} \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = E. \quad (5.88)$$

Aus der ersten Gleichung folgt

$$i\hbar \frac{df}{dt} = E f(t) \quad (5.89)$$

und aus der zweiten

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (5.90)$$

$E$  hat offenbar die Dimension einer Energie. Gleichung (5.89) hat die einzige linear unabhängige Lösung  $e^{-iEt/\hbar}$  und entsprechend die allgemeine Lösung

$$f(t) = f_0 e^{-iEt/\hbar}. \quad (5.91)$$

Dies gilt für jede vorgegebene (komplexe) Zahl  $E$ . Aus physikalischen Gründen muss  $E$  aber reell sein, da  $f(t)$  sonst einen exponentiell anwachsenden oder abfallenden Faktor enthielte, was mit der Normierungsbedingung

$\int d^3r |\psi|^2 = 1$  für alle Zeiten  $t$  unvereinbar wäre. Abgesehen davon, schränkt Gleichung (5.89) die möglichen Werte für  $E$  nicht ein. Gleichung (5.90),

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (5.92)$$

ist die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*. Wir werden sehen, dass sie nur für bestimmte Werte  $E_n$  von  $E$  durch normierbare Funktionen  $\psi_n(\vec{r})$  gelöst werden kann.  $\psi_n(\vec{r})$  heißt dann *Eigenfunktion* von  $\hat{H}$  zur *Eigenenergie* (zum *Eigenwert*)  $E_n$ . Wir werden sehen, dass diese Begriffe eng mit den Eigenvektoren und Eigenwerten von Matrizen zusammenhängen. Falls die Eigenenergien eine diskrete Menge  $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$  bilden (einige  $E_n$  können dabei gleich sein) und  $\psi_n(\vec{r})$  die zu  $E = E_n$  gehörende Lösung ist, so ist die allgemeine Lösung der ursprünglichen, zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung eine allgemeine Superposition aller linear unabhängigen speziellen Lösungen, also

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (5.93)$$

Wie wir später allgemeiner zeigen werden, sind Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu verschiedenen  $E_n \neq E_m$  *orthogonal* im Sinne von

$$\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) = 0. \quad (5.94)$$

Ist  $E_n = E_m$ , obwohl  $n \neq m$ , so kann man die Lösungen orthogonal wählen. Zusammen mit der Normierung erhalten wir die *Orthonormierung*

$$\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) = \delta_{nm}. \quad (5.95)$$

Eine typische Aufgabenstellung besteht darin,  $\psi(\vec{r}, t)$  für  $t > 0$  zu finden, wenn  $\psi(\vec{r}, 0)$  als Anfangsbedingung vorgegeben ist. Das System soll also zu einer Zeit in einem bestimmten Zustand, beschrieben durch eine Wellenfunktion, präpariert werden und wir interessieren uns für die zeitliche Entwicklung zu späteren Zeiten. Zur Lösung eines solchen Anfangswertproblems zerlegen wir  $\psi(\vec{r}, 0)$  in Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ :

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}). \quad (5.96)$$

Wir finden die Koeffizienten  $a_n$  mit Hilfe der Identität

$$\int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0) = \sum_{n'} a_{n'} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi_{n'}(\vec{r}) = \sum_{n'} a_{n'} \delta_{nn'} = a_n. \quad (5.97)$$

Wir wissen, dass zu  $\psi_n(\vec{r})$  die einfache Zeitabhängigkeit  $e^{-iE_n t/\hbar}$  gehört, also ist die gesamte Lösung für beliebige Zeiten

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (5.98)$$

mit den Koeffizienten  $a_n$  aus Gl. (5.97).

Beispiel: Wir betrachten einen eindimensionalen Kasten der Länge  $L$  mit undurchdringlichen Wänden bei  $x = 0$  und  $x = L$ . Es ist plausibel und wird später genauer begründet, dass dann  $\psi(x, t)$  an den Rändern verschwinden muss. Zur Zeit  $t = 0$  soll die Wellenfunktion

$$\psi(x, 0) = c \sin^3 \frac{\pi x}{L}. \quad (5.99)$$

vorgegeben sein, wobei  $c$  eine Normierungskonstante ist (man berechnet  $c = 4/\sqrt{5L}$ ). Die Funktion  $\psi(x, 0)$  erfüllt offenbar die Randbedingungen bei  $x = 0$  und  $x = L$ .

*Schritt 1:* Eigenfunktionen  $\psi_n(\vec{r})$  und Eigenenergien  $E_n$ . Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (5.100)$$

mit  $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$ . Das können wir auch schreiben als

$$\psi_n''(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2} \psi_n(x). \quad (5.101)$$

Ansatz:

$$\psi_n(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (5.102)$$

$$\Rightarrow \psi_n''(x) = -Ak^2 e^{ikx} - Bk^2 e^{-ikx} = -k^2 \psi_n(x) \quad (5.103)$$

$$\Rightarrow k^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.104)$$

Randbedingungen:

$$\psi_n(0) = A + B = 0 \quad (5.105)$$

und

$$\psi_n(L) = Ae^{ikL} + Be^{-ikL} = 0 \quad (5.106)$$

$$\Rightarrow B = -A \quad \text{und} \quad \psi_n(L) = A(e^{ikL} - e^{-ikL}) = 2iA \sin kL = 0 \quad (5.107)$$

$$\Rightarrow kL = n\pi, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (5.108)$$

Daher lauten die Eigenenergien

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N} \quad (5.109)$$

und die dazugehörigen Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = c_n \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (5.110)$$

$c_n$  sind Normierungskonstanten. Wir finden

$$\int_0^L dx |\psi_n(x)|^2 = |c_n|^2 \int_0^L dx \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = |c_n|^2 \frac{L}{2} \stackrel{!}{=} 1 \quad (5.111)$$

$$\Rightarrow |c_n|^2 = \frac{2}{L}. \quad (5.112)$$

Wähle  $c_n = \sqrt{2/L}$ , also

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (5.113)$$

*Schritt 2:* Entwicklung der Anfangsbedingung.

$$\begin{aligned} a_n &= \int_0^L dx \psi_n^*(x) \psi(x, 0) \\ &= \int_0^L dx \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \frac{4}{\sqrt{5L}} \sin^3 \frac{\pi x}{L} \\ &\stackrel{\text{Tafel}}{=} \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{5L}} \times \begin{cases} \frac{3L}{8} & \text{für } n = 1 \\ -\frac{L}{8} & \text{für } n = 3 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{3}{\sqrt{10}} & \text{für } n = 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{10}} & \text{für } n = 3 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (5.114)$$

Also ist

$$\psi(x, 0) = \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x). \quad (5.115)$$

*Schritt 3:* Zusammensetzen der Lösung. Für alle  $t$  folgt

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \frac{3}{\sqrt{10}} \psi_1(x) \exp\left(-i \frac{\pi^2 \hbar}{2mL^2} t\right) - \frac{1}{\sqrt{10}} \psi_3(x) \exp\left(-i \frac{9\pi^2 \hbar}{2mL^2} t\right) \\ &= \frac{3}{\sqrt{5L}} \sin \frac{\pi x}{L} \exp\left(-i \frac{\pi^2 \hbar}{2mL^2} t\right) - \frac{1}{\sqrt{5L}} \frac{3\pi x}{L} \exp\left(-i \frac{9\pi^2 \hbar}{2mL^2} t\right). \end{aligned} \quad (5.116)$$

# Kapitel 6

## Quantensysteme in einer Dimension

In diesem Kapitel untersuchen wir die Bewegung eines Teilchens in einem äußeren Potential in einer Dimension. Dies ist auch für realistische Situationen in drei Dimensionen interessant, da sich viele höherdimensionale Probleme auf eindimensionale reduzieren lassen und da viele der allgemeinen Einsichten unabhängig von der Dimension sind.

### 6.1 Allgemeine Eigenschaften

Wir beginnen mit der Diskussion allgemeiner Eigenschaften der eindimensionalen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

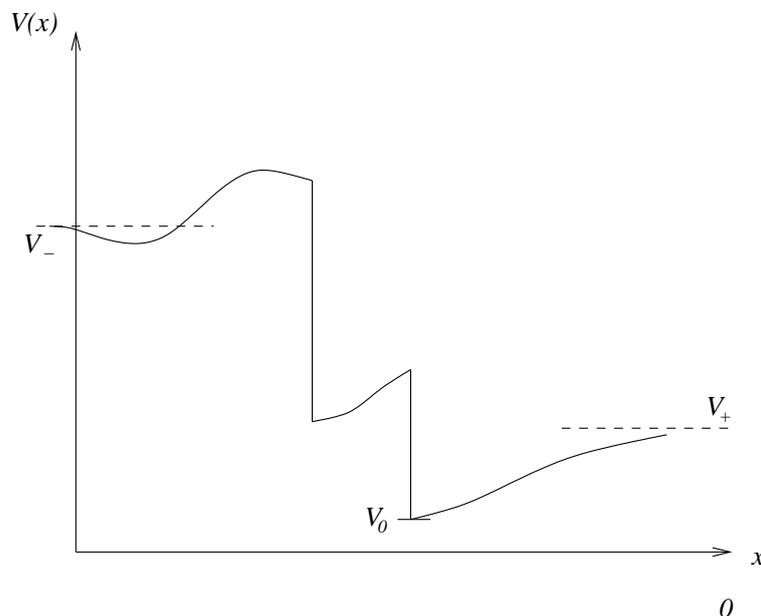
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (6.1)$$

mit der Nebenbedingung, dass  $|\psi(x)|^2$  für  $x \in \mathbb{R}$  beschränkt ist. Diese Bedingung ist natürlich schwächer als Quadratintegrabilität, erlaubt aber die Behandlung von Streuzuständen, die ja auf  $\mathbb{R}$  nicht quadratintegrabel sind, wie wir gesehen hatten.

Die Resultate in diesem Abschnitt beruhen auf verschiedenen Sätzen aus der Theorie gewöhnlicher Differentialgleichungen, die wir hier nicht im Detail besprechen oder beweisen werden. Für das Potential  $V(x)$  nehmen wir zunächst folgendes an:

1.  $V(x)$  sei beschränkt von unten,
2.  $V(x)$  sei stückweise stetig und alle Unstetigkeiten seien Sprünge,
3.  $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) =: V_+$  und  $\lim_{x \rightarrow -\infty} V(x) =: V_-$  existieren als reelle Zahlen oder  $+\infty$ .  $V_+$  und  $V_-$  müssen nicht gleich sein. Annahme 3 schließt z.B. oszillierende Potentiale der Art  $V(x) = V_0 \sin \kappa x$  aus.

Eine wichtige Größe ist das Minimum  $V_0 := \min V(x)$  des Potentials.



Da  $V(x)$  stetig bis auf Sprünge ist, gilt das auch für

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x). \quad (6.2)$$

Daher ist  $\psi''$  integrierbar. Somit existiert  $\psi'$  und ist stetig. Schließlich existiert dann auch  $\psi$  und ist stetig. Wir finden also, dass die Wellenfunktion und ihre erste räumliche Ableitung unter den gegebenen Voraussetzungen stetig sein müssen, insbesondere auch an den Sprüngen von  $V(x)$ . Das gilt nicht mehr, wenn ein Sprung unendlich hoch wird.

### Klassisch verbotene und erlaubte Bereiche

In der klassischen Mechanik kann sich ein Teilchen nur in Bereichen befinden, in denen  $E \geq V(x)$  gilt. Denn für  $E < V(x)$  wäre die kinetische Energie  $T = E - V(x) < 0$ , was klassisch unmöglich ist. Sind klassisch erlaubte Bereiche durch klassisch verbotene Bereiche getrennt, so kann ein Teilchen klassisch betrachtet niemals von einem erlaubten Bereich zum anderen gelangen.

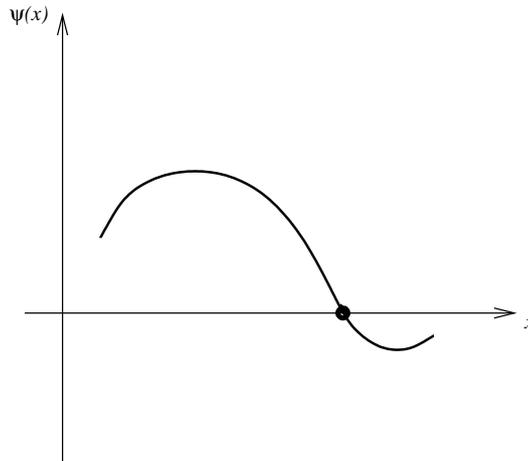
In der Quantenmechanik ist die Situation anders. Für  $E > V(x)$  (klassisch erlaubter Bereich) haben wir

$$\psi''(x) = \underbrace{-\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]}_{< 0} \psi(x), \quad (6.3)$$

also  $\psi''(x) = 0$  dann und nur dann, wenn  $\psi(x) = 0$  und sonst

$$\frac{\psi''(x)}{\psi(x)} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] < 0 \quad (6.4)$$

(wir können *reelle* Lösungen  $\psi(x)$  annehmen). Damit ist der Graph von  $\psi(x)$  immer zur  $x$ -Achse hin gekrümmt, typisch ist daher *oszillierendes* Verhalten.



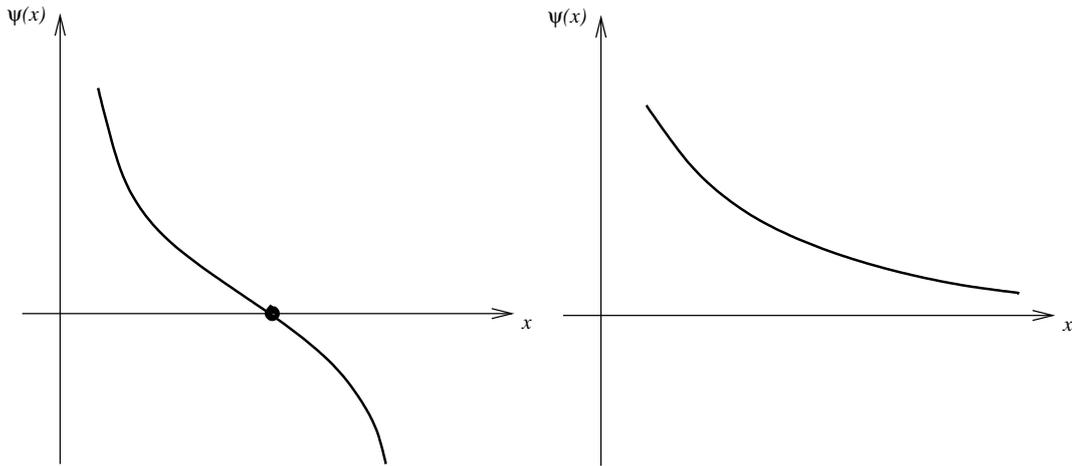
Für  $E < V(x)$  (klassisch verbotener Bereich) haben wir stattdessen

$$\psi''(x) = \underbrace{-\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]}_{> 0} \psi(x), \quad (6.5)$$

also wieder  $\psi''(x) = 0 \Leftrightarrow \psi(x)$ , aber nun ansonsten

$$\frac{\psi''(x)}{\psi(x)} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] > 0. \quad (6.6)$$

Der Graph von  $\psi(x)$  ist immer von der  $x$ -Achse weg gekrümmt. Typisch sind zumindest ein Maximum am Rand und, für ein unbeschränktes Intervall, asymptotisch verschwindendes  $\psi(x)$ .



Insbesondere erhalten wir i.A. auch in klassisch verbotenen Bereichen eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x)|^2$ .

### Spektrum

Man kann folgendes zeigen:

1. Für Energien  $E < V_0$  existieren keine beschränkten Lösungen. Es ist wichtig, sich klar zu machen, dass die Schrödinger-Gleichung für solche Werte von  $E$  durchaus Lösungen hat, diese aber nicht mit der Randbedingung vereinbar sind.

Beispiel:  $V \equiv 0$ , also  $V_0 = 0$  und

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x). \quad (6.7)$$

Ansatz:  $\psi(x) = e^{ikx}$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi(x) = E\psi(x). \quad (6.8)$$

Sei jetzt  $E < V_0 = 0$ . Dann ist

$$k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \pm i \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (6.9)$$

imaginär. Die allgemeine Lösung ist

$$\psi(x) = A \exp\left(-\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} x\right) + B \exp\left(+\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} x\right). \quad (6.10)$$

Damit ist  $|\psi|^2$  unbeschränkt, außer im trivialen und unphysikalischen Fall  $A = B = 0$ . Für  $E < 0$  existieren also keine beschränkten Lösungen.

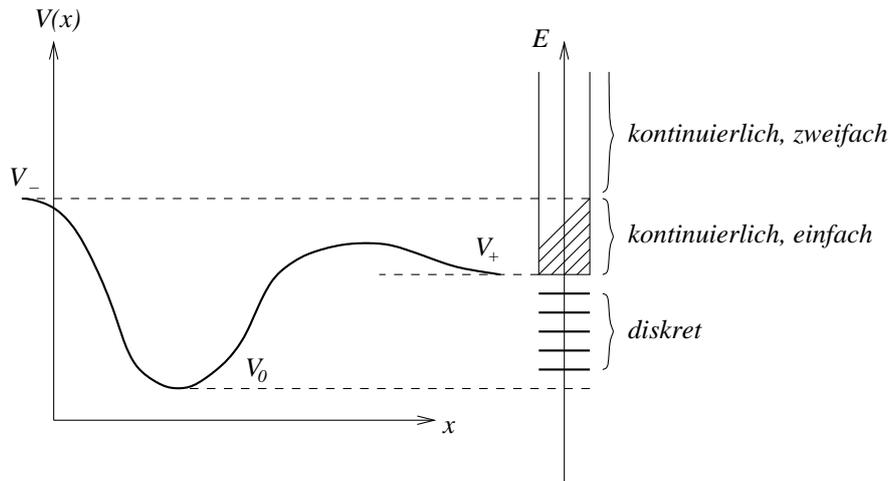
2. Für  $V_0 \leq E < V_+, V_-$  kann man zeigen, dass alle beschränkten Lösungen auch

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = 0 \quad (6.11)$$

erfüllen. Diese beiden Randbedingungen für  $x \rightarrow +\infty$  und  $x \rightarrow -\infty$  führen dazu, dass nur für eine diskrete Menge von Eigenenergien  $E_n$  beschränkte Lösungen existieren. Dieser Teil des Spektrums des Hamilton-Operators ist also diskret. Die zu den  $E_n$  gehörenden Eigenfunktionen  $\psi_n(x)$  fallen nicht nur für  $x \rightarrow \pm\infty$  auf Null ab, man kann zeigen, dass sie sogar quadratintegrierbar sind. Sie beschreiben gebundene Zustände. Das diskrete Spektrum  $\{E_n\}$  kann leer sein.

3. Für  $\min(V_+, V_-) \leq E < \max(V_+, V_-)$  verschwinden beschränkte Lösungen entweder für  $x \rightarrow -\infty$  (falls  $V_- > V_+$ ) oder für  $x \rightarrow +\infty$  (falls  $V_- < V_+$ ). Es gibt genau eine Lösung zu *jeder* Energie  $E$  in diesem Intervall. Das Intervall, das natürlich nur für  $V_+ \neq V_-$  existiert, ist Teil des kontinuierlichen Spektrums.
4. Für  $E \geq \max(V_+, V_-)$  gibt es zu *jeder* Energie zwei linear unabhängige Lösungen. Man sagt, die Eigenenergien sind *zweifach entartet*. Diese Energien sind Teil des kontinuierlichen Spektrums. Der Fall tritt nur auf, wenn  $V_+ < \infty$  und  $V_- < \infty$  gilt.

Für Potentiale mit den angenommenen Eigenschaften ist das kontinuierliche Spektrum, falls es existiert, lückenlos. Es ist also das Intervall  $[\min(V_+, V_-), +\infty[$ . Das gilt nicht mehr, wenn  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x)$  nicht existiert, z.B. weil  $V(x)$  periodisch ist. In diesem Falls kann es Lücken im kontinuierlichen Spektrum geben ("Bandlücken"). Ein wichtiges Beispiel sind Elektronen im periodischen Potential der Atomkerne in Kristallen.



## 6.2 Rechteckpotentiale

Wir betrachten als Beispiel zunächst Potentiale, die bis auf Sprünge konstant sind, sogenannte *Rechteckpotentiale*. Für diese können wir die Schrödinger-Gleichung im Prinzip einfach lösen: in den einzelnen Bereichen  $n = 1, 2, \dots$  mit konstantem Potential ist die Schrödinger-Gleichung von der Form

$$\psi''(x) = c_n \psi(x) \quad (6.12)$$

mit Konstanten  $c_n$  und an den Sprüngen sind  $\psi$  und  $\psi'$  stetig, also gelten die *Anschlussbedingungen*

$$\left. \begin{aligned} \psi(x - \varepsilon) &= \psi(x + \varepsilon) \\ \psi'(x - \varepsilon) &= \psi'(x + \varepsilon) \end{aligned} \right\} \text{für } \varepsilon \rightarrow 0^+. \quad (6.13)$$

### Kasten endlicher Tiefe

Sei

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ V_1 > 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (6.14)$$

Wir betrachten zunächst den Fall  $E < V_1$ . Nach Abschnitt 6.1 existieren Lösungen höchstens für  $E \geq 0$ .

Es liegen drei Bereiche I, II, III vor. In I und III gilt

$$\psi''(x) = \underbrace{-\frac{2m}{\hbar^2} [E - V_1]}_{> 0} \psi(x) =: \kappa^2 \psi(x), \quad (6.15)$$

wobei  $\kappa = \sqrt{2m(V_1 - E)}/\hbar$  ist. Allgemeine Lösung:

$$\psi_I(x) = A_I e^{\kappa x} + B_I e^{-\kappa x}, \quad (6.16)$$

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{\kappa x} + B_{III} e^{-\kappa x}. \quad (6.17)$$

In II gilt

$$\psi''(x) = \underbrace{-\frac{2m}{\hbar^2} E}_{< 0} \psi(x) =: -k^2 \psi(x) \quad (6.18)$$

mit  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ . Allgemeine Lösung:

$$\psi_{II}(x) = C_{II} \cos kx + D_{II} \sin kx. \quad (6.19)$$

Damit  $\psi(x)$  beschränkt bleibt, muss

$$B_I = A_{III} = 0 \quad (6.20)$$

gelten. Die Anschlussbedingungen ergeben

$$\begin{aligned} \psi_I(-L/2) &= A_I e^{-\kappa L/2} \stackrel{!}{=} \psi_{II}(-L/2) \\ &= C_{II} \cos \frac{kL}{2} - D_{II} \sin \frac{kL}{2}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\begin{aligned} \psi'_I(-L/2) &= A_I \kappa e^{-\kappa L/2} \stackrel{!}{=} \psi'_{II}(-L/2) \\ &= C_{II} k \sin \frac{kL}{2} + D_{II} k \cos \frac{kL}{2}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} \psi_{III}(L/2) &= B_{III} e^{-\kappa L/2} \stackrel{!}{=} \psi_{II}(L/2) \\ &= C_{II} \cos \frac{kL}{2} + D_{II} \sin \frac{kL}{2}, \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned} \psi'_{III}(L/2) &= -B_{III} \kappa e^{-\kappa L/2} \stackrel{!}{=} \psi'_{II}(L/2) \\ &= -C_{II} k \sin \frac{kL}{2} + D_{II} k \cos \frac{kL}{2}. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Dies sind 4 lineare Gleichungen für die 4 Unbekannten  $A_I, C_{II}, D_{II}, B_{III}$ , jedoch sind sie nicht unabhängig. Wir finden

$$(A_I + B_{III}) e^{-\kappa L/2} = 2C_{II} \cos \frac{kL}{2}, \quad (6.25)$$

$$(A_I - B_{III}) e^{-\kappa L/2} = -2D_{II} \sin \frac{kL}{2}, \quad (6.26)$$

$$(A_I - B_{III}) \kappa e^{-\kappa L/2} = 2D_{II} k \cos \frac{kL}{2}, \quad (6.27)$$

$$(A_I + B_{III}) \kappa e^{-\kappa L/2} = 2C_{II} k \sin \frac{kL}{2}. \quad (6.28)$$

Es folgt

$$\cancel{2} C_{II} \kappa \cos \frac{kL}{2} = \cancel{2} C_{II} k \sin \frac{kL}{2} \quad (6.29)$$

$$-\cancel{2} D_{II} \kappa \sin \frac{kL}{2} = \cancel{2} D_{II} k \cos \frac{kL}{2}. \quad (6.30)$$

Nun kann nicht  $C_{II} = D_{II} = 0$  gelten, da sonst auch  $A_I = B_{III}$  folgt und damit  $\psi \equiv 0$ . Also muss zumindest einer der Parameter  $C_{II}, D_{II}$  von Null verschieden sein.

Ist  $C_{II} \neq 0$ , so folgt

$$\frac{\sin \frac{kL}{2}}{\cos \frac{kL}{2}} = \tan \frac{kL}{2} = \frac{\kappa}{k} \quad (6.31)$$

und

$$-D_{II} \kappa = D_{II} k \frac{\cos \frac{kL}{2}}{\sin \frac{kL}{2}} = D_{II} k \frac{k}{\kappa} \quad (6.32)$$

$$\Rightarrow D_{II} (\kappa^2 + k^2) = 0 \quad (6.33)$$

$$\Rightarrow D_{II} = 0. \quad (6.34)$$

Ist dagegen  $D_{II} \neq 0$ , so folgt analog

$$\tan \frac{kL}{2} = -\frac{k}{\kappa} \quad (6.35)$$

und  $C_{II} = 0$ .

Somit existieren Lösungen für alle  $E \in [0, V_1[$ , die

$$\tan \frac{\sqrt{2mE} L}{2\hbar} = \sqrt{\frac{V_1 - E}{E}} \quad (6.36)$$

oder

$$\tan \frac{\sqrt{2mE}L}{2\hbar} = -\sqrt{\frac{E}{V_1 - E}} \quad (6.37)$$

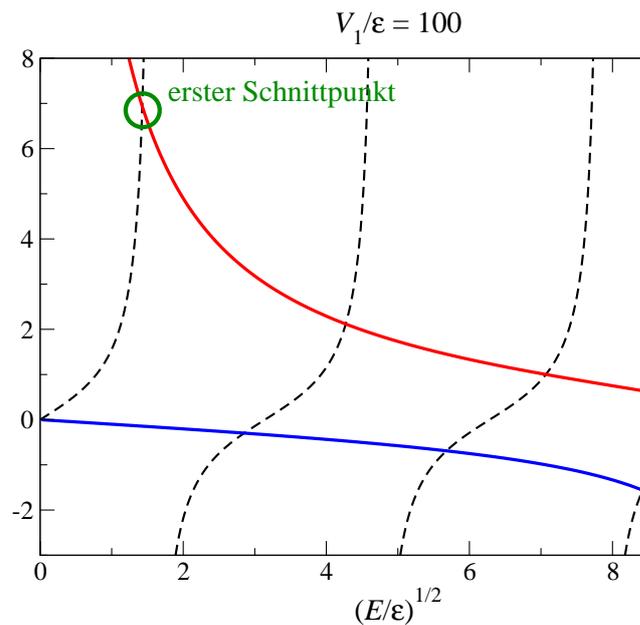
erfüllen. Diese Gleichungen sind nicht analytisch lösbar, sondern nur numerisch oder graphisch. Dazu führen wir die Energieeinheit

$$\varepsilon := \frac{2\hbar^2}{mL^2} \quad (6.38)$$

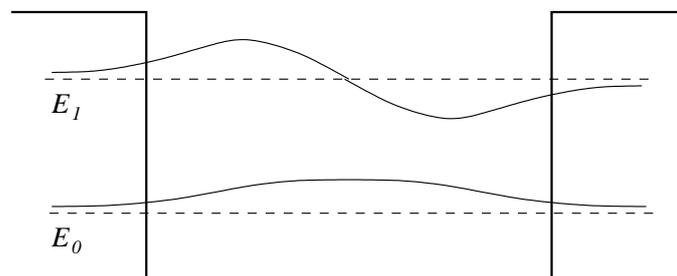
ein und schreiben die Gleichungen als

$$\tan \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{V_1 - \frac{E}{\varepsilon}}{\frac{E}{\varepsilon}}} \quad \text{bzw.} \quad \tan \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} = -\sqrt{\frac{\frac{E}{\varepsilon}}{\frac{V_1}{\varepsilon} - \frac{E}{\varepsilon}}}. \quad (6.39)$$

Wir zeichnen beide Seiten der beiden Gleichungen als Funktionen von  $\sqrt{E/\varepsilon}$  und suchen die Schnittpunkte.



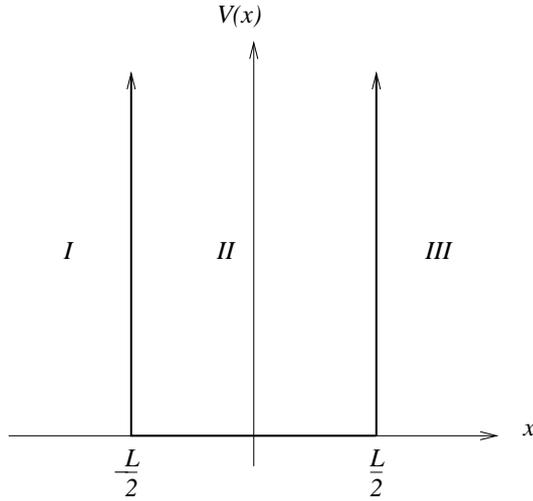
Wir erkennen, dass die niedrigste Eigenenergie eine Lösung der ersten Gleichung ist und für *alle*  $V_1/\varepsilon > 0$  existiert. Es gibt also immer mindestens einen gebundenen Zustand. Existiert mehr als eine Eigenenergie, so wechseln sich Lösungen der ersten und zweiten Gleichung ab. Diese entsprechen geraden ( $D_{II} = 0$ ) bzw. ungeraden ( $C_{II} = 0$ ) Funktionen  $\psi(x)$ . Die Lösungen in Bereichen I und III, d.h. die Koeffizienten  $A_I$  und  $B_{III}$ , ergeben sich aus den Anschlussbedingungen. Die ersten beiden Eigenfunktionen sind hier skizziert:



Für  $E \geq V_1$  existiert ein kontinuierliches Spektrum und die Eigenzustände sind ungebunden. Diese diskutieren wir unten im Zusammenhang mit dem Tunneleffekt.

### Kasten mit unendlich hohen Wänden

Im Grenzfall  $V_1 \rightarrow \infty$  lassen sich die Eigenenergien und Eigenfunktionen geschlossen ausrechnen. Dazu müssen wir zunächst verstehen, was in diesem Fall aus den Anschlussbedingungen wird.



Für beliebige endliche Energie  $E \geq 0$  ist  $\kappa = \sqrt{2m(V_1 - E)}/\hbar \rightarrow \infty$  und damit  $\psi_I(x) = A_I e^{\kappa x} \rightarrow 0$  für  $x \leq -L/2$  und  $\psi_{III}(x) = B_{III} e^{-\kappa x} \rightarrow 0$  für  $x \geq L/2$ . Stetigkeit erfordert dann  $\psi_{II}(\pm L/2) = 0$ . Zugleich gilt

$$\psi_I'(x) = \kappa A_I e^{\kappa x} = \kappa \psi_I(x) \quad (6.40)$$

und

$$\psi_{III}'(x) = \kappa B_{III} e^{-\kappa x} = -\kappa \psi_{III}(x). \quad (6.41)$$

Wegen  $\kappa \rightarrow \infty$  kann die Ableitung also einen endlichen Grenzwert haben, obwohl die Funktion selbst verschwindet, insbesondere bei  $x = \pm L/2$ . Wir erhalten also *keine* Bedingung für  $\psi'$  bei  $x = \pm L/2$ .

Wir können das Problem demnach mathematisch wie folgt formulieren (siehe Abschnitt 5.7):

$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) \quad \text{für } x \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right] \quad (6.42)$$

mit den Randbedingungen  $\psi_{II}(\pm L/2) = 0$ .

Zur Lösung definieren wir zunächst wieder  $k := \sqrt{2mE}/\hbar$ . Damit ist die Differentialgleichung

$$\psi''(x) = -k^2 \psi(x) \quad (6.43)$$

zu lösen. Ansatz:

$$\psi(x) = C \cos kx + D \sin kx \quad (6.44)$$

$$\Rightarrow \psi''(x) = -Ck^2 \cos kx - Dk^2 \sin kx = -k^2 \psi(x), \quad (6.45)$$

der Ansatz erfüllt die Schrödinger-Gleichung für alle  $C, D$ . Randbedingungen:

$$\psi(-L/2) = C \cos \frac{kL}{2} - D \sin \frac{kL}{2} = 0, \quad (6.46)$$

$$\psi(L/2) = C \cos \frac{kL}{2} + D \sin \frac{kL}{2} = 0. \quad (6.47)$$

$$\Rightarrow C \cos \frac{kL}{2} = 0 \quad \wedge \quad D \sin \frac{kL}{2} = 0. \quad (6.48)$$

$C = D = 0$  ist keine sinnvolle Lösung. Sei nun  $C \neq 0$ , dann folgt

$$\cos \frac{kL}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{kL}{2} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (6.49)$$

$$\Rightarrow \sin \frac{kL}{2} \neq 0 \quad \Rightarrow \quad D = 0. \quad (6.50)$$

Ist dagegen  $D \neq 0$ , dann folgt

$$\sin \frac{kL}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{kL}{2} = j\pi, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (6.51)$$

$$\Rightarrow \cos \frac{kL}{2} \neq 0 \quad \Rightarrow \quad C = 0. \quad (6.52)$$

Wir finden also wieder zwei Klassen von Lösungen mit geraden bzw. ungeraden Eigenfunktionen. Eigenenergien sind alle  $E_n$  mit

$$\frac{\sqrt{2mE_n}L}{2\hbar} = \frac{n}{2}\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.53)$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6.54)$$

Die Eigenfunktionen sind:

(a) für ungerades  $n$  ( $D = 0$ )

$$\psi_n(x) = C \cos kx, \quad k = \sqrt{2mE_n}/\hbar. \quad (6.55)$$

Normierung:

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx |\psi_n(x)|^2 = \int_{-L/2}^{L/2} dx C^2 \cos^2 kx = \frac{C^2 L}{2} \stackrel{!}{=} 1. \quad (6.56)$$

Wähle  $C = \sqrt{2/L}$ , also

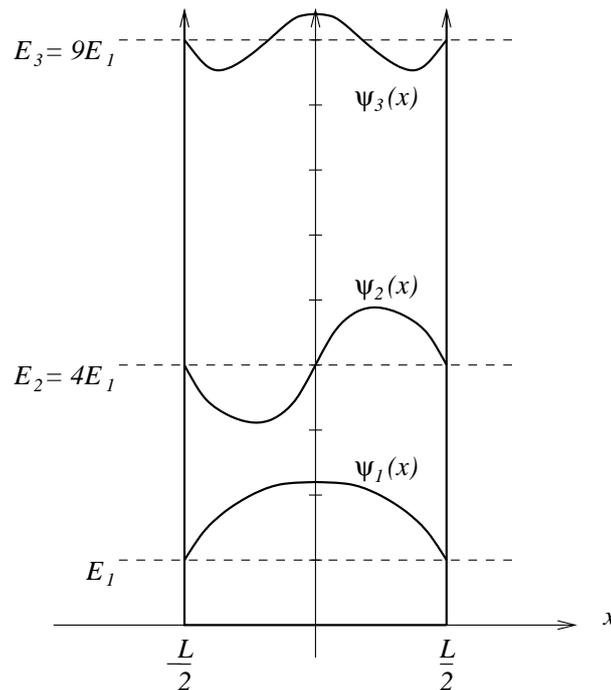
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{\sqrt{2mE_n}x}{\hbar} = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi x}{L}. \quad (6.57)$$

(b) für gerades  $n$  ( $C = 0$ ):

$$\psi_n(x) = D \sin kx, \quad k = \sqrt{2mE_n}/\hbar. \quad (6.58)$$

Analog:

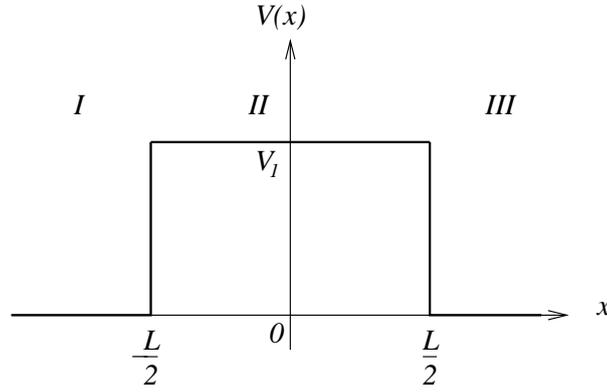
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\sqrt{2mE_n}x}{\hbar} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}. \quad (6.59)$$



### Rechteckige Potentialbarriere: Tunneleffekt

Wir untersuchen nun die Potentialbarriere

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x| \geq L/2 \\ V_1 > 0 & \text{für } |x| < L/2. \end{cases} \quad (6.60)$$



Dieses System hat nur ungebundene Zustände, d.h. nur ein kontinuierliches Spektrum. Wir betrachten o.B.d.A. den Fall eines von links einlaufenden Stroms von Teilchen der Energie  $E > 0$ . Klassisch würden für  $E < V_1$  alle Teilchen reflektiert und für  $E > V_1$  alle transmittiert. Wie sieht das in der Quantenmechanik aus? Wir machen einen Ansatz durch ebene Wellen,

$$\psi_I(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx}, \quad (6.61)$$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} e^{i\kappa x} + B_{II} e^{-i\kappa x}, \quad (6.62)$$

$$\psi_{III}(x) = A_{III} e^{ikx} + B_{III} e^{-ikx}, \quad (6.63)$$

mit

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{2m(E - V_1)}/\hbar. \quad (6.64)$$

$\kappa$  wird imaginär, falls  $E < V_1$  ist. Dann besteht  $\psi_{II}$  aus exponentiell abfallenden und anwachsenden Anteilen. Wenn der Teilchenstrom von links einläuft, kommen keine Teilchen von rechts, also existiert im Bereich III keine linkslaufende Welle. Führen wir vorübergehend die Zeitabhängigkeit wieder ein,

$$\psi_{III}(x, t) = \underbrace{A_{III} e^{ikx - iEt/\hbar}}_{\text{rechtslaufend}} + \underbrace{B_{III} e^{-ikx - iEt/\hbar}}_{\text{linkslaufend}}, \quad (6.65)$$

so sehen wir, dass  $B_{III} = 0$  sein muss.

Die Wellenfunktion ist nicht quadratintegabel, aber beschränkt. Die Wahl des Vorfaktors ist willkürlich, es ist aber praktisch, die Amplitude der einlaufenden Welle zu 1 zu wählen. Also setzen wir

$$\psi_I(x) = \underbrace{e^{ikx}}_{\text{einlaufend}} + \underbrace{r e^{-ikx}}_{\text{reflektiert}}, \quad (6.66)$$

$$\psi_{II}(x) = A e^{i\kappa x} + B e^{-i\kappa x}, \quad (6.67)$$

$$\psi_{III}(x) = \underbrace{t e^{ikx}}_{\text{transmittiert}} \quad (6.68)$$

mit noch unbekanntem Koeffizienten  $r, t, A, B$ .

Der Ansatz erfüllt die Schrödinger-Gleichung. Wir müssen noch die Anschlussbedingungen berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \psi_I(-L/2) &= e^{-ikL/2} + r e^{ikL/2} \\ &\stackrel{!}{=} \psi_{II}(-L/2) = A e^{-i\kappa L/2} + B e^{i\kappa L/2}, \end{aligned} \quad (6.69)$$

$$\begin{aligned} \psi'_I(-L/2) &= i k e^{-ikL/2} - i k r e^{ikL/2} \\ &\stackrel{!}{=} \psi'_{II}(-L/2) = i \kappa A e^{-i\kappa L/2} - i \kappa B e^{i\kappa L/2}, \end{aligned} \quad (6.70)$$

$$\begin{aligned} \psi_{III}(L/2) &= t e^{ikL/2} \\ &\stackrel{!}{=} \psi_{II}(L/2) = A e^{i\kappa L/2} + B e^{-i\kappa L/2}, \end{aligned} \quad (6.71)$$

$$\begin{aligned} \psi'_{III}(L/2) &= i k t e^{ikL/2} \\ &\stackrel{!}{=} \psi'_{II}(L/2) = i \kappa A e^{i\kappa L/2} - i \kappa B e^{-i\kappa L/2}. \end{aligned} \quad (6.72)$$

Dies ist ein inhomogenes lineares Gleichungssystem für  $r, t, A$  und  $B$  (inhomogen aufgrund des Terms von der einlaufenden Welle, der keine der Unbekannten enthält). Die Lösung ist elementar, aber etwas mühsam.

Wir können aber etwas aus der Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$j(x) = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^*(x) \frac{d}{dx} \psi(x) - \left( \frac{d}{dx} \psi^*(x) \right) \psi(x) \right] \quad (6.73)$$

lernen. Man kann zeigen, dass  $j(x)$  auf ganz  $\mathbb{R}$  konstant ist: aus der Kontinuitätsgleichung für dieses eindimensionale System folgt

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial \varrho}{\partial t}. \quad (6.74)$$

Für die Eigenfunktion  $\psi_n$  ist jedoch

$$\varrho(x, t) = |\psi_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = |\psi_n(x)|^2 \quad (6.75)$$

und somit  $\partial \varrho / \partial t = 0$ . Es folgt  $\partial j / \partial x = 0$ .

Da die Stromdichte räumlich konstant ist, können wir insbesondere die links in die Barriere hineinfließende (Netto-) Stromdichte gleich der rechts herausfließenden Stromdichte setzen,

$$\frac{\hbar}{m} k (1 - |r|^2) = \frac{\hbar}{m} k |t|^2. \quad (6.76)$$

Es folgt  $|r|^2 + |t|^2 = 1$ .  $r$  und  $t$  sind die *Amplituden* der reflektierten und transmittierten Welle, wenn die einlaufende Welle die Amplitude eins hat. Die Betragsquadrate

$$R := |r|^2 \quad \text{und} \quad T := |t|^2 \quad (6.77)$$

lassen sich als Reflexions- und Transmissions*wahrscheinlichkeiten* verstehen. Ihre Summe muss eins sein, weil keine Teilchen von der Barriere absorbiert oder emittiert werden.

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt, hier ohne Details,

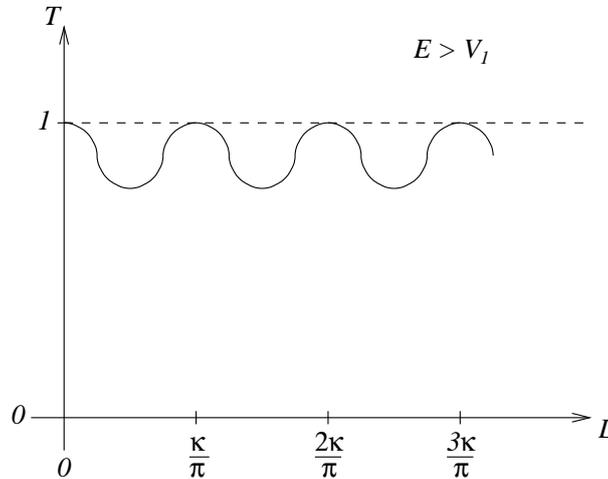
$$T = |t|^2 = \frac{16E(E - V_1)}{16E(E - V_1) - V_1^2(e^{i\kappa L} - e^{-i\kappa L})^2} \quad (6.78)$$

mit  $\kappa = \sqrt{2m(E - V_1)}/\hbar$ . Dieser Ausdruck gilt sowohl für  $E > V_1$  als auch für  $0 < E < V_1$ .

Wir können auch schreiben

$$T = \frac{4E(E - V_1)}{4E(E - V_1) + V_1^2 \sin^2 \kappa L}, \quad (6.79)$$

was allgemein richtig, aber besonders für  $E > V_1$ , also für reelles  $\kappa$ , nützlich ist. Liegt die Energie oberhalb der Barriere, finden wir also, dass sich die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$  *periodisch* mit der Dicke  $L$  der Barriere ändert. Insbesondere ist  $T = 1$ , wenn  $\kappa L = n\pi$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Anders als im klassischen Fall erhalten wir auch für  $E > V_1$  im Allgemeinen keine vollständige Transmission.

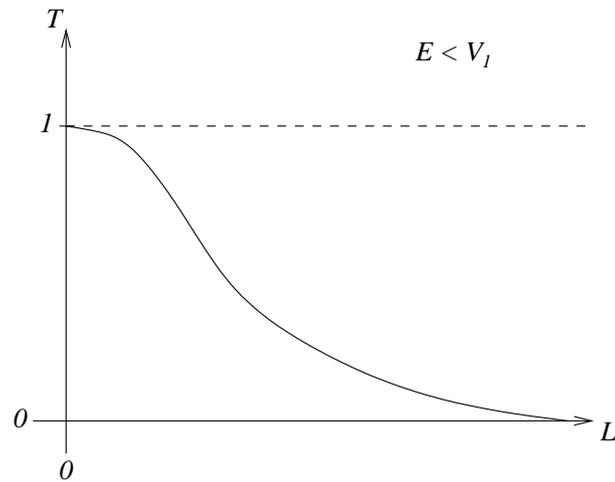


Die Herleitung hat nie benutzt, dass  $V_1 > 0$  ist. Wir erhalten für den Potentialtopf endlicher Tiefe,  $V_1 < 0$ , also dieselbe Formel. Damit könnten wir nun auch die Streuzustände des oben behandelten Kastens endlicher Tiefe angeben.

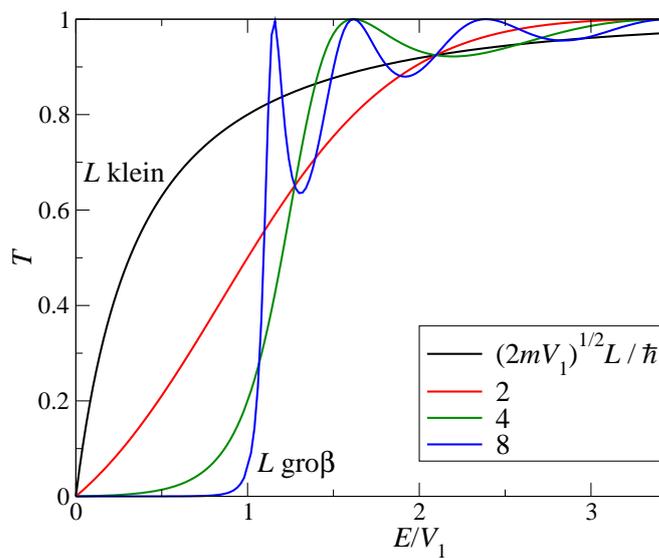
Andererseits können wir auch schreiben

$$T = \frac{4E(V_1 - E)}{4E(V_1 - E) + V_1^2 \sinh^2(-i\kappa L)} = \frac{4E(V_1 - E)}{4E(V_1 - E) + V_1^2 \sinh^2 \frac{\sqrt{2m(V_1 - E)} L}{\hbar}}. \quad (6.80)$$

Auch dieser Ausdruck ist allgemein richtig. Er ist besonders nützlich für  $E < V_1$ , so dass  $-i\kappa = -i\sqrt{2m(E - V_1)}/\hbar = \sqrt{2m(V_1 - E)}/\hbar$  reell ist. Liegt die Energie also unterhalb der Barrierenhöhe, finden wir quantenmechanisch dennoch eine nichtverschwindende Transmissionswahrscheinlichkeit. Das ist der quantenmechanische *Tunneleffekt*. Er ist zum Beispiel wichtig in Kernzerfällen und Kernfusion und auch für die Funktion eines Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscope, STM). Wir sehen, dass  $T$  für wachsende Dicke  $L$  monoton abnimmt.



Schließlich skizzieren wir noch  $T$  als Funktion der Energie  $E$  für verschiedene Dicken  $L$ :



### 6.3 Der harmonische Oszillator

Der harmonischer Oszillator, beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad (6.81)$$

ist eines der wichtigsten Modelle in der Physik. Z.B. wird in der Quantenfeldtheorie jede Mode (vgl. Abschnitt 2.2 zum Begriff der Mode) des Feldes durch einen harmonischer Oszillator beschrieben. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x) \quad (6.82)$$

lässt sich durch die Ersetzungen

$$\xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (6.83)$$

$$K := \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (6.84)$$

vereinfachen zu

$$\psi''(\xi) = (\xi^2 - K) \psi(\xi). \quad (6.85)$$

Da das Potential für  $x \rightarrow \pm\infty$  ( $\xi \rightarrow \pm\infty$ ) divergiert, existiert nur ein diskretes Spektrum mit gebundenen Zuständen. Die Eigenfunktionen müssen also quadratintegabel sein und für  $\xi \rightarrow \pm\infty$  verschwinden.

Für große  $|\xi|$  lautet die Gleichung

$$\psi'' \approx \xi^2 \psi \quad (6.86)$$

mit der Lösung (für große  $|\xi|$ )

$$\psi \approx Ae^{-\xi^2/2} + Be^{\xi^2/2}. \quad (6.87)$$

Hier muss  $B = 0$  sein, damit  $\lim_{\xi \rightarrow \pm\infty} \psi = 0$  gilt. Das asymptotische Verhalten von  $\psi$  ist also proportional zu  $e^{-\xi^2/2}$ . Es ist nützlich, diese Abhängigkeit abzuspalten,

$$\psi(\xi) = h(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad (6.88)$$

und Lösungen für  $h(\xi)$  zu suchen. Mit

$$\psi' = (h' - \xi h)e^{-\xi^2/2}, \quad (6.89)$$

$$\psi'' = (h'' - 2\xi h' + (\xi^2 - 1)h)e^{-\xi^2/2} \quad (6.90)$$

finden wir

$$h'' - 2\xi h' + (K - 1)h = 0. \quad (6.91)$$

Diese Gleichung ist linear, homogen und von 2. Ordnung, aber nicht einfach, weil der Koeffizient des Terms  $h'$  nicht konstant ist. Eine sinnvolle Methode für die Lösung ist die Taylor-Entwicklung von  $h(\xi)$  (*Frobenius-Methode*):

$$h(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j \quad (6.92)$$

mit noch unbekanntem  $a_j$ . Dann ist

$$h'(\xi) = \sum_{j=1}^{\infty} j a_j \xi^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) a_{j+1} \xi^j \quad (6.93)$$

und

$$h''(\xi) = \sum_{j=1}^{\infty} j(j+1) a_{j+1} \xi^{j-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)(j+2) a_{j+2} \xi^j. \quad (6.94)$$

Einsetzen in die Gleichung ergibt

$$\sum_{j=0}^{\infty} [(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (K-1)a_j] \xi^j = 0. \quad (6.95)$$

Die beiden Seiten müssen in jeder Ordnung in  $\xi$  gleich sein, weil die  $\xi^j$  linear unabhängig sind, also

$$(j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (K-1)a_j = 0 \quad \forall j. \quad (6.96)$$

Dies ergibt die Rekursionsformel

$$a_{j+2} = \frac{2j+1-K}{(j+1)(j+2)} a_j. \quad (6.97)$$

Die Lösung hat offenbar die Form

$$h(\xi) = h_{\text{gerade}}(\xi) + h_{\text{ungerade}}(\xi), \quad (6.98)$$

wobei

$$h_{\text{gerade}}(\xi) = a_0 + a_2 \xi^2 + a_4 \xi^4 + \dots \quad (6.99)$$

nur von  $a_0$  abhängt und

$$h_{\text{ungerade}}(\xi) = a_1 \xi + a_3 \xi^3 + a_5 \xi^5 + \dots \quad (6.100)$$

nur von  $a_1$  abhängt. Wir haben also zwei freie Parameter  $a_0$  und  $a_1$  in der Lösung, wie für eine Gleichung zweiter Ordnung auch zu erwarten war. Jedoch sind nicht alle so erhaltenen Lösungen quadratintegrabel. Es ist zunächst überraschend, dass es überhaupt beschränkte Lösungen gibt: Für große  $j$  wird Gleichung (6.97) nämlich zu

$$a_{j+2} \approx \frac{2}{j} a_j \quad (6.101)$$

mit der Lösung (ohne Beweis)

$$a_j \approx \frac{C}{(j/2)!} \quad (6.102)$$

mit einer Konstanten  $C$ . Dann ist

$$h(\xi) \approx C \sum_j \frac{1}{(j/2)!} \xi^j \approx C \sum_j \frac{1}{j!} \xi^{2j} = C e^{\xi^2}. \quad (6.103)$$

Aber dann wird

$$\psi(\xi) = h(\xi) e^{-\xi^2/2} \approx C e^{\xi^2/2}, \quad (6.104)$$

was für  $\xi \rightarrow \pm\infty$  divergiert. Der einzige Ausweg ist, dass die Iteration, Gleichung (6.97), abbrechen muss. Ist nämlich  $K = 2n + 1$  mit  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , so ist

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-K}{(n+1)(n+2)} a_n = \frac{0}{(n+1)(n+2)} a_n = 0, \quad (6.105)$$

unabhängig von  $a_n$ , und dann natürlich auch  $a_{n+4} = a_{n+6} = \dots = 0$ . Dann ist  $h(\xi)$  ein Polynom und  $h(\xi) e^{-\xi^2/2}$  verschwindet für  $\xi \rightarrow \pm\infty$ . Für  $K = 2n + 1$  nimmt die Rekursionsformel die Form

$$a_{j+2} = \frac{2(j-n)}{(j+1)(j+2)} a_j \quad (6.106)$$

an. Die ersten paar Lösungen sind:

$n = 0$ :

$$a_2 = \frac{2(0-0)}{1 \times 2} a_0 = 0, \quad (6.107)$$

wähle  $a_1 = 0 \Rightarrow a_3 = a_5 = \dots = 0$  (sonst würde die Folge  $a_n$  nicht abbrechen und die Lösungsfunktion wäre nicht quadratintegabel)

$$\Rightarrow h_0(\xi) = a_0 \quad (6.108)$$

$$\Rightarrow \psi_0(\xi) = a_0 e^{-\xi^2/2} \quad (6.109)$$

( $a_0$  erhalten wir aus der Normierung).

$n = 1$ :

$$a_3 = \frac{2(1-1)}{2 \times 3} a_1 = 0, \quad (6.110)$$

wähle  $a_0 = 0 \Rightarrow a_2 = a_4 = \dots = 0$

$$\Rightarrow h_1(\xi) = a_1 \xi \quad (6.111)$$

$$\Rightarrow \psi_1(\xi) = a_1 \xi e^{-\xi^2/2}. \quad (6.112)$$

$n = 2$ :

$$a_2 = \frac{2(0-2)}{1 \times 2} a_0 = -2a_0, \quad (6.113)$$

$$a_4 = \frac{2(2-2)}{3 \times 4} a_2 = 0, \quad (6.114)$$

wähle  $a_1 = 0$

$$\Rightarrow h_2(\xi) = a_0 - 2a_0 \xi^2 = a_0(1 - 2\xi^2) \quad (6.115)$$

$$\Rightarrow \psi_2(\xi) = a_0(1 - 2\xi^2) e^{-\xi^2/2}. \quad (6.116)$$

$n = 3$ :

$$a_3 = \frac{2(1-3)}{2 \times 3} a_1 = -\frac{2}{3} a_1, \quad (6.117)$$

$$a_5 = \frac{2(3-3)}{4 \times 5} a_3 = 0, \quad (6.118)$$

wähle  $a_0 = 0$

$$\Rightarrow h_3(\xi) = a_1 \xi - \frac{2}{3} a_1 \xi^3 = a_1 \left( \xi - \frac{2}{3} \xi^3 \right) \quad (6.119)$$

$$\Rightarrow \psi_3(\xi) = a_1 \left( \xi - \frac{2}{3} \xi^3 \right) e^{-\xi^2/2}. \quad (6.120)$$

Ohne Beweis geben wir an, dass die allgemeine, normierte Lösung lautet

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.121)$$

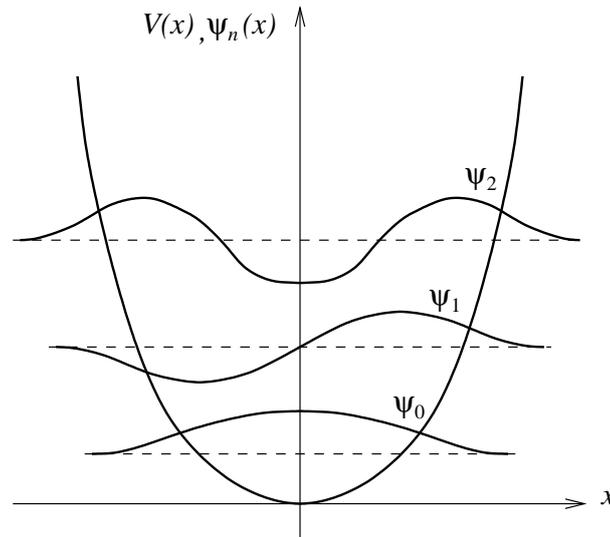
wobei  $H_n(\xi)$  die *Hermite-Polynome* sind. Die ersten Hermite-Polynome lauten

$$H_0(\xi) = 1, \quad (6.122)$$

$$H_1(\xi) = 2\xi, \quad (6.123)$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad (6.124)$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad \dots \quad (6.125)$$



Die Skizze legt die Vermutung nahe, dass  $n$  die Anzahl der Nullstellen von  $\psi_n(x)$  angibt. Das ist tatsächlich für alle  $n$  korrekt.

Die Eigenenergien lauten

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} K(n) = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (6.126)$$

Insbesondere ist die Grundzustandsenergie  $E_0 = \hbar\omega/2$  und damit größer als die minimale klassische Energie,  $E_0^{\text{klassisch}} = \min V(x) = 0$ . Die Differenz nennt man *Nullpunktsenergie* oder, im Zusammenhang mit der Quantenfeldtheorie, auch *Vakuumenergie*. Ihr Auftreten ist ein fundamental quantenmechanisches Phänomen. Wir werden im Rahmen des Dirac-Formalismus eine elegantere Beschreibung des harmonischen Oszillators kennenlernen.

# Kapitel 7

## Dirac-Formalismus

Wir haben im vorigen Kapitel gesehen, dass wir die Dynamik eines Teilchens äquivalent in der Orts- und Impulsdarstellung beschreiben können. Das legt nahe, dass dies nur zwei spezielle Darstellungen einer fundamentalen Theorie sind. Von welcher Art kann diese sein? Die Wellenmechanik führte bereits auf Operatoren und deren Eigenwerte sowie auf das Superpositionsprinzip. Wir können also eine lineare Algebra von Operatoren als fundamentale Theorie erwarten. In diesem Kapitel wird diese Theorie, P. Dirac folgend, axiomatisch aufgebaut. Es wird sich zeigen, dass sie sogar noch allgemeiner ist als gedacht, sie beschreibt nämlich auch Systeme, die sich in der Schrödingerschen Wellenmechanik nicht beschreiben lassen, z.B. Spins.

### 7.1 Zustände

Es ist naheliegend, den *Zustand* eines Systems durch Angabe eines minimalen Satzes von Größen zu beschreiben, der ausreicht, alle Eigenschaften festzulegen. In der klassischen Mechanik wird ein Zustand demnach durch die Angabe der Orte  $q_i$  und Impulse  $p_i$  aller Teilchen charakterisiert. Wir können einen solchen Zustand präparieren, indem wir alle unabhängigen Größen  $q_i, p_i$  messen und das Experiment nur dann weiterführen, wenn sie die gewünschten Werte haben.

#### Quantenmechanische Zustände

Wie sieht das in der Quantenmechanik aus? Wir wollen im Prinzip ebenso vorgehen, wissen aber schon, dass gewisse Größen, wie z.B. Ort und Impuls eines Teilchens, nicht gleichzeitig scharf messbar sind. Wir sagen, diese Größen sind *nicht verträglich*. Wir wollen also zur Präparation eines Quantenzustands eine hinreichend große Zahl von verträglichen Größen messen. Einen so präparierten sogenannten „reinen Zustand“ bezeichnen wir abstrakt durch das Symbol

$$|\dots\rangle, \quad (7.1)$$

z.B.  $|\psi\rangle$  oder  $|n\rangle$ , genannt *Ket-Vektor*. Die Wellenfunktion im Ortsraum,  $\psi(\vec{r}, t)$ , und im Impulsraum  $\bar{\psi}(\vec{p}, t)$ , sind zwei spezielle Darstellungen des Zustands  $|\psi\rangle$  eines Einteilchensystems.

#### Der Hilbert-Raum

Da die Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  einen Vektorraum über  $\mathbb{C}$  bilden, postulieren wir, dass die Zustände  $|\psi\rangle$  dies auch in der allgemeinen Formulierung tun. Dieser Vektorraum aller  $|\psi\rangle$  ist mathematisch ein *Hilbert-Raum*, was einige zusätzliche Eigenschaften impliziert:

1. Es existiert ein *Skalarprodukt*, d.h. jedem Paar  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  von Elementen des Hilbert-Raums  $\mathcal{H}$  ist eine komplexe Zahl  $\langle\alpha|\beta\rangle$  zugeordnet, so dass gilt:

- $\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$
- $\langle\alpha|\beta_1 + \beta_2\rangle = \langle\alpha|\beta_1\rangle + \langle\alpha|\beta_2\rangle$
- $\langle\alpha|c\beta\rangle = c\langle\alpha|\beta\rangle = \langle c^*\alpha|\beta\rangle$  für  $c \in \mathbb{C}$
- $\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0$
- $\langle\alpha|\alpha\rangle = 0$  nur für den Nullvektor  $|\alpha\rangle = 0$ . Bemerkung: Wir schreiben den Nullvektor als  $0 \in \mathcal{H}$  und nicht als  $|0\rangle$ , da  $|0\rangle$  oft zur Bezeichnung des Grundzustandes verwendet wird.

Den linken Teil des Skalarprodukts  $\langle\alpha|\beta\rangle$  nennt man den *Bra-Vektor*  $\langle\alpha|$ . Bilden alle  $|\alpha\rangle$  einen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$ , so bilden die  $\langle\alpha|$  den zugehörigen *dualen Raum*  $\mathcal{H}^*$ . Dies ist jedoch nur eine zusätzliche Nomenklatur. Der Begriff des Skalarprodukts ist eigentlich ausreichend.

Zwei Vektoren  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$  nennen wir *orthogonal*, wenn  $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$  gilt. Als *Norm* von  $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$  definieren wir

$$\|\alpha\| := \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}. \quad (7.2)$$

2. Hat der Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  die endliche Dimension  $N$ , so bilden  $N$  beliebige, aber linear unabhängige Vektoren  $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \dots, |\alpha_N\rangle \in \mathcal{H}$  eine *Basis* von  $\mathcal{H}$ , d.h. jedes  $|\beta\rangle \in \mathcal{H}$  lässt sich als Linearkombination der  $|\alpha_i\rangle$  schreiben.

Wir können insbesondere aus jeder Basis durch das Gram-Schmidtsche Orthonormalisierungsverfahren eine *Orthonormalbasis* erzeugen. Dann gilt  $\langle\alpha_i|\alpha_j\rangle = \delta_{ij}$ .

3. Für die meisten physikalischen Systeme ist der Hilbert-Raum unendlichdimensional. Das führt zu mathematischen Problemen, auf die wir hier nicht eingehen. Unter geeigneten zusätzlichen Bedingungen an den Hilbert-Raum  $\mathcal{H}$  kann man aber alle Begriffe sauber definieren, solange die Dimension von  $\mathcal{H}$  *abzählbar* unendlich ist ( $N = \aleph_0$ , „Aleph-Null“).

Beispiel: die quadratintegrablen Funktionen auf  $\mathbb{R}^3$  bilden einen Hilbert-Raum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  unendlicher Dimension. Dabei ist das Skalarprodukt definiert als

$$\langle\varphi|\psi\rangle := \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \quad (7.3)$$

## Der Dirac-Raum

Die bislang eingeführten Begriffe sind aber noch nicht allgemein genug. So können wir noch keine Streuzustände beschreiben. Denn für Streuzustände existiert für jede Energie im kontinuierlichen Spektrum mindestens eine Eigenfunktion, wie wir in Abschnitt 6.1 gesehen haben. Der Raum, der von diesen Streuzuständen aufgespannt wird, ist daher sicher von *überabzählbarer* Dimension und daher kein Hilbert-Raum. Ohne Beweise stellen wir fest, dass eine Erweiterung des Hilbert-Raums um Streuzustände möglich ist, dies führt auf den *Dirac-Raum*. Die Streuzustände werden durch *uneigentliche* (oder *Dirac-*) Vektoren beschrieben.

Da die Dirac-Vektoren nicht abzählbar sind, können sie nicht durch diskrete, sondern nur durch kontinuierliche Quantenzahlen charakterisiert werden. Ein Beispiel ist die Energie  $E$  von Streuzuständen, ein anderes ist die Wellenzahl  $k$  von ebenen Wellen in einer Dimension. Als Orthonormalitätsbedingung fordert man für solche Zustände  $|\varphi_p\rangle, |\varphi_{p'}\rangle, p, p' \in \mathbb{R}$ , dass gilt

$$\langle\varphi_p|\varphi_{p'}\rangle = \delta(p - p'). \quad (7.4)$$

Bei Linearkombinationen von Dirac-Vektoren muss die Summe durch ein Integral ersetzt werden.

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \quad \text{für Hilbert-Vektoren,} \quad (7.5)$$

$$|\psi\rangle = \int dp b(p) |\varphi_p\rangle \quad \text{für Dirac-Vektoren.} \quad (7.6)$$

Existieren sowohl gebundene als auch ungebundene Zustände (z.B. beim Kasten endlicher Tiefe), so treten Beiträge beider Arten auf,

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle + \int dp b(p) |\varphi_p\rangle. \quad (7.7)$$

## 7.2 Lineare Operatoren

Wir hatten in der Wellenmechanik gesehen, dass Messgrößen („Observable“) durch *lineare* Operatoren auf dem Raum der Wellenfunktionen dargestellt werden. In der allgemeinen Formulierung haben wir es also mit linearen Operatoren auf dem Hilbert- (oder Dirac-) Raum zu tun. Ein Operator  $A$  auf dem Raum  $\mathcal{H}$  hat die Form

$$A : \begin{array}{l} D_A \mapsto W_A \\ |\alpha\rangle \rightarrow A|\alpha\rangle, \end{array} \quad (7.8)$$

wobei  $D_A, W_A \subseteq \mathcal{H}$  der Definitions- bzw. Wertebereich sind. Linearität bedeutet

$$A(\lambda_1|\alpha_1\rangle + \lambda_2|\alpha_2\rangle) = \lambda_1 A|\alpha_1\rangle + \lambda_2 A|\alpha_2\rangle. \quad (7.9)$$

Zu jedem Operator  $A$  definiert man den *adjungierten* Operator  $A^\dagger$  („A-Kreuz“) gemäß

$$\langle\alpha|A^\dagger|\beta\rangle := (\langle\beta|A|\alpha\rangle)^* \quad (7.10)$$

für alle  $|\alpha\rangle \in D_A$ . Den Definitionsbereich  $D_{A^\dagger}$  von  $A^\dagger$  wählen wir als die größte Menge  $D_{A^\dagger} \subseteq \mathcal{H}$  von Vektoren  $|\beta\rangle$ , für die die rechte Seite existiert.

Man kann dann zeigen, dass gilt

$$(A^\dagger)^\dagger = A, \quad (7.11)$$

$$(A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger \quad (7.12)$$

$$(cA)^\dagger = c^* A^\dagger \quad \text{für } c \in \mathbb{C}, \quad (7.13)$$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger. \quad (7.14)$$

Aus der Definition Gl. (7.10) folgt auch, dass der zum Ket-Vektor  $|\phi\rangle = A|\psi\rangle$  gehörende Bra-Vektor  $\langle\phi| = \langle\psi|A^\dagger$  lautet.

## Hermitesche Operatoren

Ein *hermitescher* Operator ist definiert durch  $D_A = D_{A^\dagger} = \mathcal{H}$  und

$$A|\alpha\rangle = A^\dagger|\alpha\rangle \quad \forall |\alpha\rangle \in \mathcal{H} \quad (7.15)$$

oder kurz:  $A = A^\dagger$ .

Die Eigenschaften hermitescher Operatoren ergeben sich im Wesentlichen analog zu denen hermitescher *Matrizen* in der linearen Algebra. Tatsächlich können wir  $\langle\alpha|A|\beta\rangle$  als *Matrixelemente* auffassen. Wir verwenden daher dieselben Bezeichnungen wie in der linearen Algebra. Es sei aber daran erinnert, dass die Analogie nicht perfekt ist, da der Hilbert-Raum i.A. unendlichdimensional ist.

Wichtig sind v.a. die Eigenwerte und Eigenvektoren.  $|a\rangle$  ist ein *Eigenvektor* (*Eigenzustand*) zum *Eigenwert*  $a$  des Operators  $A$ , wenn die Eigenwertgleichung

$$A|a\rangle = a|a\rangle \quad (7.16)$$

erfüllt ist. Für hermitesche Operatoren gilt:

1. Alle Eigenwerte sind reell. Beweis:

$$\langle a|A|a\rangle = \langle a|a|a\rangle = a||a||^2 \quad (7.17)$$

und

$$\langle a|A^\dagger|a\rangle = \langle a|a|a\rangle^* = a^*||a||^2. \quad (7.18)$$

Da  $A = A^\dagger$  folgt  $a = a^*$ , also ist  $a \in \mathbb{R}$ . Allgemeiner sind sogar alle Erwartungswerte reell: für beliebiges  $|\alpha\rangle$  ist

$$\langle\alpha|A^\dagger|\alpha\rangle = \langle\alpha|A|\alpha\rangle^* \quad (7.19)$$

und andererseits wegen  $A = A^\dagger$

$$\langle\alpha|A^\dagger|\alpha\rangle = \langle\alpha|A|\alpha\rangle, \quad (7.20)$$

also

$$\langle\alpha|A|\alpha\rangle = \langle\alpha|A|\alpha\rangle^*. \quad (7.21)$$

Da alle bekannten Messgrößen (Observable) nur *reelle* Messwerte zeigen, liegt es nahe, Observable nicht durch irgendwelche linearen Operatoren darzustellen, sondern durch hermitesche. Dann sind alle Erwartungswerte garantiert reell.

2. Es existiert ein *vollständiges Orthonormalsystem* (eine Orthonormalbasis) von Eigenzuständen. D.h. es existiert eine Basis  $\{|a_i\rangle\}$  mit

$$\langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij} \quad (7.22)$$

und der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \mathbb{1}. \quad (7.23)$$

Zur Illustration der Vollständigkeitsrelation beachten wir, dass man jeden Zustand  $|\alpha\rangle$  in ein vollständiges Orthonormalsystem entwickeln kann. Das bedeutet, dass Koeffizienten  $c_i \in \mathbb{C}$  existieren mit

$$|\alpha\rangle = \sum_j c_j |a_j\rangle \quad (7.24)$$

$$\Rightarrow \langle a_i|\alpha\rangle = \sum_j c_j \underbrace{\langle a_i|a_j\rangle}_{\delta_{ij}} = c_i \quad (7.25)$$

$$\Rightarrow |\alpha\rangle = \sum_j \underbrace{\langle a_j | \alpha \rangle}_{\text{Zahl}} |a_j\rangle = \sum_j |a_j\rangle \langle a_j | \alpha \rangle. \quad (7.26)$$

Da das für alle  $|\alpha\rangle$  gilt, können wir den Vektor  $|\alpha\rangle$  weglassen und die Operatoridentität

$$\sum_j |a_j\rangle \langle a_j| = \mathbb{1} \quad (7.27)$$

schreiben.

Wir haben uns hier auf eigentliche (Hilbert-) Vektoren beschränkt. Für uneigentliche (Dirac-) Vektoren müssen wir wie oben  $\delta_{ij}$  durch eine  $\delta$ -Funktion und die Summe  $\sum_i$  durch ein Integral ersetzen.

Lassen wir  $A$  auf einen Zustand  $|\alpha\rangle$  wirken, so erhalten wir

$$\begin{aligned} A|\alpha\rangle &= \sum_i A|a_i\rangle \langle a_i | \alpha \rangle \\ &= \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i | \alpha \rangle. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Da das für alle  $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$  gilt, folgt die *Spektraldarstellung* des Operators,

$$A = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i|. \quad (7.29)$$

3. Zwei hermitesche Operatoren  $A, B$  sind genau dann vertauschbar,  $[A, B] = 0$ , wenn sie ein *gemeinsames* vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen besitzen.

### Unitäre Operatoren

Wir definieren nun den zu  $A$  *inversen* Operator: Ist die Abbildung

$$|\alpha\rangle \rightarrow A|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad (7.30)$$

umkehrbar eindeutig, dann ist der zu  $A$  inverse Operator  $A^{-1}$  definiert durch

$$A^{-1}|\beta\rangle = |\alpha\rangle. \quad (7.31)$$

Es gilt dann

$$A^{-1}A = AA^{-1} = \mathbb{1} \quad (7.32)$$

und

$$(A^\dagger)^{-1} = (A^{-1})^\dagger. \quad (7.33)$$

Schließlich definieren wir noch *unitäre* Operatoren  $U$  durch  $\mathcal{D}_U = \mathcal{D}_{U^\dagger} = \mathcal{H}$  und

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbb{1} \quad (7.34)$$

oder äquivalent

$$U^\dagger = U^{-1}. \quad (7.35)$$

Unitäre Operatoren haben wie hermitesche ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen. Ihre Eigenwerte sind jedoch komplex mit dem Betrag eins, denn für einen normierten Eigenzustand  $|u_i\rangle$  gilt

$$\begin{aligned} \mathbb{1} &= \langle u_i | u_i \rangle = \langle u_i | U^\dagger U | u_i \rangle = \langle u_i | U^\dagger u_i | u_i \rangle = u_i \langle u_i | U^\dagger | u_i \rangle = u_i (\langle u_i | U | u_i \rangle)^* = u_i u_i^* \langle u_i | u_i \rangle \\ &= |u_i|^2. \end{aligned} \quad (7.36)$$

Unter einer *unitären Transformation* versteht man die *gleichzeitige* Transformation von Zuständen gemäß

$$|\alpha\rangle \rightarrow U|\alpha\rangle, \quad \langle \alpha| \rightarrow \langle \alpha| U^\dagger \quad (7.37)$$

und von Operatoren gemäß

$$A \rightarrow UAU^\dagger. \quad (7.38)$$

Die Relevanz der unitären Transformationen besteht darin, dass alle experimentell zugänglichen Größen bei solchen Transformationen unverändert bleiben. Genauer sind alle Skalarprodukte und Matrixelemente invariant unter unitären Transformationen:

$$\langle \alpha | \beta \rangle \rightarrow \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle \quad (7.39)$$

und

$$\langle \alpha | A | \beta \rangle \rightarrow \langle \alpha | U^\dagger U A U^\dagger U | \beta \rangle = \langle \alpha | A | \beta \rangle. \quad (7.40)$$

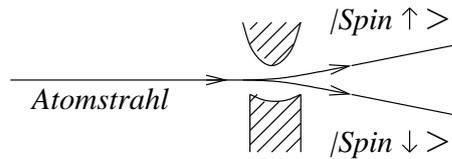
### 7.3 Postulate der Quantenmechanik

Mit Hilfe des bisher eingeführten Formalismus können wir nun die der Quantenmechanik zugrundeliegenden Postulate in moderner Form ausdrücken. Wie immer müssen sich solche Postulate durch Vergleich mit dem Experiment bewähren.

1. Eine Observable wird durch einen *hermiteschen Operator* beschrieben. Die Observable ist dabei letztlich durch die Messapparatur und den Messprozess charakterisiert.
2. Ein reiner Zustand wird durch einen Vektor oder präziser durch einen *Strahl* im Hilbert-Raum (bzw. Dirac-Raum) beschrieben. Ein Strahl ist eine Menge  $\{c|\psi\rangle \mid c \in \mathbb{C}\}$  für  $|\psi\rangle \neq 0$ , d.h. ein Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  ohne Beachtung der Normierung. Ein Strahl ist ein eindimensionaler Unter-Hilbert-Raum.
3. Eine Messung ist eine Wechselwirkung zwischen dem System und einer Messapparatur. Wir denken uns den ursprünglichen Zustand  $|\psi\rangle$  in Eigenzustände  $|a_j\rangle$  der zu messenden Observablen  $A$  zerlegt,

$$|\psi\rangle = \sum_j |a_j\rangle \langle a_j|\psi\rangle, \quad (7.41)$$

dies ist natürlich eine Identität. Die Messung besteht nun in einer Filterung oder Trannung der verschiedenen Eigenzustände. Dies ist besonders augenfällig beim Stern-Gerlach-Experiment. Ein Zustand  $|a_j\rangle$  tritt dabei offenbar mit der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\langle a_j|\psi\rangle$  auf, also mit der Wahrscheinlichkeit  $|\langle a_j|\psi\rangle|^2$ . Die entsprechend gefilterten oder getrennten Zustände sind nun reine Eigenzustände  $|a_j\rangle$ . Das nennt man etwas unglücklich *Zustandsreduktion* des Zustands  $|\psi\rangle$  auf  $|a_j\rangle$ , oder auch „Kollaps der Wellenfunktion“. Dieser Vorgang ist nicht so geheimnisvoll, wie er in der populärwissenschaftlichen Literatur manchmal dargestellt wird, sondern eine Folge der Konstruktion der Messapparatur, vgl. wieder das Stern-Gerlach-Experiment.



Für das Stern-Gerlach-Experiment bedeutet die Zustandsreduktion nur, dass sich die Atome z.B. im oberen Teilstrahl alle im Zustand  $|\text{Spin } \uparrow\rangle$  befinden. Die Zustandsreduktion hat insbesondere nichts damit zu tun, ob ein menschlicher Beobachter das Experiment verfolgt. Wir kommen auf das Messproblem am Ende der Vorlesung zurück.

4. Die möglichen Messwerte einer Observablen  $A$  sind deren Eigenwerte  $a_j$ . Unter 3. hatten wir gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit für die Beobachtung des Eigenzustands  $|a_j\rangle$  gegeben ist durch  $|\langle a_j|\psi\rangle|^2$ . Dies können wir noch etwas anders begründen: der Erwartungswert von  $A$  im Zustand  $|\psi\rangle$  lautet

$$\begin{aligned} \langle \psi|A|\psi\rangle &= \langle \psi| \underbrace{\sum_i |a_i\rangle \langle a_i|}_{=\mathbb{1}} A \underbrace{\sum_j |a_j\rangle \langle a_j|}_{=\mathbb{1}} |\psi\rangle = \sum_{ij} \langle \psi|a_i\rangle \underbrace{\langle a_i|A|a_j\rangle}_{\langle a_i|a_j\rangle} \langle a_j|\psi\rangle \\ &= \sum_{ij} \langle \psi|a_i\rangle a_j \underbrace{\langle a_i|a_j\rangle}_{\delta_{ij}} \langle a_j|\psi\rangle = \sum_i |\langle a_i|\psi\rangle|^2 a_i, \end{aligned} \quad (7.42)$$

vgl. auch Gl. (7.16). Wir finden also den Messwert  $a_i$  mit der Wahrscheinlichkeit  $|\langle a_i|\psi\rangle|^2$ .

### 7.4 Verträgliche und nicht verträgliche Observable

Das Phänomen der Zustandsreduktion führt in Verbindung mit nicht verschwindenden Kommutatoren  $[A, B] \neq 0$  zu Effekten, die kein klassisches Analogon haben. Wir hatten schon gesehen, dass nicht verträgliche Observable  $A, B$  kein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen haben. Die Messung von  $B$  und dann  $A$  führt i.A. zu einem anderen Zustand als die Messung von  $A$  und dann  $B$ :

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{B} |b_i\rangle \text{ mit Wahrsch. } |\langle b_i|\psi\rangle|^2 & \xrightarrow{A} |a_j\rangle \text{ mit Wahrsch. } |\langle a_j|b_i\rangle|^2 \\ \xrightarrow{A} |a_j\rangle \text{ mit Wahrsch. } |\langle a_j|\psi\rangle|^2 & \xrightarrow{B} |b_i\rangle \text{ mit Wahrsch. } |\langle b_i|a_j\rangle|^2 \end{cases}$$

Da  $|a_j\rangle$  und  $|b_i\rangle$  nicht Elemente desselben vollständigen Orthonormalsystems sind, sind sie i.A. weder identisch noch orthogonal. Die Messung von  $A$  zerstört („löscht“) die Präparation eines Eigenzustands  $|b_i\rangle$  von  $B$  durch die vorherige Messung von  $B$ . Sind  $A$  und  $B$  hingegen verträglich, so zerstört die Messung von  $A$  den präparierten Eigenzustand nicht. In diesem Fall spielt die Reihenfolge der Messungen keine Rolle.

Allgemein definieren wir einen *vollständigen* Satz kommutierender Observablen  $A, B, C, \dots$  dadurch, dass sie *genau ein* gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen

$$|a_i, b_j, c_k, \dots\rangle \quad (7.43)$$

haben. Dabei berücksichtigen wir nur solche Observable, die nicht trivial zusammenhängen, z.B. kommutiert  $A^2 := AA$  immer mit  $A$ .

Die Messung eines vollständigen Satzes  $A, B, C, \dots$  liefert die maximal mögliche Information über einen Zustand. Sie präpariert zugleich einen reinen Zustand charakterisiert durch die gemessenen Eigenwerte  $a_i, b_j, c_k, \dots$ . Es ist zu beachten, dass die Wahl des vollständigen Satzes  $A, B, C, \dots$  nicht eindeutig ist. Es gibt also verschiedene vollständige Sätze für dasselbe System. Beispiel: für ein Teilchen im dreidimensionalen Raum sind

$$\{\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3\}, \{\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3\}, \{\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{p}_3\}, \{\hat{x}_1 + \hat{x}_3, \hat{p}_2, \hat{x}_1 - \hat{x}_3\}, \dots \quad (7.44)$$

vollständige Sätze kommutierender Observabler, aber nicht

$$\{\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3, \hat{p}_1\}, \{\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{p}_2\}, \{\hat{x}_2, \hat{p}_2\}, \dots \quad (7.45)$$

und auch nicht

$$\{\hat{x}_1, \hat{x}_2\}, \dots \quad (7.46)$$

da  $\hat{x}_1$  und  $\hat{x}_2$  zwar kommutieren, aber keinen vollständigen Satz bilden.

## Schwankungen

Die Schwankung

$$\Delta A := \sqrt{\langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2} = \sqrt{\langle \psi | (A - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle} \quad (7.47)$$

der Observablen  $A$  im Zustand  $|\psi\rangle$  hat einen wichtigen Zusammenhang mit den Eigenzuständen von  $A$ : Es gilt  $\Delta A = 0$  *genau dann*, wenn  $|\psi\rangle$  Eigenzustand von  $A$  ist. Beweis:

1. Ist  $|\psi\rangle = |a_i\rangle$  ein normierter Eigenzustand zum Eigenwert  $a_i$ , so folgt

$$\begin{aligned} \Delta A^2 &= \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2 = \langle a_i | A a_i | a_i \rangle - \langle a_i | a_i | a_i \rangle^2 = a_i \langle a_i | A | a_i \rangle - a_i^2 \langle a_i | a_i \rangle^2 \\ &= a_i^2 (\langle a_i | a_i \rangle - \langle a_i | a_i \rangle) = 0. \end{aligned} \quad (7.48)$$

2. Ist umgekehrt  $\Delta A^2 = 0$ , so folgt (mit  $|\psi\rangle$  o.B.d.A. normiert)

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - \langle \psi | A | \psi \rangle^2 = \langle \psi | (A - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \underbrace{\sum_j |a_j\rangle \langle a_j|}_{=\mathbb{1}} (A - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \sum_j |a_j\rangle \langle a_j| (a_j - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2 | \psi \rangle = \sum_j |\langle \psi | a_j \rangle|^2 (a_j - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Hier wurde verwendet, dass  $\langle a_j | A = \langle a_j | a_j$  gilt, was aus Gl. (7.16) folgt. Die Summanden sind alle nicht-negativ. Daher müssen sie alle verschwinden:

$$|\langle \psi | a_j \rangle|^2 (a_j - \langle \psi | A | \psi \rangle)^2 = 0 \quad \forall j. \quad (7.50)$$

Da die  $|a_j\rangle$  eine Basis bilden, muss ein  $j$  existieren mit  $\langle \psi | a_j \rangle \neq 0$ . Es folgt

$$a_j - \langle \psi | A | \psi \rangle = 0 \quad (7.51)$$

$$\Rightarrow a_j = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (7.52)$$

Damit folgt aber für alle  $a_k \neq a_j$ , dass gilt

$$a_k - \langle \psi | A | \psi \rangle \neq 0 \quad (7.53)$$

$$\Rightarrow \langle \psi | a_k \rangle = 0. \quad (7.54)$$

$|\psi\rangle$  ist also eine Linearkombination von höchstens solchen  $|a_k\rangle$ , für die  $a_k = a_j$  gilt, die also mit  $|a_j\rangle$  entartet sind. Damit ist

$$|\psi\rangle = \sum_{\substack{k \\ a_k = a_j}} c_k |a_k\rangle \quad (7.55)$$

$$\Rightarrow A|\psi\rangle = \sum_{\substack{k \\ a_k = a_j}} c_k a_j |a_k\rangle = a_j |\psi\rangle \quad (7.56)$$

und  $|\psi\rangle$  ist also Eigenzustand von  $A$ .

Die bewiesene Aussage bedeutet, dass von allen Zuständen genau die Eigenzustände eine verschwindende Schwankung haben, also *scharf messbar* sind. Ist das System nicht in einem Eigenzustand von  $A$ , z.B. aufgrund einer vorhergehenden Messungen einer unverträglichen Observable  $B$  mit  $[A, B] \neq 0$ , so ist  $A$  nicht scharf messbar. Wir finden also einen Zusammenhang zwischen der Unverträglichkeit von Observablen und deren Schwankungen. Dieser wird im Folgenden exakt formuliert.

### Allgemeine Unschärferelation

Wir betrachten zwei Observable (hermitesche Operatoren)  $A, B$  und einen Zustand  $|\psi\rangle$ . Hilfsweise definieren wir die beiden Vektoren

$$|\alpha\rangle := a|\psi\rangle := (A - \langle\psi|A|\psi\rangle)|\psi\rangle, \quad (7.57)$$

$$|\beta\rangle := b|\psi\rangle := (B - \langle\psi|B|\psi\rangle)|\psi\rangle. \quad (7.58)$$

Die Schwarzzsche Ungleichung für  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$  lautet

$$\|\alpha\|^2 \|\beta\|^2 \geq |\langle\alpha|\beta\rangle|^2 = \langle\alpha|\beta\rangle \langle\beta|\alpha\rangle. \quad (7.59)$$

Da  $a, b$  ebenfalls hermitesche Operatoren sind, definiert in Glg. (7.57) und (7.58), gilt

$$\|\alpha\|^2 := \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\psi|(A - \langle\psi|A|\psi\rangle)^2|\psi\rangle = \Delta A^2, \quad (7.60)$$

$$\|\beta\|^2 := \langle\beta|\beta\rangle = \langle\psi|(B - \langle\psi|B|\psi\rangle)^2|\psi\rangle = \Delta B^2. \quad (7.61)$$

Die Skalarprodukte lassen sich schreiben als

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\psi|ab|\psi\rangle = \langle\psi|\left(\frac{ab+ba}{2} + \frac{ab-ba}{2}\right)|\psi\rangle = \frac{1}{2}\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle + \frac{1}{2}\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle, \quad (7.62)$$

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\psi|ba|\psi\rangle = \langle\psi|\left(\frac{ab+ba}{2} - \frac{ab-ba}{2}\right)|\psi\rangle = \frac{1}{2}\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle. \quad (7.63)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\beta\rangle \langle\beta|\alpha\rangle &= \left(\frac{1}{2}\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle + \frac{1}{2}\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle\right) \left(\frac{1}{2}\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle - \frac{1}{2}\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle\right) \\ &= \frac{1}{4}(\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle)^2 - \frac{1}{4}(\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle)^2 \\ &= \frac{1}{4}(\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle)^2 + \frac{1}{4}(\langle\psi|i[a, b]|\psi\rangle)^2. \end{aligned} \quad (7.64)$$

Nun sind  $ab+ba$  und  $i[a, b]$  hermitesch:

$$(ab+ba)^\dagger = b^\dagger a^\dagger + a^\dagger b^\dagger = ba+ab = ab+ba \quad (7.65)$$

und

$$(i[a, b])^\dagger = -i(ab-ba)^\dagger = -i(b^\dagger a^\dagger - a^\dagger b^\dagger) = -i(ba-ab) = i(ab-ba) = i[a, b] \quad (7.66)$$

(beachte, dass der Kommutator  $[a, b]$  selbst nicht hermitesch ist, sondern antihermitesch:  $[a, b]^\dagger = -[a, b]$ ). Die Erwartungswerte hermitescher Operatoren sind reell und deren Quadrate sind dann ebenfalls reell und nicht-negativ. Es folgt, dass gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{4}(\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle)^2 + \frac{1}{4}(\langle\psi|i[a, b]|\psi\rangle)^2 &= \frac{1}{4}(\langle\psi|(ab+ba)|\psi\rangle)^2 + \frac{1}{4}|\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle|^2 \\ &\geq \frac{1}{4}|\langle\psi|[a, b]|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{4}|\langle\psi|[A, B]|\psi\rangle|^2. \end{aligned} \quad (7.67)$$

Wir haben hier noch benutzt, dass die Zahlen  $\langle \psi|A|\psi\rangle$ ,  $\langle \psi|B|\psi\rangle$  mit jedem Operator kommutieren. Also folgt insgesamt

$$\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \frac{1}{4} \left| \langle \psi|[A, B]|\psi\rangle \right|^2 \quad (7.68)$$

und schließlich

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle \psi|[A, B]|\psi\rangle \right|. \quad (7.69)$$

Dies ist die *verallgemeinerte Heisenbergsche Unschärferelation*. Offensichtlich erhalten wir wegen  $[x_i, p_i] = i\hbar$  die bekannte Orts-Impuls-Unschärferelation als Spezialfall. Andererseits können wir jetzt für zwei beliebige Observable die Unschärferelation aufstellen. Insbesondere erhalten wir für verträgliche Observable,  $[A, B] = 0$ , keine Einschränkung. Es ist daher im Prinzip möglich, sie scharf zu messen, ohne dass sich die Messungen stören.

## 7.5 Zeitentwicklung

Ein quantenmechanisches System kann in einem beliebigen Zustand  $|\psi\rangle$  präpariert werden. Die eigentlich interessante Frage ist, wie es sich danach mit fortschreitender Zeit entwickelt. Wir interessieren uns also für die *Dynamik*. Die naheliegende Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung aus der Wellenmechanik ist (Postulat!)

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (7.70)$$

Gesucht ist  $|\psi(t)\rangle$ ,  $t > t_0$ , für gegebenes  $|\psi(t_0)\rangle$ .

Wir schreiben

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle. \quad (7.71)$$

Dabei haben wir das Problem natürlich nur auf die Bestimmung des Operators  $\hat{U}(t, t_0)$  abgewälzt.  $\hat{U}(t, t_0)$  heißt *Zeitentwicklungsoperator*.  $\hat{U}$  muss folgende Eigenschaften haben:

1.  $\hat{U}(t, t_0)$  ist *linear*. Da die Schrödinger-Gleichung linear ist, erfüllen ihre Lösungen das Superpositionsprinzip. Das ist aber nur sichergestellt, wenn  $\hat{U}$  linear ist.
2.  $\hat{U}(t, t_0)$  muss die Norm erhalten:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle. \quad (7.72)$$

Es folgt

$$\langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle. \quad (7.73)$$

Da das für alle  $|\psi(t_0)\rangle$  gelten muss, folgt  $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbb{1}$ .  $\hat{U}$  ist also *unitär*.

3. Offensichtlich ist  $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ .
4.  $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t') \hat{U}(t', t_0) \forall t' \in [t_0, t]$  folgt aus der Definition.
5. Ist  $\hat{H}$  zeitunabhängig, was wir hier immer annehmen, so ist die Wahl des Nullpunktes der Zeitmessung beliebig und  $\hat{U}(t, t_0)$  kann daher nur von der Zeitdifferenz abhängen:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t - t_0). \quad (7.74)$$

Aber wie sieht  $\hat{U}(t, t_0)$  explizit aus? Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (7.75)$$

für alle  $|\psi(t_0)\rangle$ . Es folgt eine Differentialgleichung für eine operatorwertige Funktion,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \quad (7.76)$$

Die Anfangsbedingung lautet  $\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ .

Wir machen denselben Ansatz, den wir für die entsprechende Gleichung für eine zahlenwertige Funktion machen würden:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right). \quad (7.77)$$

Probe:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = i\hbar \frac{d}{dt} \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) = \hat{H} \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \quad (7.78)$$

Aber können wir mit Operatoren einfach so rechnen? Funktionen von Operatoren lassen sich sauber über deren Taylor-Entwicklung definieren, also für einen Operator  $\hat{A}$ :

$$e^{\hat{A}} := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n, \quad (7.79)$$

was die Definition auf positiv-ganzzahlige Potenzen von Operatoren zurückführt. Diese sind aber wohldefiniert:  $\hat{A}^0 = \mathbb{1}$ ,  $\hat{A}^1 = \hat{A}$ ,  $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$ ,  $\hat{A}^3 = \hat{A}\hat{A}\hat{A}$ , ... Also behaupten wir

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \hat{H}^n (t-t_0)^n. \quad (7.80)$$

Es folgt

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^{n-1} \hat{H}^n n (t-t_0)^{n-1} \quad (7.81)$$

und mit  $m = n - 1$

$$\begin{aligned} \dots &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^m \hat{H}^{m+1} (m+1) (t-t_0)^m = \hat{H} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^m \hat{H}^m (t-t_0)^m \\ &= \hat{H} \hat{U}(t, t_0). \end{aligned} \quad (7.82)$$

Die Lösung ist also korrekt. Die Anfangsbedingung ist ebenfalls erfüllt:

$$\exp\left(-\frac{i\hat{H}(t_0-t_0)}{\hbar}\right) = \exp(0\mathbb{1}) = \mathbb{1}. \quad (7.83)$$

Der Zeitentwicklungsoperator erfüllt die oben geforderten Bedingungen, insbesondere ist er unitär:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{U}(t, t_0) &= \left[ \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \right]^\dagger \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \\ &= \exp\left(+\frac{i\hat{H}^\dagger(t-t_0)}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \stackrel{\hat{H}^\dagger = \hat{H}}{=} \mathbb{1}, \end{aligned} \quad (7.84)$$

wobei wir die Identität

$$(e^{\hat{A}})^\dagger = \left( \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n \right)^\dagger = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\hat{A}^\dagger)^n = e^{\hat{A}^\dagger} \quad (7.85)$$

und die Hermitizität von  $\hat{H}$  ausgenutzt haben. Nur für hermitesches  $\hat{H}$  ist der Zeitentwicklungsoperator unitär.

Nun können wir die Zeitabhängigkeit von uns interessierenden Größen ausrechnen, z.B. von Erwartungswerten wie

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle. \quad (7.86)$$

Wir haben hier ohne weitere Diskussion die Zeitentwicklung den Zuständen zugeordnet, während die Observable keine Zeitabhängigkeit (es sei denn eine explizite) haben. Dies bezeichnet man als *Schrödinger-Bild*. Es ist jedoch nur eine von mehreren möglichen Betrachtungsweisen, wie wir sehen werden.

## Heisenberg-Bild

Die Idee hinter dem *Heisenberg-Bild* ist, die Zeitentwicklung den Observablen zuzuordnen und stattdessen die Zustände zeitunabhängig zu lassen. Anhand des Erwartungswertes  $\langle A \rangle(t)$  lässt sich dies gut darstellen:

$$\langle A \rangle(t) = \langle \psi(t_0) | \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle =: \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle \quad (7.87)$$

mit

$$|\psi_H\rangle = |\psi(t_0)\rangle = \hat{U}(t, t_0)^\dagger |\psi(t)\rangle, \quad (7.88)$$

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0). \quad (7.89)$$

Der Subskript  $H$  bezeichnet Größen im Heisenberg-Bild. Größen im Schrödinger-Bild lassen wir ohne Subskript. Der Übergang zwischen den beiden Bildern ist offenbar eine unitäre Transformation und ändert daher die beobachtbaren Größen nicht.

Im Heisenberg-Bild sind die Zustandsvektoren  $|\psi_H\rangle$  konstant in der Zeit, es existiert also keine Schrödinger-Gleichung, die ihre Zeitentwicklung beschreiben würde. Andererseits benötigen wir jetzt eine Bewegungsgleichung für Observable  $\hat{A}_H(t)$ . Diese erhalten wir aus

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} \left[ \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \right] \\
&= \frac{d}{dt} \left[ \exp\left(\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \right] \\
&= \frac{i\hat{H}}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \\
&\quad - \exp\left(\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \hat{A} \exp\left(-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \frac{i\hat{H}}{\hbar} \\
&= \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H} \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) - \hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \hat{H} \right].
\end{aligned} \tag{7.90}$$

Nun beachten wir, dass  $\hat{U}(t, t_0)$  mit  $\hat{H}$  kommutiert, da gilt

$$\begin{aligned}
[\hat{U}(t, t_0), \hat{H}] &= \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \hat{H}^n (t-t_0)^n, \hat{H} \right] \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n (t-t_0)^n \underbrace{[\hat{H}^n, \hat{H}]}_{=0} = 0.
\end{aligned} \tag{7.91}$$

Damit ist aber

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{U}(t, t_0)^\dagger \hat{U}(t, t_0)}_{=\mathbb{1}} \hat{H} = \hat{H}_H, \tag{7.92}$$

also ist der Hamilton-Operator im Schrödinger- und Heisenberg-Bild identisch. Es folgt:

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \dots = \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}_H \hat{A}_H(t) - \hat{A}_H(t) \hat{H}_H \right] = -\frac{i}{\hbar} \left[ \hat{A}_H(t), \hat{H}_H \right]. \tag{7.93}$$

Wir erhalten die *Heisenberg-Gleichung*

$$i\hbar \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \left[ \hat{A}_H(t), \hat{H}_H \right]. \tag{7.94}$$

Diese ist äquivalent zur Schrödinger-Gleichung. Ohne Beweis geben wir die Gleichung noch für den Fall an, dass  $\hat{A}$  auch explizit, d.h. im Schrödinger-Bild, von der Zeit abhängt. Mit der *Definition*

$$\frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t} := \hat{U}(t, t_0)^\dagger \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \tag{7.95}$$

ist

$$i\hbar \frac{d\hat{A}_H}{dt} = \left[ \hat{A}_H, \hat{H}_H \right] + i\hbar \frac{\partial \hat{A}_H}{\partial t}. \tag{7.96}$$

Wir sehen, dass  $d\hat{A}_H/dt = 0$  genau dann gilt, wenn  $\hat{A}$  nicht explizit zeitabhängig ist und  $[\hat{A}_H, \hat{H}_H] = 0$  gilt. Solche Observable heißen *Erhaltungsgroßen*.

Bemerkung: Es ist manchmal nützlich, nur einen Teil der Zeitabhängigkeit auf die Observablen zu übertragen, nämlich den einfacheren. Dies ist v.a. in der quantenmechanischen Störungstheorie wichtig, die wir hier nicht besprechen. Die entsprechende unitäre Transformation führt auf das *Wechselwirkungsbild* (*Dirac-Bild*).

### Ehrenfestsches Theorem

Bewegungsgleichungen für beobachtbare Größen sind in allen Bildern (Schrödinger, Heisenberg, Dirac) identisch, da es sich nur um unterschiedliche Formulierungen derselben Theorie handelt, die durch unitäre Transformationen ineinander übergehen. Insbesondere gilt für eine beliebige Observable  $\hat{A}$ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle = i\hbar \langle \psi_H | \frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} | \psi_H \rangle$$

$$= \langle \psi_H | [\hat{A}_H, \hat{H}_H] | \psi_H \rangle + i\hbar \langle \psi_H | \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} | \psi_H \rangle = \langle [\hat{A}_H, \hat{H}_H] \rangle + i\hbar \left\langle \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} \right\rangle. \quad (7.97)$$

Diese Beziehung heißt *Ehrenfestsches Theorem*. Sie erlaubt den Vergleich der Dynamik der Erwartungswerte und der entsprechenden klassischen Größen. Dies sieht man am besten am Beispiel eines Teilchens in einer Dimension: Sei

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x). \quad (7.98)$$

Dann gilt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{x}, \hat{H}] \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle \quad (7.99)$$

und

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{p}, \hat{H}] \rangle = - \left\langle \frac{d\hat{V}}{dx} \right\rangle. \quad (7.100)$$

Beachte die Ähnlichkeit mit den Hamiltonschen Gleichungen. Mit der Kraft  $\hat{F}(x) := -d\hat{V}/dx$  erhalten wir

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{m} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{F}(x) \rangle. \quad (7.101)$$

Dies sieht natürlich der Newtonschen Bewegungsgleichung sehr ähnlich, ist aber nicht dasselbe, da i.A.

$$\langle \hat{F}(x) \rangle \neq \hat{F}(\langle \hat{x} \rangle) \quad (7.102)$$

ist. Wir erhalten also nicht die klassische Dynamik für den Erwartungswert  $\langle \hat{x} \rangle$ . Wir können uns fragen, wann doch  $\langle \hat{F}(x) \rangle = \hat{F}(\langle \hat{x} \rangle)$  gilt. Dies ist genau dann der Fall, wenn  $\hat{F}$  eine *lineare* Funktion von  $\hat{x}$  ist,

$$\hat{F}(\hat{x}) = -k\hat{x} + F_0. \quad (7.103)$$

Dies schließt insbesondere den *harmonischen Oszillator* und das *freie Teilchen* ein.

### Energie-Zeit-Unschärferelation

Die Energie-Zeit-Unschärferelation, die oft zusammen mit der Orts-Impuls-Unschärferelation genannt wird, hat eine davon verschiedene Interpretation. Das sieht man schon daran, dass die Zeit  $t$  in der Quantenmechanik keine Observable ist – es existiert kein „Zeit-Operator“. Sie ist vielmehr ein Parameter, der durch eine reelle Zahl dargestellt wird und innerhalb der Quantenmechanik nicht weiter begründet werden kann. Dennoch werden wir im Folgenden eine Abschätzung für typische Zeitdauern und typische Energien finden.

Seien  $\hat{A}$  eine beliebige Observable und  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator. Dann lautet die allgemeine Unschärferelation, siehe Abschnitt 7.4,

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \right|. \quad (7.104)$$

Sei  $\hat{A}$  nun nicht explizit zeitabhängig. Dann folgt aus dem Ehrenfestschen Theorem

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right|. \quad (7.105)$$

Wir definieren  $\Delta t_A$  als die charakteristische Zeit für die Dynamik von  $\hat{A}$ , nämlich als die Zeit, in der sich der Erwartungswert  $\langle \hat{A} \rangle$  um die mittlere Schwankung  $\Delta A$  ändert:

$$\left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right| =: \frac{\Delta A}{\Delta t_A}. \quad (7.106)$$

Dies ist die natürliche Art, aus von  $\hat{A}$  abgeleiteten Größen eine Größe mit der Dimension einer Zeit zu konstruieren. Nun folgt

$$\Delta A \Delta H \geq \frac{\hbar}{2} \frac{\Delta A}{\Delta t_A} \quad (7.107)$$

und, falls  $\hat{A}$  nicht scharf messbar ist, also eine nicht verschwindende Schwankung  $\Delta A$  hat,

$$\Delta H \Delta t_A \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (7.108)$$

Die muss aber für alle Observable gelten, die im jeweiligen Zustand nicht die Schwankung  $\Delta A = 0$  haben. Wir können daher den Subskript  $A$  weglassen und die Energie-Zeit-Unschärferelation allgemein als

$$\Delta H \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (7.109)$$

schreiben. Eine wichtige Konsistenzprüfung ist folgende: Ist das System in einem Eigenzustand zum Hamilton-Operator, so ist  $\Delta H = 0$  und es folgt  $\Delta t = \infty$ . Das ist vernünftig, weil solche Zustände ja gerade stationär sind, so dass alle Messwerte zeitunabhängig werden. Die Relation ist z.B. beim Teilchenzerfall wichtig, wo sie die Zerfallszeit mit der Unschärfe der Ruheenergie  $mc^2$  der Teilchen in Beziehung setzt.

## 7.6 Orts- und Impulsdarstellung

Wir betrachten noch kurz, wie sich die Orts- und Impulsdarstellung der Schrödingerschen Wellenmechanik aus dem allgemeinen Formalismus ergibt. Dazu schreiben wir die Eigenwertgleichungen für Ort und Impuls auf:

$$\hat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle, \quad (7.110)$$

$$\hat{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle. \quad (7.111)$$

Die Eigenwerte  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  sind kontinuierliche Variable, d.h. die Operatoren  $\hat{r}$  und  $\hat{p}$  haben kontinuierliche Spektren. Daher sind  $|\vec{r}\rangle$  und  $|\vec{p}\rangle$  uneigentliche (Dirac-) Zustände. Sie bilden vollständige Orthonormalsysteme, so dass wir jeden Zustand nach ihnen entwickeln können:

$$|\psi\rangle = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\psi\rangle, \quad (7.112)$$

$$|\psi\rangle = \int d^3p |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\psi\rangle. \quad (7.113)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind komplexe Funktionen von  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$ , die wir als *Wellenfunktion* im Orts- bzw. Impulsraum bezeichnen:

$$\psi(\vec{r}, t) := \langle \vec{r}|\psi(t)\rangle, \quad (7.114)$$

$$\bar{\psi}(\vec{p}, t) := \langle \vec{p}|\psi(t)\rangle. \quad (7.115)$$

Dies sind dieselben Wellenfunktionen, die wir in der Wellenmechanik kennengelernt hatten.

Wie sehen die Eigenzustände  $|\vec{r}\rangle$  und  $|\vec{p}\rangle$  in Orts- bzw. Impulsdarstellung aus? Es ist für den Ortseigenzustand  $|\vec{r}'\rangle$

$$\langle \vec{r}|\vec{r}'\rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (7.116)$$

$$\langle \vec{p}|\vec{r}'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}'/\hbar}, \quad (7.117)$$

und für den Impulseigenzustand  $|\vec{p}'\rangle$

$$\langle \vec{r}|\vec{p}'\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}'\cdot\vec{r}/\hbar}, \quad (7.118)$$

$$\langle \vec{p}|\vec{p}'\rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}'). \quad (7.119)$$

Also ist die Wellenfunktion für den Ortseigenzustand in der Ortsdarstellung eine  $\delta$ -Funktion. Die Wellenfunktion für den Impulseigenzustand ist in der Ortsdarstellung eine ebene Welle, wie wir schon wussten.

## 7.7 Der harmonische Oszillator

In diesem Abschnitt untersuchen wir den harmonischen Oszillator – wie erwähnt vielleicht das wichtigste Modell der theoretischen Physik – im Rahmen des modernen Dirac-Formalismus. Der Hamilton-Operator lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2. \quad (7.120)$$

Das Problem besteht darin, dass  $\hat{q}$  und  $\hat{p}$  nicht vertauschen und daher  $\hat{H}$  die Summe zweier nicht vertauschbarer Operatoren  $\hat{p}^2/2m$  und  $(1/2)m\omega^2\hat{q}^2$  ist. Wir wollen  $\hat{H}$  in eine einfachere Form bringen. Dazu führen wir neue Operatoren  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  ein:

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega} \hat{q} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right), \quad (7.121)$$

$$\hat{a}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( \sqrt{m\omega} \hat{q} - \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right). \quad (7.122)$$

Da  $\hat{q}$ ,  $\hat{p}$  hermitesch sind, ist  $\hat{a}^\dagger$  offenbar tatsächlich der adjungierte Operator zu  $\hat{a}$ . Wegen  $\hat{a}^\dagger \neq \hat{a}$  sind  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  nicht hermitesch. Der Kommutator von  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  ist

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \frac{1}{2\hbar} \left[ \sqrt{m\omega} \hat{q} + \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p}, \sqrt{m\omega} \hat{q} - \frac{i}{\sqrt{m\omega}} \hat{p} \right] \\ &= \frac{1}{2\hbar} \left( m\omega [\hat{q}, \hat{q}] - i[\hat{q}, \hat{p}] + i[\hat{p}, \hat{q}] + \frac{1}{m\omega} [\hat{p}, \hat{p}] \right) \\ &= \frac{1}{2\hbar} (-i\hbar + i(-i\hbar)) = \frac{1}{2\hbar} (\hbar + \hbar) = 1 \end{aligned} \quad (7.123)$$

Das ist sicherlich der einfachste mögliche Kommutator abgesehen von Null.

Die Auflösung der Definitionsgleichungen nach  $\hat{q}$  und  $\hat{p}$  ergibt

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad (7.124)$$

$$\hat{p} = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger). \quad (7.125)$$

Einsetzen in den Hamilton-Operator ergibt

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} (-1) \frac{\hbar m\omega}{2} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{4} (\cancel{\hat{a}^2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} \cancel{\hat{a}^2} + \cancel{\hat{a}^2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} \cancel{\hat{a}^2}) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger\hat{a} + \underbrace{\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a}}_{=[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]=1} + \hat{a}^\dagger\hat{a}) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} (2\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1) = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.126)$$

Wir haben das Problem also auf die Bestimmung der Eigenzustände und Eigenwerte von  $\hat{a}^\dagger\hat{a}$  zurückgeführt. Wir definieren zunächst den neuen Operator

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}. \quad (7.127)$$

Wir schreiben die Eigenwertgleichung als

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (7.128)$$

$\hat{n}$  ist hermitesch per Konstruktion. Die Eigenwerte  $n$  sind also reell. Wegen

$$\langle\psi|\hat{n}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\psi\rangle = \|\hat{a}|\psi\rangle\|^2 \geq 0 \quad (7.129)$$

sind die Erwartungswerte, und also insbesondere die Eigenwerte  $n$ , nicht-negativ.

Wir untersuchen nun die Eigenschaften von  $\hat{n}$ ,  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$ . Wir werden nur einen Teil der Behauptungen beweisen.

1. Ist  $|n\rangle$  Eigenzustand von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n$ , so sind  $\hat{a}^\dagger|n\rangle$  Eigenzustand zum Eigenwert  $n+1$  und  $\hat{a}|n\rangle$  Eigenzustand zum Eigenwert  $n-1$ , falls  $\hat{a}^\dagger|n\rangle \neq 0$  bzw.  $\hat{a}|n\rangle \neq 0$ .

Beweis:

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \hat{a}^\dagger(\mathbb{1} + \hat{a}^\dagger\hat{a})|n\rangle = \hat{a}^\dagger|n\rangle + \hat{a}^\dagger n|n\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|n\rangle. \quad (7.130)$$

Weiter gilt

$$\hat{n}\hat{a}|n\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|n\rangle = (-\mathbb{1} + \hat{a}\hat{a}^\dagger)\hat{a}|n\rangle = -\hat{a}|n\rangle + \hat{a}n|n\rangle = (n-1)\hat{a}|n\rangle. \quad (7.131)$$

2. Die Eigenwerte von  $\hat{n}$  sind nicht entartet (ohne Beweis). Damit folgt, dass Zahlen  $c_{n+1}$  und  $d_{n-1}$  existieren mit

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = c_{n+1}|n+1\rangle, \quad (7.132)$$

$$\hat{a}|n\rangle = d_{n-1}|n-1\rangle, \quad (7.133)$$

sofern  $\hat{a}^\dagger|n\rangle \neq 0$  bzw.  $\hat{a}|n\rangle \neq 0$ . Die Koeffizienten erhalten wir durch Normierung:

$$|c_{n+1}|^2 = \langle n+1|c_{n+1}^*c_{n+1}|n+1\rangle = \langle n|\hat{a}\hat{a}^\dagger|n\rangle = \langle n|(\mathbb{1} + \hat{a}^\dagger\hat{a})|n\rangle = n+1, \quad (7.134)$$

$$|d_{n-1}|^2 = \langle n-1|d_{n-1}^*d_{n-1}|n-1\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n, \quad (7.135)$$

Wähle also  $c_{n+1} = \sqrt{n+1}$  und  $d_{n-1} = \sqrt{n}$ . Demnach ist

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad (7.136)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (7.137)$$

3. Der kleinste Eigenwert von  $\hat{n}$  ist Null.

Beweis: Die Eigenwertgleichung für den kleinsten Eigenwert sei

$$\hat{n}|n_{\min}\rangle = n_{\min}|n_{\min}\rangle. \quad (7.138)$$

Wäre  $n_{\min} > 0$ , so folgte aus 2., dass

$$|n_{\min} - 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{\min}}} \hat{a}|n_{\min}\rangle \quad (7.139)$$

ein normierter Eigenzustand zum Eigenwert  $n_{\min} - 1$  wäre.  $n_{\min}$  wäre also nicht der kleinste Eigenwert im Widerspruch zur Voraussetzung.

Da  $n_{\min} < 0$  ausgeschlossen ist, da alle Eigenwerte nicht-negativ sind, folgt  $n_{\min} = 0$ ,

Man nennt  $|0\rangle$  den *Vakuumzustand*, er ist wegen  $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{n} + 1/2)$  zugleich der Grundzustand des harmonischen Oszillators. Beachte, dass  $|0\rangle \equiv |n=0\rangle$  nicht der Null-Vektor 0 ist. Nach 2. gilt

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (7.140)$$

4. Das Eigenwertspektrum von  $\hat{n}$  ist nach oben unbeschränkt. Der Beweis ist ähnlich wie zu 3. Es folgt, dass (zumindest) alle nicht-negativen ganzen Zahlen Eigenwerte von  $\hat{n}$  sind und dass die zugehörigen normierten Eigenzustände

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (7.141)$$

sind.

5. Es existieren keine nicht-ganzzahligen Eigenwerte von  $\hat{n}$ . Gäbe es nämlich einen solchen, käme man durch hinreichend häufige Anwendung von  $\hat{a}$  zu einem Eigenzustand mit negativem Eigenwert.

Damit erhalten wir das Spektrum des harmonischen Oszillators:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.142)$$

Dies hatten wir schon in Abschnitt 6.3 gesehen. Die Eigenfunktionen in Ortsdarstellung sind

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle. \quad (7.143)$$

Konkret finden wir diese wie folgt. Wir substituieren zunächst

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad (7.144)$$

dann vereinfachen sich  $\hat{a}$  und  $\hat{a}^\dagger$  in Ortsdarstellung zu

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right), \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right). \quad (7.145)$$

Der Grundzustand  $|0\rangle$  erfüllt  $\hat{a}|0\rangle = 0$ , also

$$\langle \xi|\hat{a}|0\rangle = \left( \xi + \frac{d}{d\xi} \right) \psi_0(\xi) = 0 \quad (7.146)$$

mit der Lösung

$$\psi_0(\xi) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\xi^2/2}. \quad (7.147)$$

Die anderen Eigenfunktionen ergeben sich jetzt zu

$$\begin{aligned} \psi_n(\xi) &= \langle \xi|n\rangle = \langle \xi| \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n \psi_0(\xi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}. \end{aligned} \quad (7.148)$$

Dies ergibt dieselben Funktion wie in Abschnitt 6.3. Man *definiert* die Hermite-Polynome auch über diese Iteration,

$$H_n(\xi) := e^{\xi^2/2} \left( \xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}. \quad (7.149)$$

Damit ist

$$\psi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\xi^2/2} H_n(\xi). \quad (7.150)$$

# Kapitel 8

## Drehimpuls

In diesem Kapitel untersuchen wir die Quantenmechanik von Drehimpulsen. Dieses Thema hat ein eigenes Kapitel verdient, weil neue Konzepte auftreten, die über die Quantenmechanik der Teilchenbewegung in einer Dimension hinausgehen. Außerdem sind die Überlegungen in diesem Kapitel wichtig für das Verständnis des Wasserstoff-Atoms.

### 8.1 Korrespondenzprinzip für den Bahndrehimpuls

Der Bahndrehimpuls eines Teilchens,  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ , sollte nach den Quantisierungsregeln von Schrödinger in den Operator

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} \quad (8.1)$$

mit den Komponenten

$$\hat{L}_i = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad (8.2)$$

übergehen, wobei die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{x}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk}, \quad (8.3)$$

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad (8.4)$$

gelten.  $\hat{L}_i$  enthält nur Produkte *unterschiedlicher* Orts- und Impulskomponenten, die also vertauschen. Daher tritt keine Mehrdeutigkeit bei der Quantisierung nach Schrödinger auf. Außerdem folgt daraus, dass gilt

$$\hat{L}_i^\dagger = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} (\hat{x}_j \hat{p}_k)^\dagger = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \hat{p}_k \hat{x}_j = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k = \hat{L}_i, \quad (8.5)$$

$\hat{L}_i$  ist somit hermitesch. Die Vertauschungsrelationen der Drehimpulskomponenten  $\hat{L}_i$  ergeben sich natürlich sofort aus den Gleichungen (8.3) und (8.4):

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{jkl} \hat{L}_l. \quad (8.6)$$

Also gilt insbesondere  $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$  usw., zyklisch.

Wir definieren außerdem das *Betragsquadrat* des Drehimpulses,

$$\hat{L}^2 := \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (8.7)$$

Es ist einfach zu zeigen, dass gilt

$$\left[ \hat{L}^2, \hat{L}_i \right] = 0 \quad \forall i. \quad (8.8)$$

Also kommutiert das Betragsquadrat mit allen Komponenten des Drehimpulses, aber nicht diese untereinander. Damit sind das Betragsquadrat und *eine* beliebige Komponente verträgliche Observable, aber nicht das Betragsquadrat und mehr als eine Komponente.

Wir können auch feststellen, welche Eigenwerte  $\hat{L}_3 \equiv \hat{L}_z$  (oder jede andere Komponente) haben kann. Beachte dazu

$$\hat{L}_z = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x \quad (8.9)$$

und in Ortsdarstellung

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (8.10)$$

Nun ist es nützlich, Kugelkoordinaten zu betrachten. Es ist

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad (8.11)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad (8.12)$$

$$z = r \cos \theta \quad (8.13)$$

und daher

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} + 0 \\ &= -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Also ist

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (8.15)$$

in Ortsdarstellung. Die möglichen Eigenwerte  $\hbar m$  erhalten wir aus der Gleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \theta, \varphi) = \hbar m \psi(r, \theta, \varphi). \quad (8.16)$$

Es ist üblich, einen Faktor  $\hbar$  abzuspalten, um  $m$  einheitenlos zu machen. Diese Gleichung können wir mittels des Ansatzes

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta) g(\varphi) \quad (8.17)$$

lösen:

$$\frac{1}{i} f \frac{\partial g}{\partial \varphi} = m f g \quad (8.18)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial g}{\partial \varphi} = i m g \quad (8.19)$$

mit der Lösung

$$g(\varphi) = e^{i m \varphi}. \quad (8.20)$$

Nun muss die Wellenfunktion  $\psi$  zweimal stetig differenzierbar also erst recht selbst stetig sein. Dies erfordert

$$g(2\pi) = g(0) \Leftrightarrow e^{2\pi i m} = e^0 = 1 \Leftrightarrow m \in \mathbb{Z}. \quad (8.21)$$

Die Eigenwerte der  $z$ -Komponente des Bahndrehimpulses sind also ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$ .

## 8.2 Die Drehimpulsalgebra

In diesem Abschnitt werden wir die algebraischen Eigenschaften des Drehimpulsoperators untersuchen. Es erweist sich als günstig, dies allein ausgehend von den Kommutatorrelationen zu tun, ohne die konkrete Herleitung in Abschnitt 8.1 zu beachten. Wir werden sehen, dass die mathematische Struktur zusätzliche Lösungen erlaubt, die sich nicht aus der klassischen Mechanik mittels des Korrespondenzprinzips ergeben. Es ist bemerkenswert, dass diese zusätzlichen Lösungen in der Natur tatsächlich realisiert sind, nämlich als Spin.

Wir bezeichnen jetzt jeden Vektoroperator  $\hat{\vec{J}}$ , der die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{jkl} \hat{J}_l, \quad (8.22)$$

$$[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_j] = 0 \quad (8.23)$$

erfüllt, als Drehimpuls. Wir definieren noch zwei Hilfsgrößen, die Leiteroperatoren

$$\hat{J}_{\pm} := \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \quad (8.24)$$

die im Folgenden nützlich sein werden. Diese Definitionen und auch die folgenden Herleitungen zeichnen eine Drehimpulskomponente, nämlich  $\hat{J}_z$ , vor den anderen aus. Das ist üblich, aber völlig beliebig. Wir könnten die gesamte Diskussion z.B. auch für  $\hat{J}_x$  durchführen und würden dann  $\hat{J}_{\pm} := \hat{J}_y \pm i\hat{J}_z$  definieren.

Offenbar gilt  $\hat{J}_- = \hat{J}_+^\dagger$ . Die Leiteroperatoren erfüllen außerdem die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z, \quad (8.25)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm, \quad (8.26)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0. \quad (8.27)$$

Wir betrachten nun das Eigenwertproblem für Drehimpulse. Wir hatten gesehen, dass  $\hat{J}^2$  und eine Komponente, z.B.  $\hat{J}_z$ , verträgliche Observable sind. Daher besitzen sie ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren (Eigenzuständen)  $|\alpha, m\rangle$  mit

$$\hat{J}^2 |\alpha, m\rangle = \hbar^2\alpha |\alpha, m\rangle, \quad (8.28)$$

$$\hat{J}_z |\alpha, m\rangle = \hbar m |\alpha, m\rangle. \quad (8.29)$$

Da Drehimpulse dieselbe Einheit haben wie  $\hbar$ , sind die Zahlen  $\alpha$  und  $m$  dimensionslos. Aufgrund der Vollständigkeit spannen die  $|\alpha, m\rangle$  den Hilbert-Raum eines Drehimpulses auf.

Die Bestimmung der möglichen Eigenwerte  $\hbar^2\alpha$  und  $\hbar m$  ähnelt der algebraischen Lösung des harmonischen Oszillators in Abschnitt 7.7. Wir können folgendes zeigen:

1. Mit  $|\alpha, m\rangle$  sind auch  $\hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle$  Eigenzustände zu  $\hat{J}^2$  mit demselben Eigenwert  $\hbar^2\alpha$  und zu  $\hat{J}_z$  mit den Eigenwerten  $\hbar(m \pm 1)$ , falls  $\hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle \neq 0$ .

Beweis:

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |\alpha, m\rangle = \hbar^2\alpha \hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle \quad (8.30)$$

und

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle = \underbrace{(\hat{J}_z \hat{J}_\pm - \hat{J}_\pm \hat{J}_z + \hat{J}_\pm \hat{J}_z)}_{=\pm\hbar\hat{J}_\pm} |\alpha, m\rangle = (\pm\hbar\hat{J}_\pm + \hat{J}_\pm \hbar m) |\alpha, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{J}_\pm |\alpha, m\rangle. \quad (8.31)$$

$\hat{J}_\pm$  erhöht bzw. erniedrigt den Eigenwert von  $\hat{J}_z$  um eins, lässt den Eigenwert von  $\hat{J}^2$  aber unverändert.

2. Es gilt  $-\sqrt{\alpha} \leq m \leq \sqrt{\alpha}$ .

Beweis:

$$(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) |\alpha, m\rangle = \hbar^2(\alpha - m^2) |\alpha, m\rangle \quad (8.32)$$

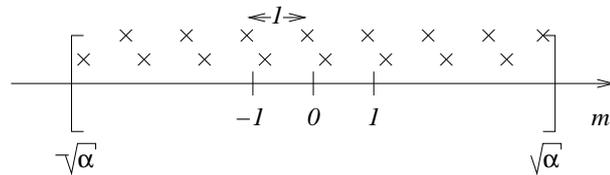
und andererseits

$$\langle \alpha, m | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) |\alpha, m\rangle = \langle \alpha, m | (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) |\alpha, m\rangle \geq 0, \quad (8.33)$$

da alle Erwartungswerte von  $\hat{J}_{x,y}$  reell und daher die von  $\hat{J}_{x,y}^2$  reell und nicht-negativ sind. Multiplikation mit  $\langle \alpha, m |$  ergibt

$$\hbar^2(\alpha - m^2) \geq 0 \Rightarrow m^2 \leq \alpha \Rightarrow -\sqrt{\alpha} \leq m \leq \sqrt{\alpha}. \quad (8.34)$$

Wir sehen, dass die Eigenzustände  $|\alpha, m\rangle$  für festes  $\alpha$  Leitern mit  $m$ -Werten im Abstand 1 im Intervall  $[-\sqrt{\alpha}, \sqrt{\alpha}]$  bilden. Soviel wir bisher wissen, könnte es aber mehr als eine solche Leiter geben. In dieser Skizze z.B. zwei:



Weiter muss für  $m > \sqrt{\alpha} - 1$  gelten

$$\hat{J}_+ |\alpha, m\rangle = 0, \quad (8.35)$$

denn wäre der resultierende Vektor nicht Null, so müsste er wegen Punkt 1 proportional zu  $|\alpha, m+1\rangle$  sein. Hierin wäre aber  $m+1 > \sqrt{\alpha}$ , im Widerspruch zu Punkt 2. Entsprechend gilt

$$\hat{J}_- |\alpha, m\rangle = 0 \quad (8.36)$$

für  $m < -\sqrt{\alpha} + 1$ .

3. Es folgt, dass Zahlen  $a_{\pm}(\alpha, m)$  existieren, die

$$\hat{J}_{\pm} |\alpha, m\rangle = a_{\pm}(\alpha, m) |\alpha, m \pm 1\rangle \quad (8.37)$$

erfüllen und die wir reell wählen. Wegen 2. ist  $a_{+}(\alpha, m) = 0$  für  $m > \sqrt{\alpha} - 1$  und  $a_{-}(\alpha, m) = 0$  für  $m < -\sqrt{\alpha} + 1$ .

Aus Gleichung (8.37) folgt

$$\langle \alpha, m | \hat{J}_{-} \hat{J}_{+} | \alpha, m \rangle = \langle \alpha, m + 1 | a_{+}^2(\alpha, m) | \alpha, m + 1 \rangle = a_{+}^2(\alpha, m). \quad (8.38)$$

Andererseits zeigt man leicht, dass

$$\hat{J}_{+} \hat{J}_{-} = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z, \quad (8.39)$$

$$\hat{J}_{-} \hat{J}_{+} = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z. \quad (8.40)$$

Also ist

$$a_{+}^2(\alpha, m) = \langle \alpha, m | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) | \alpha, m \rangle = \hbar^2(\alpha - m^2 - m). \quad (8.41)$$

Analog findet man

$$a_{-}^2(\alpha, m) = \hbar^2(\alpha - m^2 + m). \quad (8.42)$$

Also können wir

$$a_{\pm} = \hbar \sqrt{\alpha - m(m \pm 1)} \quad (8.43)$$

wählen, d.h.

$$\hat{J}_{\pm} |\alpha, m\rangle = \hbar \sqrt{\alpha - m(m \pm 1)} |\alpha, m \pm 1\rangle. \quad (8.44)$$

Nun muss für  $\sqrt{\alpha} - 1 < m \leq \sqrt{\alpha}$  gelten, dass  $a_{+}(\alpha, m) = 0$  ist. Dies ist der Fall, wenn

$$\alpha = m(m + 1) \quad (8.45)$$

$$\Rightarrow m = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \alpha} \quad \text{oder} \quad m = -\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} + \alpha}. \quad (8.46)$$

Die zweite Lösung liegt nicht im Intervall  $]\sqrt{\alpha} - 1, \sqrt{\alpha}]$  und ist daher irrelevant. Es existiert also nur ein einziger Eigenwert  $m = -1/2 + \sqrt{1/4 + \alpha}$  mit der Eigenschaft  $\hat{J}_{+} |\alpha, m\rangle = 0$ . Analog findet man, dass nur ein einziger Eigenwert  $m = 1/2 - \sqrt{1/4 + \alpha}$  mit  $\hat{J}_{-} |\alpha, m\rangle = 0$  existiert. Wir folgern, dass es nur eine einzige Leiter von Zuständen mit  $m$  im Abstand 1 gibt. Weiter haben wir gesehen, dass das maximale bzw. minimale  $m$  die Gleichungen

$$\alpha = m_{\max}(m_{\max} + 1) = m_{\min}(m_{\min} - 1) \quad (8.47)$$

erfüllen. Wir nennen jetzt  $m_{\max} = j$  und entsprechend  $\alpha = j(j + 1)$ . Dann ist

$$m_{\min} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} + j(j + 1)} = \frac{1}{2} - \sqrt{j^2 + j + \frac{1}{4}} = \frac{1}{2} - \left(j + \frac{1}{2}\right) = -j. \quad (8.48)$$

4. Da  $|\alpha, m_{\max}\rangle$  und  $|\alpha, m_{\min}\rangle$  zu derselben Leiter gehören, müssen sich  $m_{\max} = j$  und  $m_{\min} = -j$  um eine nicht-negative ganze Zahl unterscheiden:  $m_{\max} - m_{\min} = 2j = 0, 1, 2, \dots$ . Damit ist  $j$  ganz- oder halbzahlig und  $j \geq 0$ .

Wir folgen der üblichen Konvention und bezeichnen die Eigenzustände von nun an mit  $|j, m\rangle$  oder auch  $|jm\rangle$ . Die bisherigen Überlegungen ergaben, dass  $j, m$  folgende Werte annehmen können:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots, \quad (8.49)$$

$$m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j. \quad (8.50)$$

Letzteres sind  $2j + 1$  verschiedene Werte für  $m$ . Sowohl das Betragsquadrat als auch die  $z$ - oder eine andere Komponente des Drehimpulses können in der Quantenmechanik also nur diskrete Eigenwerte  $\hbar^2 j(j + 1)$  bzw.  $\hbar m$  annehmen. Dies unterscheidet den Drehimpuls z.B. vom linearen Impuls  $\vec{p}$ , der ein kontinuierliches Spektrum hat.

Das zweite bemerkenswerte Ergebnis ist, dass die Algebra, festgelegt durch die Kommutatorrelation  $[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar \sum_l \varepsilon_{ijk} \hat{J}_l$ , auch Lösungen mit halbzahligem Eigenwerten  $j$  und  $m$  zulässt. Wir hatten oben

gesehen, dass der Eigenwert  $m$  und damit auch  $j$  für einen Bahndrehimpuls nur ganzzahlig sein kann. Es stellt sich die Frage, ob die halbzahligen Lösungen überhaupt physikalische Relevanz haben. Es zeigt sich, dass das tatsächlich der Fall ist. Zum Beispiel zeigt das Stern-Gerlach-Experiment, dass Silber-Atome, und letztlich Elektronen, einen Drehimpuls von  $j = 1/2$  tragen, der offensichtlich kein Bahndrehimpuls sein kann. Er wird als *Eigendrehimpuls* oder *Spin*  $\hat{S}$  bezeichnet und kann bei verschiedenen Teilchen halb- oder ganzzahlig sein. Teilchen mit halbzahligen Spin nennt man *Fermionen*, Teilchen mit ganzzahligen Spin *Bosonen*. Beispiele für elementare Fermionen sind die Leptonen (wie das Elektron) und Quarks und für Bosonen die Quanten der Wechselwirkungsfelder (Photonen,  $W^\pm$ , Z, Gluonen, evtl. Gravitonen).

### 8.3 Spin 1/2

Der Fall  $j = 1/2$  ist besonders wichtig. Zum einen beschreibt er den Elektronen-Spin. Zum anderen ergibt er das einfachste nicht-triviale System in der Quantentheorie, denn für  $j = 1/2$  existieren nur zwei unabhängige Zustände:

$$|j, m\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle =: |\uparrow\rangle \quad (8.51)$$

und

$$|j, m\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle =: |\downarrow\rangle. \quad (8.52)$$

Der Hilbert-Raum ist also *zweidimensional*. Das bedeutet, dass alle Operatoren als  $2 \times 2$ -Matrizen dargestellt werden können. Insbesondere findet man

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i, \quad (8.53)$$

wobei  $\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3$   $2 \times 2$ -Matrizen, die sogenannten *Pauli-Matrizen*, sind:

$$\hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.54)$$

$$\hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (8.55)$$

$$\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.56)$$

Wir finden

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\hat{\sigma}_1^2 + \hat{\sigma}_2^2 + \hat{\sigma}_3^2) = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar^2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \mathbb{1}, \quad (8.57)$$

was den korrekten (zweifach entarteten) Eigenwert  $\hbar^2 s(s+1)$  mit  $s = 1/2$  hat. Der Hamilton-Operator für einen Spin 1/2 in einem Magnetfeld in  $z$ -Richtung lautet nun zum Beispiel

$$\hat{H} = -g\mu_B \vec{B} \cdot \hat{S} = -g\mu_B B \hat{S}_z = -g\mu_B \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (8.58)$$

wobei  $g \approx 2$  der  $g$ -Faktor und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton sind.

# Kapitel 9

## Das Wasserstoff-Atom

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Quantenmechanik eines Teilchens in einem dreidimensionalen Zentralpotential  $V(\vec{r}) = V(r)$ . Als wichtigste Anwendung besprechen wir dann das Wasserstoff-Atom.

### 9.1 Allgemeines Zentralpotential

Wir betrachten ein Teilchen der Masse  $M$  im Zentralpotential  $V(r)$ .  $V(r)$  ist zunächst eine beliebige (hinreichend gutartige) Funktion. Der Hamiltonoperator in Ortsdarstellung lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + V(r). \quad (9.1)$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie des Potentials  $V$  ist es günstig, zu Kugelkoordinaten überzugehen. Dann ist

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (9.2)$$

Der erste Term führt auf die kinetische Energie der Radialbewegung, die anderen beiden auf die Energie der Tangentialbewegung. Es liegt daher nahe zu vermuten, dass letztere mit dem Bahndrehimpuls zusammenhängen. Ohne Beweis geben wir an, dass tatsächlich gilt

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2, \quad (9.3)$$

also

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2Mr^2} \hat{L}^2 + V(r). \quad (9.4)$$

Wir finden

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad (9.5)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0. \quad (9.6)$$

Da auch  $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$  gilt, bilden  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$  einen Satz verträglicher Observabler und haben mindestens ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen  $|E, l, m\rangle$ , die wir nun suchen werden.

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2Mr^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (9.7)$$

Wir suchen gebundene Zustände. Für diese fordern wir wieder, dass  $\psi(\vec{r})$  beschränkt und quadratintegrabel ist. Da  $\hat{L}^2$  nur Ableitungen nach den Winkeln  $\theta, \varphi$  enthält, ist der Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (9.8)$$

vielversprechend. Es folgt

$$-Y(\theta, \varphi) \frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + R(r) \frac{1}{2Mr^2} \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) + V(r)R(r)Y(\theta, \varphi) = E R(r)Y(\theta, \varphi), \quad (9.9)$$

also

$$-\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{2Mr^2} \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) + V(r) = E \quad (9.10)$$

Wir multiplizieren mit  $2Mr^2$  und bringen alle  $\theta, \varphi$ -abhängigen Terme auf eine Seite,

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = 2Mr^2[E - V(r)] + \hbar^2 \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right). \quad (9.11)$$

Wie üblich müssen beide Seiten gleich einer Konstanten sein. Die Eigenwerte des Bahndrehimpulsquadrats  $\hat{L}^2$  kennen wir aber schon:  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  haben gemeinsame Eigenfunktionen zu den Eigenwerten  $\hbar^2 l(l+1)$  und  $\hbar m$  mit  $l = 0, 1, 2, \dots$  und  $m = -l, \dots, l$ . Diese Eigenfunktionen nennen wir jetzt  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Es bietet sich also an, die Separationskonstante  $\hbar^2 l(l+1)$  zu nennen. Dann sind die Lösungen für den Winkelanteil

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, \dots, l. \quad (9.12)$$

Um die Funktionen  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  zu bestimmen, müssen wir die Differentialgleichung

$$-\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (9.13)$$

explizit lösen. Als Randbedingung gilt dabei, dass  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  als Funktion auf der Kugeloberfläche stetig sein muss. Wir führen die Lösung hier nicht durch, sondern geben nur die ersten paar Lösungen für kleine  $l$  an:

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (9.14)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad (9.15)$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (9.16)$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (9.17)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}, \quad (9.18)$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}, \dots \quad (9.19)$$

Die  $Y_{lm}$  heißen *Kugelflächenfunktionen*.

Die *Radialgleichung*, d.h. die Gleichung für  $R(r)$ , lautet nun

$$2Mr^2[E - V(r)] + \hbar^2 \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) = \hbar^2 l(l+1) \quad (9.20)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2Mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r). \quad (9.21)$$

Wie sehen die Randbedingungen aus? Für  $r \rightarrow \infty$  muss  $R(r)$  schneller als  $1/r^3$  abfallen, so dass  $\psi(\vec{r})$  quadratintegabel ist. Für  $r \rightarrow 0$  fordern wir, dass  $\psi(\vec{r})$  und damit  $R(r)$  beschränkt bleibt. Es folgt

$$\lim_{r \rightarrow 0} rR(r) = 0 \quad (9.22)$$

als zweite Randbedingung.

Es ist nützlich, eine neue Funktion

$$u(r) := rR(r) \quad (9.23)$$

einzuführen. Es gilt

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{d}{dr} (R + rR') = 2R' + rR'' \quad (9.24)$$

und andererseits

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = 2rR' + r^2 R'', \quad (9.25)$$

also

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = r \frac{d^2 u}{dr^2}. \quad (9.26)$$

In der Radialgleichung erhalten wir

$$-\frac{\hbar^2}{2Mr} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^3} u(r) + \frac{V(r)}{r} u(r) = \frac{E}{r} u(r) \quad (9.27)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} u(r) + V(r)u(r) = Eu(r). \quad (9.28)$$

Die Randbedingungen lauten nun

$$u(0) = 0 \quad (9.29)$$

und

$$u(r) \rightarrow 0 \quad (9.30)$$

für  $r \rightarrow \infty$ , schneller als  $1/r^2$ .

Wir sehen, dass Gleichung (9.28) dieselbe Struktur hat wie die Schrödinger-Gleichung in einer Dimension mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2}. \quad (9.31)$$

Der zweite Term ist das aus der klassischen Mechanik bekannte *Zentrifugalpotential*. Wir nehmen realistisch an, dass  $V(r)$  für  $r \rightarrow 0$  nicht wie  $1/r^2$  oder noch stärker divergiert. Dann dominiert für  $r \rightarrow 0$  der Zentrifugalterm, es sei denn, es ist  $l = 0$ .

Die Radialgleichung hat i.A. gebundene Lösungen  $u_n(r) = rR_n(r)$ , die zum diskreten Spektrum von Eigenenergien  $E_n$  gehören. Gilt  $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$ , so sind die Energien der gebundenen Zustände  $E_n < 0$ , siehe Abschnitt 6.1. Da die Radialgleichung  $l$  (aber nicht  $m$ ) als Parameter enthält, werden die Eigenenergien und Radialfunktionen i.A. von  $l$  abhängen. Wir schreiben also die Lösungen der Radialgleichung als  $u_{nl}(r)$  bzw.  $R_{nl}(r)$  zu Eigenenergien  $E_{nl}$ .  $n$  zählt nun die Lösungen zu demselben  $l$  ab, falls es mehr als eine gibt. Die gesamten Eigenfunktionen erhalten wir, indem wir Radial- und Winkelanteil wieder zusammensetzen:

$$\psi_{nml}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (9.32)$$

zu Eigenenergien  $E_{nl}$ . Beachte, dass der Winkelanteil  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  unabhängig von der spezifischen Form des Zentralpotentials  $V(r)$  ist. Zur Bestimmung von  $R_{nl}(r)$  und  $E_{nl}$  benötigen wir aber diese spezifische Form.

## 9.2 Anwendung auf das Wasserstoff-Atom

Wenn wir die Überlegungen aus dem vorigen Abschnitt auf das Wasserstoff-Atom anwenden wollen, bemerken wir zunächst, dass dieses gar kein Ein-Teilchen-, sondern ein Zwei-Teilchen-System ist. Wir können jedoch wie in der klassischen Mechanik auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten transformieren. Für die Relativkoordinaten erhalten wir ein effektives Ein-Teilchen-Problem mit einer reduzierten Masse

$$M = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e. \quad (9.33)$$

Dieses Ein-Teilchen-Problem wollen wir nun lösen.

Das Potential  $V(r)$  ist in diesem Fall das Coulomb-Potential des Kerns (Protons),

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}. \quad (9.34)$$

Wegen  $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$  haben gebundene Zustände negative Energien  $E_{nl} < 0$ . Wir verallgemeinern das Problem ohne zusätzlichen Aufwand auf die wasserstoffähnlichen Ionen mit nur einem Elektron ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ , ...), indem wir

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (9.35)$$

schreiben.  $Z$  ist die Kernladungszahl. Die Radialgleichung lautet nun

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} - E \right] u(r) = 0. \quad (9.36)$$

Durch die Reskalierung der Längen- und Energieeinheiten erhalten wir eine übersichtlichere Form:

$$\rho := Z \frac{r}{a_B}, \quad \eta^2 := -\frac{1}{Z^2} \frac{E}{E_R} > 0 \quad (9.37)$$

mit dem *Bohr-Radius*

$$a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 M} = 0,529 \text{ \AA} \quad (9.38)$$

und der *Rydberg-Energie*

$$E_R := \frac{\hbar^2}{2Ma_B^2} = 13,605 \text{ eV}, \quad (9.39)$$

vgl. Abschnitt 3.2. Wir erhalten

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \eta^2 \right] u(\rho) = 0 \quad (9.40)$$

mit

$$u(0) = 0, \quad u(\rho) \rightarrow 0 \quad \text{für } \rho \rightarrow \infty \text{ schneller als } 1/\rho^2. \quad (9.41)$$

Die Lösung dieses mathematischen Problems erfolgt ähnlich wie die des harmonischen Oszillators in Abschnitt 6.3: Zunächst wird das asymptotische Verhalten bestimmt und als Faktor abgespalten. Dann wird der übrigbleibende Faktor in eine Taylor-Reihe in  $\rho$  entwickelt und gezeigt, dass diese abbrechen muss, um eine normierbare Lösung zu erhalten. Wir geben hier nur einige wichtige Schritte an.

1. Asymptotisches Verhalten für  $\rho \rightarrow 0$ : Hier können wir zunächst den Term  $-\eta^2$  gegenüber  $2/\rho$  vernachlässigen. Für  $l = 0$  erhalten wir

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) u(\rho) = 0. \quad (9.42)$$

Die mit  $u(0) = 0$  verträgliche Lösung ist eine Bessel-Funktion,

$$u(\rho) = \sqrt{2\rho} J_1(2\sqrt{2\rho}), \quad (9.43)$$

die sich für kleine  $\rho$  verhält wie

$$u(\rho) \cong \sqrt{2\rho} \sqrt{2\rho} = 2\rho. \quad (9.44)$$

Also ist das asymptotische Verhalten  $u \sim \rho$  für  $l = 0$ .

Für  $l \geq 1$  können wir auch den Term  $2/\rho$  gegenüber  $-l(l+1)/\rho^2$  vernachlässigen. Die resultierende Gleichung

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u(\rho) = 0 \quad (9.45)$$

hat die mit  $u(0) = 0$  verträgliche Lösung

$$u(\rho) = \rho^{l+1}. \quad (9.46)$$

Also erhalten wir für alle  $l = 0, 1, 2, \dots$  die asymptotische Form

$$u \sim \rho^{l+1}. \quad (9.47)$$

2. Asymptotisches Verhalten für  $\rho \rightarrow \infty$ : Hier können wir  $2/\rho$  und  $-l(l+1)/\rho^2$  gegenüber  $-\eta^2$  vernachlässigen und erhalten die Gleichung

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \eta^2\right) u(\rho) = 0. \quad (9.48)$$

Die mit der Normierbarkeit verträgliche Lösung ist

$$u(\rho) = e^{-\eta\rho}. \quad (9.49)$$

3. Wir schreiben also:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\eta\rho} P(\rho). \quad (9.50)$$

Einsetzen in die Gleichung (9.40) ergibt

$$P''(\rho) + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - \eta\right)P'(\rho) + 2\frac{1-\eta(l+1)}{\rho}P(\rho) = 0. \quad (9.51)$$

Der Potenzreihenansatz

$$P(\rho) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \alpha_{\mu} \rho^{\mu} \quad (9.52)$$

führt nur dann zu einer für  $\rho \rightarrow \infty$  abfallenden Lösung, wenn die Reihe abbricht (ohne Beweis, aber ähnlich zu Abschnitt 6.3). Also muss ein  $\mu_0 = 0, 1, 2, \dots$  existieren, so dass gilt

$$\alpha_{\mu_0} \neq 0 \quad \text{und} \quad \alpha_{\mu_0+1} = \alpha_{\mu_0+2} = \dots = 0. \quad (9.53)$$

Man kann zeigen, dass dies nur für bestimmte, diskrete Werte von  $\eta$  und damit  $E$  der Fall ist, nämlich für

$$\eta = \frac{1}{\mu_0 + l + 1}. \quad (9.54)$$

Quantenzahlen  $\mu_0 = 0, 1, 2, \dots$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$  und  $m = -l, \dots, l$  zählen nun die diskreten, gebundenen Eigenzustände ab. Es ist aber üblich, die *Hauptquantenzahl*

$$n := \mu_0 + l + 1 = 1, 2, 3, \dots \quad (9.55)$$

zu definieren und die Zustände durch  $n, l, m$  abzuzählen. Wegen  $l = n - \mu_0 - 1$  und  $\mu_0 = 0, 1, 2, \dots$  ist  $l$  beschränkt auf die Werte

$$l = 0, 1, \dots, n - 1. \quad (9.56)$$

Also ist z.B. für  $n = 1$  nur  $l = 0$  möglich. Die Eigenenergien sind nun

$$E = -Z^2 E_R \eta^2 = -\frac{Z^2 E_R}{(\mu_0 + l + 1)^2} = -\frac{Z^2 E_R}{n^2} =: E_n. \quad (9.57)$$

Sie hängen offenbar nur von  $n$ , aber nicht von  $l, m$  ab. Dieses Ergebnis ergab sich schon aus der älteren Quantentheorie nach Bohr und Sommerfeld.

Die zu den Quantenzahlen  $n, l, m$  gehörende Lösungsfunktion  $P(\rho)$  ist ein sogenanntes *Laguerre-Polynom*,

$$P(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(2\eta\rho) \quad (9.58)$$

mit der Definition

$$L_p^k(x) = (-1)^k \sum_{\mu=0}^{p-k} (-1)^{\mu} \frac{(p!)^2}{(p-k-\mu)!(k+\mu)!\mu!} x^{\mu}. \quad (9.59)$$

Hieraus erhalten wir  $u(\rho)$  und schließlich die ursprüngliche Radialfunktion

$$R_{nl}(r) = \underbrace{\left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{2}{n^2(n+l)!} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}}_{\text{Normierungsfaktor}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (9.60)$$

mit

$$\kappa := \frac{Z}{na_B}. \quad (9.61)$$

Die ersten paar Lösungen lauten

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_B}, \quad (9.62)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_B} \right) e^{-Zr/2a_B}, \quad (9.63)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/a_B}, \dots \quad (9.64)$$

Die Radialfunktionen haben  $n-l-1 \geq 0$  Nullstellen für  $r > 0$ . Wie aus der Atomphysik bekannt, nennen wir die Zustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 0, 1, 2, \dots$  die *s, p, d, f, g, \dots-Orbitale* des Atoms. Abbildungen von  $\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$  finden sich in allen Quantenmechanik-Lehrbüchern. Es sei darauf hingewiesen, dass relativistische und weitere Effekte die Ergebnisse geringfügig ändern und insbesondere dafür sorgen, dass die Eigenenergien  $E_{nl}$  auch schwach von  $l$  abhängen.

# Kapitel 10

## Mehr-Teilchen-Systeme

Wir haben bisher nur die Quantenmechanik einzelner Teilchen in einem äußeren Potential betrachtet. Selbst das Wasserstoff-Problem hatten wir auf ein effektives Ein-Teilchen-Problem reduziert. In diesem Kapitel wollen wir untersuchen, wie Systeme aus mehreren Teilchen in der Quantenmechanik behandelt werden.

### 10.1 Unterscheidbare Teilchen

Wir beschränken die Diskussion überwiegend auf zwei Teilchen, aber die Verallgemeinerung auf viele Teilchen stellt keine Schwierigkeit dar. Die beiden Teilchen seien *unterscheidbar*, z.B. ein Elektron und ein Proton. Im Rahmen der klassischen Mechanik ergibt sich kein Grund anzunehmen, dass Teilchen nicht unterscheidbar sein könnten. Wir kommen darauf zurück.

Die möglichen Zustände von Teilchen 1 bilden einen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_1$ . Wir können eine Orthonormalbasis  $\{|\psi_{1m}\rangle\}$  von  $\mathcal{H}_1$  finden. Entsprechend bilden die möglichen Zustände von Teilchen 2 einen Hilbert-Raum  $\mathcal{H}_2$  mit einer Orthonormalbasis  $\{|\psi_{2n}\rangle\}$ . Ist Teilchen 1 in irgendeinem Zustand  $|\varphi_1\rangle \in \mathcal{H}_1$ , so hat Teilchen 2 noch immer die Freiheit, in einem beliebigen Zustand  $|\varphi_2\rangle \in \mathcal{H}_2$  zu sein. Wenn es z.B.  $N_1$  unabhängige Zustände von Teilchen 1 gibt ( $N_1$  ist also die Dimension von  $\mathcal{H}_1$ ) und  $N_2$  unabhängige Zustände von Teilchen 2, dann hat das Gesamtsystem  $N_1 N_2$  unabhängige mögliche Zustände. Die Basisvektoren für den Hilbert-Raum des Gesamtsystems werden durch die Angabe von Quantenzahlen  $m$  für Teilchen 1 und  $n$  für Teilchen 2 charakterisiert. Wir schreiben die Basisvektoren als

$$|\psi_{1m}\rangle|\psi_{2n}\rangle \equiv |m, n\rangle. \quad (10.1)$$

Der von  $|m, n\rangle$  aufgespannte Hilbert-Raum ist der *Produktraum*  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  mit der Dimension  $N_1 N_2$ . (Wir haben uns hier auf eigentliche Zustände beschränkt, man kann dieselben Überlegungen aber auch für uneigentliche Zustände anstellen.)

Es ist wichtig, sich klar zu machen, dass die Existenz einer Basis  $\{|\psi_{1m}\rangle|\psi_{2n}\rangle\}$  von Produktzuständen nur bedeutet, dass sich jeder Zustand als Linearkombination von Produktzuständen schreiben lässt, aber nicht, dass jeder Zustand ein Produktzustand ist. Z.B. ist der Zustand

$$|\varphi\rangle = \frac{|\psi_{11}\rangle|\psi_{21}\rangle + |\psi_{12}\rangle|\psi_{22}\rangle}{\sqrt{2}} \quad (10.2)$$

kein Produktzustand. Zustände, die keine Produktzustände sind, heißen *verschränkt*. Sie sind zentral für das Feld der Quanteninformation.

Beispiel: Die Spins zweier lokalisierter Teilchen (z.B. Elektronen, Silber-Atome) sind unterscheidbar, da sich die Teilchen an verschiedenen Orten befinden. Für  $s_1 = s_2 = 1/2$  bilden die Produktzustände

$$|\uparrow\uparrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2, \quad (10.3)$$

$$|\uparrow\downarrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2, \quad (10.4)$$

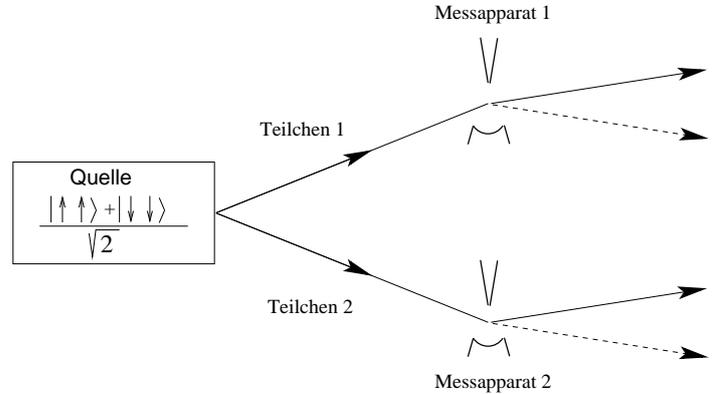
$$|\downarrow\uparrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_2, \quad (10.5)$$

$$|\downarrow\downarrow\rangle := \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_2 \quad (10.6)$$

eine Basis des Produkt-Hilbert-Raums. Ein verschränkter Zustand ist z.B.

$$\frac{|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (10.7)$$

Die Verschränkung impliziert, dass die  $z$ -Komponenten der Spins der beiden Teilchen korreliert sind: Messen wir Spin  $\uparrow$  für Teilchen 1, so wissen wir, dass Teilchen 2 auch Spin  $\uparrow$  haben muss. Das ist besonders überraschend, wenn die beiden Teilchen räumlich getrennt werden:



Hier betrachten wir z.B. ein doppeltes Stern-Gerlach-Experiment an den beiden Teilchen. Misst Messapparat 1 Spin  $\uparrow$ , so muss Messapparat 2 auch Spin  $\uparrow$  messen, auch wenn die beiden Messungen im Sinne der speziellen Relativitätstheorie raumartig getrennt sind, so dass keine Information zwischen ihnen ausgetauscht werden kann. Das wirft die Frage auf, woher Teilchen 2 „weiß“, welches Ergebnis die Messung an Teilchen 1 hatte.

Das beschriebene Gedankenexperiment ist eine Variante des von Einstein, Podolsky und Rosen vorgeschlagenen. Insbesondere Einstein betrachtete es als evident, dass eine (raumartig getrennte) Messung an Teilchen 1 den Zustand von Teilchen 2 nicht ändern kann („lokaler Realismus“). Dann lässt sich der von der Quantenmechanik vorhergesagte Ausgang des Experiments aber nur verstehen, wenn die beiden Teilchen schon bei ihrer Trennung die Information über den später gemessenen (Spin-) Zustand in sich tragen. Man spricht dann von *verborgenen lokalen Variablen*. Da die Standard-Quantentheorie solche zusätzlichen verborgenen Variablen nicht enthält, wäre sie also unvollständig. Später zeigte Bell, dass die Frage nach der Existenz verborgener Variablen experimentell entschieden werden kann. Das Experiment ergab, dass verborgene Variable nicht existieren. Also muss der lokale Realismus verletzt sein – bei der Interpretation des obigen Gedankenexperiments muss man einräumen, dass der Zustand über beide Teilchen und daher über beide Messapparate delokalisiert ist. Die Idee des lokalen Realismus entspringt letztlich unserer Intuition, die, wie wir gesehen hatten, weitgehend auf der klassischen Physik beruht. Wir haben es also mit einem Aspekt der Quantentheorie zu tun, für den die klassische Intuition scheitert.

## 10.2 Ununterscheidbare Teilchen

Bereits in der Statistischen Physik zeigt das sogenannte *Gibbs'sche Paradoxon*, dass man gleichartige Teilchen als *ununterscheidbar* ansehen muss, um die korrekte Entropie eines Gases zu erhalten. Genauer muss man davon ausgehen, dass man keinen neuen Mikrozustand eines Gases erhält, wenn man zwei gleichartige Teilchen miteinander vertauscht. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von *identischen* Teilchen. Zahlreiche Experimente zeigen, dass dies auch in der Quantenmechanik so ist. Das impliziert eine Bedingung, die jeder Zustand des Systems erfüllen muss.

Wir betrachten zunächst zwei identische Teilchen und führen wieder eine Basis von Produktzuständen  $|\psi_{1m}\rangle|\psi_{2n}\rangle$  ein. Wir definieren den *Permutationoperator*  $\hat{P}$  durch

$$\hat{P}|\psi_{1m}\rangle|\psi_{2n}\rangle = |\psi_{1n}\rangle|\psi_{2m}\rangle. \quad (10.8)$$

Wir untersuchen die Eigenschaften von  $\hat{P}$ :

1. Da offenbar  $\hat{P}^2 = \mathbb{1}$  ist, folgt  $\hat{P}^{-1} = \hat{P}$ .
2. Da  $\hat{P}$  die Norm erhält, ist  $\hat{P}$  unitär,  $\hat{P}^\dagger = \hat{P}^{-1}$ . Mit Punkt 1 folgt, dass  $\hat{P}$  auch hermitesch ist,  $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$ .
3. Da die beiden Teilchen ununterscheidbar sein sollen, dürfen sich experimentell zugängliche Größen durch Anwendung von  $\hat{P}$  nicht ändern. D.h. für die *erlaubten* Zustände  $|\psi\rangle$ ,  $|\varphi\rangle$  und jede Observable  $\hat{A}$  muss gelten

$$\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\varphi|\hat{P}^\dagger\hat{A}\hat{P}|\psi\rangle. \quad (10.9)$$

Da das für alle  $|\psi\rangle, |\varphi\rangle$  aus dem (noch nicht bekannten) Hilbertraum  $\mathcal{H}$  gelten muss, können wir es als Operator-Identität schreiben:

$$\hat{A} = \hat{P}^\dagger \hat{A} \hat{P} = \hat{P}^{-1} \hat{A} \hat{P}. \quad (10.10)$$

Anwendung von  $\hat{P}$  von links liefert

$$\hat{P} \hat{A} = \hat{A} \hat{P}, \quad \forall \hat{A} \quad (10.11)$$

$$\Rightarrow [\hat{A}, \hat{P}] = 0, \quad \forall \hat{A}. \quad (10.12)$$

Also vertauscht auf dem Hilbert-Raum der erlaubten Zustände  $\hat{P}$  mit jeder Observable, z.B. auch mit dem Hamilton-Operator.

4. Da  $\hat{P}^2 = \mathbb{1}$  gilt, hat  $\hat{P}^2$  nur den (vielfach entarteten) Eigenwert 1. Daher kann  $\hat{P}$  nur die Eigenwerte  $\lambda = \pm 1$  haben. Da nun  $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$  ist, lässt sich ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenzuständen  $|E, \lambda\rangle$  zu  $\hat{H}$  und  $\hat{P}$  finden. Alle Zustände  $|E, +1\rangle$  bilden dabei einen Unter-Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^+$  des Produktraums und alle  $|E, -1\rangle$  einen Unter-Hilbert-Raum  $\mathcal{H}^-$ .

Sei  $|\varphi^+\rangle \in \mathcal{H}^+$  und  $|\varphi^-\rangle \in \mathcal{H}^-$ . Dann gilt für eine Linearkombination  $|\varphi\rangle = a_+|\varphi^+\rangle + a_-|\varphi^-\rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle &= (\langle \varphi^+ | a_+^* + \langle \varphi^- | a_-^*) \hat{A} (a_+ |\varphi^+\rangle + a_- |\varphi^-\rangle) \\ &= |a_+|^2 \langle \varphi^+ | \hat{A} | \varphi^+ \rangle + a_+^* a_- \langle \varphi^+ | \hat{A} | \varphi^- \rangle + a_-^* a_+ \langle \varphi^- | \hat{A} | \varphi^+ \rangle + |a_-|^2 \langle \varphi^- | \hat{A} | \varphi^- \rangle. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \hat{P}^\dagger \hat{A} \hat{P} | \varphi \rangle &= (\langle \varphi^+ | a_+^* - \langle \varphi^- | a_-^*) \hat{A} (a_+ |\varphi^+\rangle - a_- |\varphi^-\rangle) \\ &= |a_+|^2 \langle \varphi^+ | \hat{A} | \varphi^+ \rangle - a_+^* a_- \langle \varphi^+ | \hat{A} | \varphi^- \rangle - a_-^* a_+ \langle \varphi^- | \hat{A} | \varphi^+ \rangle + |a_-|^2 \langle \varphi^- | \hat{A} | \varphi^- \rangle. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Also folgt

$$\langle \varphi | \hat{A} | \varphi \rangle - \langle \varphi | \hat{P}^\dagger \hat{A} \hat{P} | \varphi \rangle = 2a_+^* a_- \langle \varphi^+ | \hat{A} | \varphi^- \rangle + 2a_-^* a_+ \langle \varphi^- | \hat{A} | \varphi^+ \rangle. \quad (10.15)$$

Dies muss für ununterscheidbare Teilchen für *alle* Observable  $\hat{A}$  gleich Null sein. Es folgt

$$2a_+^* a_- c + 2a_-^* a_+ c^* = 0 \quad \forall c \in \mathbb{C} \quad (10.16)$$

$$\Rightarrow a_+ = 0 \quad \text{oder} \quad a_- = 0. \quad (10.17)$$

Wir finden, dass für ununterscheidbare Teilchen Linearkombinationen von Zuständen aus  $\mathcal{H}^+$  und  $\mathcal{H}^-$  nicht erlaubt sind. Also erfüllen alle erlaubten Zustände  $|\varphi\rangle$

$$\hat{P}|\varphi\rangle = \pm|\varphi\rangle. \quad (10.18)$$

Jeder Zustand ist also entweder symmetrisch ( $\lambda = 1$ ) oder antisymmetrisch ( $\lambda = -1$ ) unter Vertauschung zweier identischer Teilchen.

5. Wegen  $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$  ist  $\hat{P}$  eine Konstante der Bewegung. Die Symmetrie  $\lambda = \pm 1$  ändert sich also in der Zeit nicht.

Die vorstehenden Aussagen verallgemeinern sich in naheliegender Weise auf  $N \geq 2$  identische Teilchen. Vertauschen wir die Zustände zweier Teilchen  $i$  und  $j$ , so wird der Gesamtzustand mit  $\pm 1$  multipliziert:

$$|n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle = \pm |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots, n_N\rangle \quad \forall i, j. \quad (10.19)$$

Für (spin-lose) Teilchen in Ortsdarstellung folgt eine Identität für die Wellenfunktion,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \pm \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad \forall i, j. \quad (10.20)$$

Das wichtige *Spin-Statistik-Theorem*, das wir hier nicht beweisen können, sagt aus, dass die Symmetrie unter Vertauschung, d.h. das Vorzeichen von  $\lambda$ , mit dem Spin  $S$  der Teilchen zusammenhängt:

- Fermionen:  $S$  halbzahlig,  $\lambda = -1$
- Bosonen:  $S$  ganzzahlig,  $\lambda = +1$ .

## Das Pauli-Prinzip

Eine wichtige Folgerung für Fermionen ist: Sind von  $N$  identischen Fermionen zwei in demselben Zustand, charakterisiert durch dieselben Quantenzahlen, so ergibt sich aus Gl. (10.19)

$$\begin{aligned} |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle &= -|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle \\ \Rightarrow |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (10.21)$$

Also existiert kein solcher Zustand! Zwei identische Fermionen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Das ist die Aussage des *Pauli-Prinzips*. Es folgt, dass jedes Orbital des Wasserstoffatoms aus Kapitel 9) nur mit höchstens zwei Elektronen besetzt sein kann. Die Zahl 2 stammt hier vom Spin, genauer von der magnetischen Quantenzahl  $m_s$ , die die beiden Werte  $m_s = \pm 1/2$  annehmen kann. Analog folgt

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = 0. \quad (10.22)$$

Die  $N$ -Teilchen Wellenfunktion für identische Fermionen wird also Null, wenn zwei Ortsargumente übereinstimmen. Es ist zu beachten, dass das nicht gilt, wenn zwei Fermionen unterschiedliche Spin-Einstellungen, z.B.  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ , haben. Dann sind sie nämlich unterscheidbar.

Beispiel: Zwei identische Fermionen im eindimensionalen Kasten mit undurchdringlichen Wänden. Die Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung lautet

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \psi(x_1, x_2) = E \psi(x_1, x_2) \quad (10.23)$$

für  $x_1, x_2 \in [-L/2, L/2]$  mit den Randbedingungen

$$\psi\left(\pm \frac{L}{2}, x_2\right) = 0 \quad \forall x_2 \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right], \quad (10.24)$$

$$\psi\left(x_1, \pm \frac{L}{2}\right) = 0 \quad \forall x_1 \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right] \quad (10.25)$$

und der Bedingung der Antisymmetrie,

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2). \quad (10.26)$$

Ansatz:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1)]. \quad (10.27)$$

Die Antisymmetrie ist offensichtlich erfüllt. Die Randbedingungen erfordern

$$\varphi_1\left(\pm \frac{L}{2}\right) = \varphi_2\left(\pm \frac{L}{2}\right) = 0. \quad (10.28)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_1''(x_1)\varphi_2(x_2) + \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_1(x_2)\varphi_2''(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_1(x_1)\varphi_2''(x_2) + \frac{\hbar^2}{2m} \varphi_1''(x_2)\varphi_2(x_1) \\ = E \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) - E \varphi_1(x_2)\varphi_2(x_1). \end{aligned} \quad (10.29)$$

Als weiteren Ansatz nehmen wir an, dass  $\varphi_1, \varphi_2$  Lösungen der Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_1''(x) = E_1 \varphi_1(x), \quad (10.30)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_2''(x) = E_2 \varphi_2(x) \quad (10.31)$$

sind. Die Lösungen dieser Gleichungen bilden zwei vollständige Orthonormalsysteme von Eigenfunktionen  $\varphi_{1m}(x), \varphi_{2m}(x)$  zu Eigenwerten  $E_{1m}, E_{2n}$ , die wir aus Abschnitt 6.2 kennen. Einsetzen von  $\varphi_1 = \varphi_{1m}, \varphi_2 = \varphi_{2m}$  ergibt

$$\begin{aligned} E_{1m}\varphi_{1m}(x_1)\varphi_{2m}(x_2) - E_{2m}\varphi_{1m}(x_2)\varphi_{2m}(x_1) + E_{2m}\varphi_{1m}(x_1)\varphi_{2m}(x_2) - E_{1m}\varphi_{1m}(x_2)\varphi_{2m}(x_1) \\ = E \varphi_{1m}(x_1)\varphi_{2m}(x_2) - E \varphi_{1m}(x_2)\varphi_{2m}(x_1), \end{aligned} \quad (10.32)$$

woraus folgt

$$(E_{1m} + E_{2m} - E) [\varphi_{1m}(x_1)\varphi_{2m}(x_2) - \varphi_{1m}(x_2)\varphi_{2m}(x_1)] = 0. \quad (10.33)$$

Wir können zwei Fälle unterscheiden:

1.  $m = n$ , dann sind  $\varphi_{1m}$  und  $\varphi_{2n} = \varphi_{2m}$  tatsächlich *dieselbe* Funktion  $\varphi_m$  und wir erhalten

$$\varphi_m(x_1)\varphi_m(x_2) - \varphi_m(x_2)\varphi_m(x_1) = 0. \quad (10.34)$$

Dies erfüllt zwar Gleichung (10.33), ergibt aber  $\psi(x_1, x_2) \equiv 0$ , was keine erlaubte Lösung ist.

2.  $m \neq n$ , dann ist  $\varphi_{1m}(x_1)\varphi_{2n}(x_2) - \varphi_{1m}(x_2)\varphi_{2n}(x_1)$  fast überall von Null verschieden (es reicht hin, dass es  $x_1, x_2$  gibt, für die der Ausdruck ungleich Null ist) und es folgt

$$E_{1m} + E_{2n} = E. \quad (10.35)$$

Damit ist der Ansatz erfolgreich und wir finden als Lösungen

$$\psi_{mn}(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\varphi_m(x_1)\varphi_n(x_2) - \varphi_m(x_2)\varphi_n(x_1)] \quad (10.36)$$

zu Eigenenergien  $E_m + E_n$  für alle  $m, n = 1, 2, 3, \dots$  mit  $m \neq n$ . Die Kombinationen  $m, n$  und  $n, m$  ergeben offenbar dieselbe Lösung, bis auf einen irrelevanten Vorzeichenwechsel. Man kann zeigen, dass die  $\psi_{mn}(x_1, x_2)$  ein vollständiges Funktionensystem bilden und daher bereits alle möglichen Lösungen enthalten. Die gefundenen Eigenzustände sind offenbar verschränkt, was durch die Antisymmetrie der Wellenfunktion für Fermionen erzwungen wird. Wir merken noch an, dass wir das Problem nur deshalb recht einfach lösen konnten, weil der Hamilton-Operator im Beispiel keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen enthält. Die Behandlung solcher Wechselwirkungen, z.B. der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen in Festkörpern, ist Gegenstand der Vielteilchentheorie.