

Technische Universität München  
Fakultät für Physik



**Vorlesungsskript  
Sommersemester 2015**

# **Theoretische Physik 3 Quantenmechanik**

**Nach der Vorlesung von Prof. Dr. rer. nat. Björn Garbrecht**

**Studentische Mitschrift von:**  
Florian Röhrer

**Überarbeitet von:**  
Andrea Meraner  
Gabriele Semino

## Vorbemerkung

Die vorliegende Zusammenstellung basiert auf handgeschriebenen Notizen zur Vorlesungsvorbereitung. Sie entspricht daher einem ersten Zugang zur Quantenmechanik und soll dabei von Studierenden im zweiten Jahr weitgehend vollständig nachvollziehbar sein. Dementsprechend wird Wert gelegt auf eine genaue und wenn möglich komplette Darstellung der mathematischen Grundlagen und der relevanten Herleitungen. Als Beispiele dienen die allbekanntesten exakt lösbaren Probleme der Quantenmechanik, u.a. Potentialtopf, harmonischer Oszillator und schließlich das Wasserstoffatom.

Klarerweise ist dieses Skript kein Lehrbuch. Seine Veröffentlichung dient dem Hauptzweck, mögliche Unklarheiten in der Vorlesung und damit unnötige Reibungsverluste beim Erlernen der Methoden und Konzepte der Quantenmechanik auszuräumen.

Ebenso handelt es sich hier nicht um Originalmaterial, sondern es wurde sich in den Büchern von Cohen-Tanoudji, Messiah, Nolting, Sakurai und Schwabl bedient. Die inhaltliche Auswahl ist dadurch beeinflusst, dass Themen wie zeitabhängige Störungstheorie, Streutheorie und ggf. die Interpretation des Messprozesses sowie das Pfadintegral in der Quantenmechanik II behandelt werden. Im achten Kapitel wird besonderes Gewicht auf die Zerlegung von Tensorprodukten in irreduzible Darstellungen der Drehgruppe gelegt, da diese Technik in vielen Bereichen – nicht nur in der Kern- und Teilchenphysik – von großer Wichtigkeit und hohem Anwendungsnutzen ist.

Der Dozent bedankt sich zunächst bei den Hörerinnen und Hörern für interessante Fragen in der Vorlesung sowie zu Hinweisen zu Unklarheiten und zu Fehlern. Die vorliegende maschinengeschriebene Version des Skripts wurde von Herrn F. Röhrer mit Unterstützung der Herren A. Meraner und G. Semino in vorzüglicher Weise ausgeführt. Diese soll nicht zuletzt auch als Grundlage für weitere Ergänzungen und Verbesserungen in der Zukunft dienen.

Garching, im Juli 2015

*Björn Garbrecht*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Induktive Begründung der Quantenmechanik:</b>	
	<b>Wellenfunktion und Schrödingergleichung</b>	<b>1</b>
1.1	Historisches . . . . .	1
1.1.1	Planck'sche Strahlungsformel . . . . .	1
1.1.2	Photoelektrischer Effekt (Hertz 1887) . . . . .	3
1.1.3	Compton-Effekt (1925) . . . . .	4
1.1.4	Materiewellen . . . . .	5
1.1.5	Bau der Atome . . . . .	5
1.2	Wellenfunktion und Schrödingergleichung . . . . .	6
1.2.1	Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeit . . . . .	7
1.2.2	Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen . . . . .	8
1.2.3	Schrödinger-Gleichung im Potential und zeitunabhängiger Fall . . . . .	8
1.2.4	Kontinuitätsgleichung . . . . .	9
1.2.5	Wellenpakete . . . . .	10
1.2.6	Impulsraum . . . . .	13
1.2.7	Vertauschungsrelationen . . . . .	15
1.2.8	Orts-Impulsunschärfe . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Einfache eindimensionale Probleme</b>	<b>19</b>
2.1	Vorüberlegungen . . . . .	19
2.2	Potentialtopf . . . . .	20
2.3	Allgemeine Folgerungen aus der eindimensionalen Schrödingergleichung . . . . .	22
2.4	Unendlich tiefer Potentialtopf . . . . .	25
2.5	Potentialschwelle und Tunneleffekt . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Formalismus der Quantenmechanik</b>	<b>30</b>
3.1	Hilbertraum . . . . .	30
3.2	Dualraum . . . . .	33
3.3	Kontinuierliche Basiszustände . . . . .	34
3.4	Lineare Operatoren . . . . .	35
3.5	Bemerkungen zu Operatoren . . . . .	38
3.6	Zeitentwicklung . . . . .	39
3.7	Postulate der Quantenmechanik . . . . .	40
3.8	Unschärferelation . . . . .	41
3.9	Korrespondenzprinzip und Ehrenfest'sches Theorem . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Der harmonische Oszillator</b>	<b>45</b>
4.1	Analytische Methode . . . . .	45
4.2	Algebraische Methode . . . . .	48
4.3	Diskussion . . . . .	50
4.4	Kohärente Zustände . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Drehimpuls</b>	<b>53</b>
5.1	Gemeinsame Eigenzustände von kommutierenden Operatoren . . . . .	53
5.2	Definition des Drehimpuls . . . . .	54
5.3	Algebraische Relationen und Spektrum . . . . .	55
5.4	Bahndrehimpuls und Kugelflächenfunktionen . . . . .	57
5.5	Drehimpuls und Drehungen . . . . .	62

<b>6</b>	<b>Zentralpotential und Wasserstoffatom</b>	<b>66</b>
6.1	Zentralpotential . . . . .	66
6.2	Coulomb-Potential . . . . .	68
6.3	Zweikörperproblem . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Ankopplung an das elektromagnetische Feld</b>	<b>78</b>
7.1	Hamiltonoperator . . . . .	78
7.2	Bewegung im konstanten Magnetfeld . . . . .	79
7.3	Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	80
7.4	Freie Bewegung im Magnetfeld . . . . .	81
7.5	Eichtransformation . . . . .	82
7.6	Aharonov-Bohm Effekt . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Spin und Addition von Drehimpulsen</b>	<b>85</b>
8.1	Direktes Produkt . . . . .	85
8.2	Intrinsischer Drehimpuls (Spin 1) . . . . .	85
8.3	Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	87
8.4	Spin 1/2 . . . . .	88
8.5	Magnetisches Moment . . . . .	90
8.6	Drehungen von Spinoren . . . . .	90
8.7	Drehmatrizen . . . . .	91
8.8	Addition von Drehimpulsen: Problemstellung . . . . .	92
8.9	Addition allgemeiner Drehimpulse und Bestimmung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten . . . . .	95
8.10	Tensoroperatoren . . . . .	99
8.11	Produkte Sphärischer Tensoren . . . . .	103
8.12	Das Wigner-Eckart-Theorem . . . . .	105
8.13	Elektrische Multipolmomente . . . . .	107
8.14	Fermionen und Bosonen . . . . .	110
<b>9</b>	<b>Näherungsverfahren</b>	<b>112</b>
9.1	Zeitunabhängige Störungstheorie . . . . .	112
9.2	Stark-Effekt . . . . .	114
9.3	Relativistische Korrekturen . . . . .	116
9.4	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	117
9.5	Ritz'sches Variationsprinzip . . . . .	119
9.6	WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode . . . . .	120

# 1 Induktive Begründung der Quantenmechanik: Wellenfunktion und Schrödingergleichung

## 1.1 Historisches

Ende des 19. Jahrhunderts werden physikalische Phänomene mit zwei Theorien erklärt:

- Newton'sche Mechanik → Punktteilchen
- Maxwell'sche Elektrodynamik → Felder (→ elektromagnetische Wellen)

Es blieben noch zwei große Fragen:

- Sind Strahlung und Materie grundlegend verschiedene Dinge?
- Ist die Physik nun abgeschlossen?

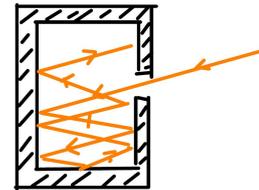
Die folgenden experimentellen und theoretischen Befunde beantworten diese beiden Fragen mit Nein:

### 1.1.1 Planck'sche Strahlungsformel

Ein idealisiertes Modell für thermische Strahlungsquellen ist der „schwarze Körper“:

→ absorbiert sämtliche einfallende Strahlung (keine Reflektion)  
unabhängig von der Wellenlänge

→ im Modell realisiert als Hohlraum (fasse dies z.B. als Struktur  
in der Oberfläche einer rußgeschwärzten Platte auf)



- Temperatur  $T$  der Wand im thermischen Gleichgewicht mit der Strahlung im Inneren.
- Energiedichte dieser Strahlung:

$$\rho = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) \quad (1.1.1)$$

- spektrale Energiedichte:

$$u(\omega) = \frac{d\rho}{d\omega} \Leftrightarrow \rho = \int_0^\infty u(\omega) d\omega \quad \text{mit Frequenz } \frac{\omega}{2\pi} \quad (1.1.2)$$

Dieses Spektrum soll mittels der durchs Loch entweichenden Strahlung beobachtet werden. Empirisch gab **Wien** (1896) folgendes Gesetz an:

$$u(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} A \cdot e^{-g\frac{\omega}{T}} \quad \text{mit den Konstanten } A, g \quad (1.1.3)$$

**Rayleigh** (1900) leitete dagegen eine Formel für kleine  $\omega$  her:

- Hohlraum sei Würfel der Kantenlänge  $a$

- $\vec{E}$ -Feld verschwindet in den Wänden

$$\vec{E} = \vec{\varepsilon} \cdot \sin(\vec{k} \cdot \vec{x}) \quad (1.1.4)$$

mit dem Polarisationsvektor  $\vec{\varepsilon} \perp \vec{k}$  ( $\rightarrow$  2 Polarisationen) und mit  $k_i a = n_i \pi$ , wobei  $n_i \in \mathbb{N}$ .  
Durch Umformen der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} = \frac{2\pi c}{\omega} \Leftrightarrow |\vec{k}| = \frac{\omega}{c} \quad (1.1.5)$$

erhält man

$$\omega = \frac{\pi c}{a} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad (1.1.6)$$

Zahl der Wellen mit Kreisfrequenz  $\leq \omega$ :

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} |\vec{n}|^3 = \frac{a^3 \omega^3}{6\pi^2 c^3} \quad (1.1.7)$$

mit dem Faktor 1/8, da man nur den „positiven Oktanten“ der Kugel betrachtet.

$$dN(\omega) = \frac{a^3 \omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega \quad (1.1.8)$$

Wegen des Gleichverteilungssatzes ist die Energie pro Welle gleich  $k_B T$ , also gilt

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T \quad (1.1.9)$$

**Rayleigh-Jeans-Gesetz**

Hierbei wurde durch das Volumen  $a^3$  dividiert und der Faktor 2 für die beiden Polarisationszustände berücksichtigt. Bei genauerer Betrachtung bemerkt man jedoch, dass das Integral

$$\int_0^\infty u(\omega) d\omega = \infty \quad (1.1.10)$$

divergiert („Ultraviolett Katastrophe“). Dieses Problem führte dann Planck (1900) zu folgender Annahme:

### Planck'sche Hypothese

Die Wände bestehen aus Oszillatoren, welche Energien nur in Vielfachen von  $\hbar\omega$  abgeben bzw. aufnehmen. Die Größe  $h = 2\pi\hbar$  hat die Einheit einer Wirkung und heißt **Planck'sches Wirkungsquantum**. Im Gegensatz zur klassischen Physik können **Energien nur in gequantelten Paketen emittiert/absorbiert werden**. Insbesondere ist die **Energieportion proportional zur Frequenz**. Diese Hypothese führt zur Planck'schen Strahlungsformel, welche in der statistischen Physik genauer hergeleitet wird:

- $N_0$  sei die Zahl der Wandoszillatoren
- Von den gesamten  $N_0$  Oszillatoren seien  $N_0(n)$  im Energiezustand  $n\hbar\omega$

$$\Rightarrow N_0 = \sum_{n=0}^{\infty} N_0(n) \Rightarrow \text{Gesamtenergie: } E = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega N_0(n) \quad (1.1.11)$$

Die mittlere Energie pro Oszillator ist also gegeben durch:

$$\hat{E} = \frac{E}{N_0} \quad (1.1.12)$$

- Boltzmann-Statistik:  $N_0(n) \propto e^{-\beta n \hbar \omega}$  („kanonische Dichtematrix“) mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow \hat{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-\beta n \hbar \omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} \right)$$

$$\stackrel{\text{geom. Reihe}}{=} -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.1.13)$$

Im thermischen Gleichgewicht entspricht die Energieverteilung der Wandszillatoren der der Strahlung ( $\rightarrow$  statistische Physik). Macht man also in Rayleighs Herleitung die Ersetzung

$$k_B T \rightarrow \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.1.14)$$

so erhält man:

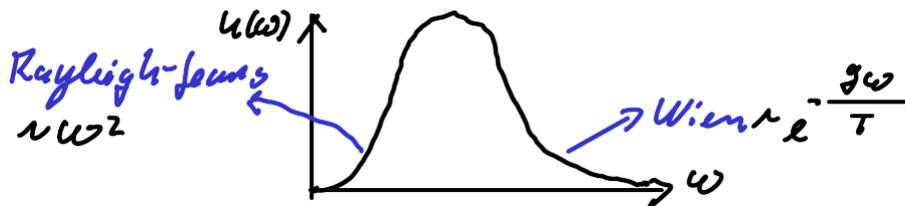
$$u(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (1.1.15)$$

**Planck'sches Strahlungsgesetz**

Für kleine  $\omega$  ergibt sich mit einer Taylorreihen-Entwicklung

$$\frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx \frac{\hbar \omega}{1 + \beta \hbar \omega - 1} = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad (1.1.16)$$

wie beim Rayleigh-Jeans-Gesetz. Die Plank'sche Strahlungsformel beschreibt erfolgreich die Grenzfälle Rayleigh-Jeans und Wien.



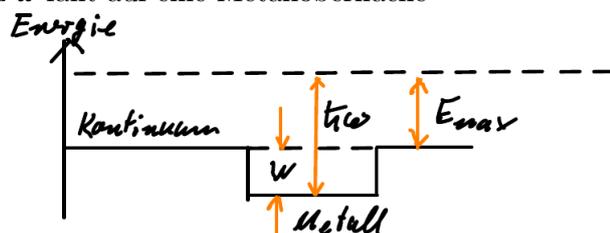
1900 gilt damit als Geburtsjahr der Quantenmechanik. Bald darauf wird die physikalische Tragweite der von Planck zunächst als Hilfskonstruktion ( $h$  für „hilfs-“) aufgefassten Energiequantelung und des Zusammenhangs zwischen Frequenz und Energie deutlich.

### 1.1.2 Photoelektrischer Effekt (Hertz 1887)

- Strahlung von Licht der Kreisfrequenz  $\omega$  fällt auf eine Metalloberfläche

$\Rightarrow$  Emission von Elektronen mit maximaler kinetischer Energie

$$E_{\max} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \hbar \omega - W \quad (1.1.17)$$



- klassische Erwartung:  
Energiestromdichte  $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H}$  sollte Emission der Elektronen erst nach einer bestimmten Zeit bewirken. Außerdem sollte  $E_{\max}$  unbegrenzt sein.  
Tatsächlich setzt aber die Emission sofort ein und  $E_{\max}$  ist klar begrenzt.

→ Lichtquantenhypothese (Einstein 1905):

Licht besteht aus **Photonen** der Energie  $\hbar\omega$  - wie bei der Herleitung des Planck'schen Strahlungsgesetzes.

### 1.1.3 Compton-Effekt (1925)

- Viererimpuls in der speziellen Relativitätstheorie:

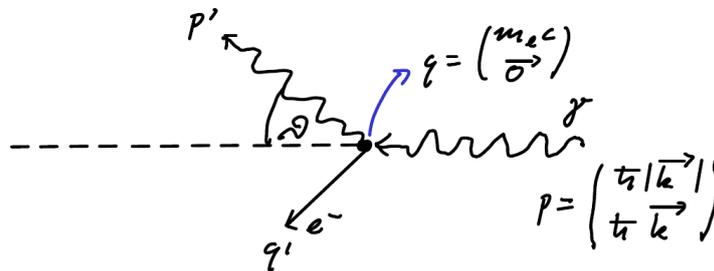
$$p = \begin{pmatrix} p_0 \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{c} E \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{mc}{\gamma} \\ \frac{m\vec{v}}{\gamma} \end{pmatrix} \text{ mit } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.1.18)$$

$$m: \text{ Ruhemasse} \rightarrow m^2 = \frac{1}{c^2} (p^{02} - \vec{p}^2) = \frac{p^2}{c^2}$$

- Für Photonen beobachtet man stets  $|\vec{v}| = c \rightarrow$  Lichtgeschwindigkeit!  
→ Bilde Grenzfall mit  $p^0 = |\vec{p}| = \frac{\hbar}{c} \omega = \hbar |\vec{k}|$  und  $m = 0$ , wobei  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist.

**Das Photon ist ein masseloses Teilchen.**

- Betrachte nun den Stoß eines Photons  $\gamma$  an einem ruhenden Elektron  $e^-$ :



Viererimpulserhaltung:

$$p + q = p' + q' = \begin{pmatrix} \hbar |\vec{k}| \\ \hbar \vec{k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_e c \\ \vec{0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar |\vec{k}'| \\ \hbar \vec{k}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{\vec{p}'^2 + m_e^2 c^2} \\ \vec{p}' \end{pmatrix} \quad (1.1.19)$$

Subtrahiere  $p'$  und bilde auf beiden Seiten das Viererimpulsquadrat ( $v^2 = v^{02} - \vec{v}^2$ ):

$$- 2\hbar^2 (|\vec{k}| |\vec{k}'| - \vec{k} \cdot \vec{k}') + 2\hbar m_e c (|\vec{k}| - |\vec{k}'|) + m_e^2 c^2 = m_e^2 c^2 \quad (1.1.20)$$

$$\Rightarrow |\vec{k}| - |\vec{k}'| = \frac{\hbar}{m_e c} |\vec{k}| |\vec{k}'| (1 - \cos \vartheta) \quad (1.1.21)$$

mit  $1 - \cos \vartheta = 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$  und  $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

$$\Rightarrow \lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{m_e c} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 4\pi \lambda_c \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (1.1.22)$$

**Compton-  
Verschiebung**

mit der **Compton-Wellenlänge**  $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 3,86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$ .

- Die experimentelle Bestätigung dieses Effekts verifiziert die Teilchennatur des Photons sowie die Beziehungen zwischen **Energie und Frequenz** sowie **Impuls und Wellenlänge**.

#### 1.1.4 Materiewellen

- Strahlung zeigt Materieeigenschaften.
- Laut De Broglie (1924) gilt auch umgekehrt: Materie zeigt Welleneigenschaften  $\propto e^{-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{x}}$

$$E = \hbar\omega = h\nu \quad (1.1.23)$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad \text{oder} \quad |\vec{p}| = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.24)$$

- Experimenteller Nachweis mittels Interferenz-Experimente:  
Davisson & Germer (1927) am Nickel-Einkristall, Jönsson (1959) am Doppelspalt

Die De Broglie Relationen ergeben sich auch als Grenzfall für freie Zustände aus allgemeineren quantenmechanischen Gesetzen, welche schon sehr früh zur Beschreibung gebundener Zustände erfolgreich waren.

#### 1.1.5 Bau der Atome

- Thomson'sches Atommodell: positive & negative Ladungen sind kontinuierlich über den Atomradius ausgedehnt.
- Geiger & Marsden (1909):  
 $\alpha$ -Teilchen werden an Goldfolie nur selten und dann zu großen Winkeln gestreut. Rutherford gelingt die quantitative Beschreibung unter der Annahme, dass der Kern eine positive Punktladung ist, welche ein Coulomb-Potential erzeugt.

$\Rightarrow$  „Planetenmodell“ (1911): Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern. Klassisch würde man jedoch Energieverlust durch Dipolstrahlung und schließlich Sturz des Elektrons in den Kern erwarten.

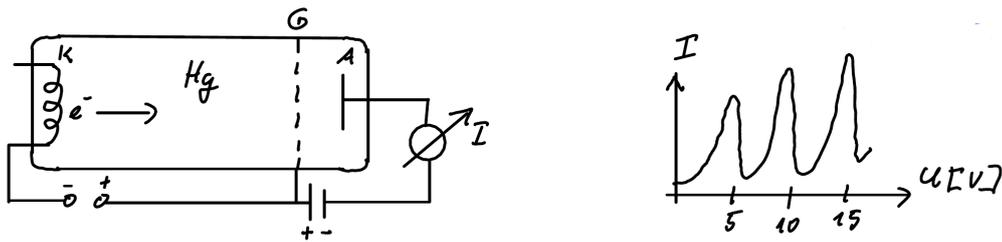
Außerdem: keine Erklärung für diskrete Emissions-/Absorptionslinien.

- Bohr'sches Postulat (1913):  
klassische Bahnen müssen  $\oint \vec{p} \cdot d\vec{x} = 2\pi\hbar n$  erfüllen und es soll keine Strahlung abgegeben werden. Jedoch keine grundlegende Begründung.

- |  |   |                           |
|--|---|---------------------------|
| <p>(1925) Heisenberg'sche Matrizenmechanik:<br/>→ Bewegungsgleichung für Operatoren (Matrizen)</p>                                 | } | äquivalente Darstellungen |
| <p>(1926) Schrödinger'sche Wellenmechanik:<br/>→ konstante Operatoren, zeitliche Entwicklung des Zustands<br/>(Wellenfunktion)</p> |   |                           |

1926 gelingt Schrödinger dann die Lösung des Wasserstoffproblems, welches auch das wichtigste konkrete in der Quantenmechanik I vorgestellte Resultat ist.

- Aufgrund unserer Straßenadresse erwähnen wir noch den Franck-Hertz-Versuch (1913):



Elektronen bewegen sich im elektrischen Feld zwischen Kathode und Gitter. Anschließend durchlaufen sie die Gegenspannung zur Anode.

- Bei Erhöhung der Spannung zwischen  $G$  und  $K$  steigt der Strom zunächst an.
- Bei ca. 5 V reicht die kinetische Energie der Elektronen aus, um das Hg anzuregen. Sie geben also Energie ab und die verbleibende Energie ist nicht mehr hinreichend, um die Gegenspannung zu durchlaufen.
- Das ganze wiederholt sich bei ca. 10 V (die Anregungsenergie wird auf der halben Strecke erreicht), 15 V etc.

### Fazit

- Die Quantenmechanik wurde zunächst heuristisch eingeführt um einzelne, der ansonsten erfolgreichen klassischen Physik widersprechende, Befunde zu erklären.
- Es zeigt sich aber, dass die Quantenmechanik auch die **Struktur und Eigenschaften der Materie beschreibt** (Gegenwärtige grundlegende Theorie: Standardmodell der Teilchenphysik). Sie ist somit auch Grundlage der modernen Chemie, Molekularbiologie, Elektronik, Materialwissenschaften, ...  
→ radikale Erweiterung der Fragestellungen und Anwendungen der Physik.
- Wir wollen in diesem Semester die Grundlagen dieser für die modernen Naturwissenschaften und die Technik wesentlichen Theorie vermitteln.

## 1.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Annahmen und mathematischen Strukturen der Quantenmechanik schrittweise eingeführt. Nach ersten Beispielen im Kapitel 2 folgt eine systematische und verallgemeinerte Zusammenfassung der Grundlagen der Quantenmechanik im Kapitel 3.

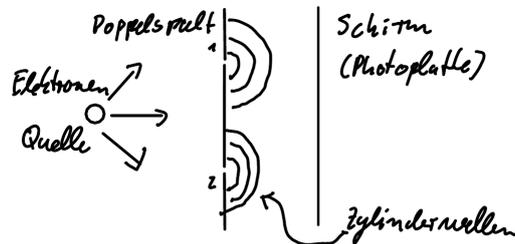
Status in der klassischen Physik:

- Maxwell'sche Feldtheorie beschreibt nicht die Teilcheneigenschaft der Photonen.
- Newton'sche Mechanik/Einsteins Spezielle Relativitätstheorie beschreibt nicht die Welleneigenschaft von Materieteilchen.

→ Eine neue Theorie, welche diesen **Welle-Teilchen-Dualismus** in konsistenter Weise umfasst, wird benötigt.

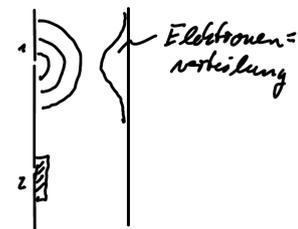
## 1.2.1 Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeit

- Betrachte das Jönsson'sche Doppelspaltexperiment mit Elektronen (analog zum Young'schen Experiment mit Licht).



- Einzelne Elektronen hinterlassen einen schwarzen Punkt auf dem Schirm.
- De Broglie: Elektronen haben Wellenfunktion  $\psi = C e^{-i\omega t + i\vec{k}\cdot\vec{x}}$  mit  $\omega = \frac{E}{\hbar}$  und  $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ .

- Ein Spalt offen:  
Es entsteht kein Interferenzmuster. Die Punktdichte ist  $\propto |\psi|^2 = |\psi_1|^2$



- Beide Spalte offen:  
→ Interferenzmuster. Die Punktdichte ist  $\propto |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2$ . Es ergeben sich Maxima für  $(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{x} = 2\pi n$  mit  $n \in \mathbb{Z}$ .
- Die Wellenfunktion  $\psi$  ergibt sich als Überlagerung (Summe) der Wellenfunktionen, welche von den einzelnen Spalten ausgehen.



Wir merken aber an, dass diese Interferenz nicht notwendig durch verschiedene Elektronen zustandekommt. Man kann auch einzelne Elektronen nacheinander durch den Doppelspalt senden und erhält das gleiche Resultat.

### Hypothese:

Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{x}, t)$  ergibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$ . Genauer gesagt ist  $\rho(\vec{x}, t) d^3x$  die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumenelement  $d^3x$  zu beobachten.

### Fazit:

Die Wellenfunktion unterliegt einer deterministischen Gleichung (d.h. der im Folgenden erläuterten Schrödingergleichung). Konzeptionell neu ist aber, dass die Messung nur Wahrscheinlichkeitsaussagen trifft, wobei der Beobachter oder das Messgerät als klassisches physikalisches System idealisiert wird und nicht als Teil des Quantensystems betrachtet wird. Bei einer genaueren Behandlung des Messprozesses unterscheiden sich verschiedene **Interpretationen** der Quantenmechanik, welche allerdings identische physikalische Vorhersagen treffen. Zu einer vertieften Diskussion ist es aber nützlich, die Theorie zunächst in konkreten Einzelheiten zu entwickeln und anhand von Beispielen Intuition zu gewinnen. Letztlich ermöglicht die **Wahrscheinlichkeitsdeutung der Wellenfunktion** die **konsistente Behandlung des Welle-Teilchen-Dualismus**, so dass wir diese als erfolgreiche Hypothese akzeptieren.

### 1.2.2 Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

Nach De Broglie lautet die Wellenfunktion

$$\psi = C \cdot e^{-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{x}} = C \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et + \frac{i}{\hbar}\vec{p} \cdot \vec{x}} \quad (1.2.1)$$

wobei  $C$  eine Konstante ist. Verlangt man den nicht-relativistischen Zusammenhang  $E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ , so ist  $\psi$  Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen der Masse  $m$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{x}, t) \quad (1.2.2)$$

**Schrödinger-Gleichung  
für ein freies Teilchen der  
Masse  $m$**

Die Normierung ist dabei so gewählt, dass auf beiden Seiten die kinetische Energie die Wellenfunktion multipliziert. Die Ableitungsoperatoren erzeugen offenbar Faktoren von Energie oder Impuls. Wir können identifizieren:

$$\text{Energie } E \longleftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \equiv E \quad \text{Energieoperator} \quad (1.2.3)$$

$$\text{Impuls } \vec{p} \longleftrightarrow -i\hbar \vec{\nabla} \equiv \vec{p} \quad \text{Impulsoperator} \quad (1.2.4)$$

Wir verwenden das gleiche Symbol für eine klassische Größe wie für den zugeordneten quantenmechanischen Operator. Was gemeint ist, sollte stets aus dem Kontext hervorgehen.

Es bestünde auch die Möglichkeit der Wahl einer 2. Zeitableitung, was zu einer relativistischen Wellengleichung (Klein-Gordon-Gleichung) führen würde. Dies ist jedoch problematisch, da

- negative Energien auftreten,
- keine Kontinuitätsgleichung (notwendig zur Wahrscheinlichkeitsinterpretation, siehe unten im Abschnitt 1.2.4) gilt.

In der Quantenfeldtheorie gelingt aber letztlich doch eine relativistische Formulierung.

### 1.2.3 Schrödinger-Gleichung im Potential und zeitunabhängiger Fall

Die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (1.2.5)$$

gibt in der klassischen Mechanik die Energie eines Teilchens am Ort  $\vec{x}$  im Potential  $V(\vec{x})$  an. Die Ersetzung des Impulses  $\vec{p}$  durch den Impulsoperator ergibt:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{x}) \quad (1.2.6)$$

**Hamilton-Operator**

Anwendung von  $H$  auf  $\psi$  ergibt  $\psi$  mal die Energie. Wir erhalten die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = H\psi(\vec{x}, t) \quad (1.2.7)$$

oder auch ihre berühmte Form:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}, t) \quad (1.2.8)$$

**Schrödinger-Gleichung  
im Potential**

Ein wichtiger **Spezialfall**:  $V(\vec{x})$  hängt nicht explizit von der Zeit ab.

In diesem Fall führt der Separationsansatz  $\psi(\vec{x}, t) = f(t)\psi(\vec{x})$  zu

$$\frac{1}{f(t)} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = \frac{1}{\psi(\vec{x})} H\psi(\vec{x}) \quad (1.2.9)$$

Die linke Seite hängt nur von  $t$  ab, die rechte Seite nur von  $\vec{x}$ . Beide Seiten müssen deshalb gleich einer Konstanten  $E$  sein, welche wir mit der Energie des Zustandes identifizieren.

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t) \Rightarrow f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t + i\varphi} \quad (1.2.10)$$

Die Phase  $\varphi$  ist eine Integrationskonstante. Wir werden noch sehen, dass diese unphysikalisch ist, d.h. beobachtbare Vorhersagen sind unabhängig von  $\varphi$ , weshalb wir z.B.  $\varphi = 0$  wählen können. Für den ortsabhängigen Anteil erhalten wir die

$$H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad (1.2.11)$$

**zeitunabhängige  
Schrödinger-Gleichung**

In Analogie zu Matrixgleichungen der linearen Algebra ist dies ein **Eigenwertproblem**, was wir noch formal und genauer erklären werden.

Die Lösung dieses Eigenwertproblems zunächst für einfache eindimensionale und letztlich für das Coulombpotential in drei Dimensionen wird den größten Raum dieser Vorlesung einnehmen.

### 1.2.4 Kontinuitätsgleichung

Betrachte zunächst eine **klassische** Dichte  $\rho(\vec{x}, t)$  welche sich zeitlich gemäß des Geschwindigkeitsfeldes  $\vec{v}(\vec{x}, t)$  entwickelt. Dann definieren wir die Stromdichte:  $\vec{j}(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t)\vec{v}(\vec{x}, t)$ . Die zeitliche Änderung des Inhalts eines Volumens  $V$  entspricht dem Fluß durch die Oberfläche  $S$  (Flächenelement  $d\vec{A}$ ):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x = - \oint_S \rho(\vec{x}, t) \vec{v}(\vec{x}, t) \cdot d\vec{A} = - \oint_S \vec{j}(\vec{x}, t) \cdot d\vec{A} \quad (1.2.12)$$

Mit dem Gauß'schen Integralsatz folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho(\vec{x}, t) d^3x = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) d^3x \quad (1.2.13)$$

Da diese Gleichung für beliebige  $V$  gelten soll, folgt:

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = 0 \quad (1.2.14)$$

**Kontinuitätsgleichung**

Ersetze nun klassisch  $\rightarrow$  quantenmechanisch:

$$\rho(\vec{x}, t) \rightarrow \psi^*(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t) \quad (1.2.15)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t)\vec{v}(\vec{x}, t) &\Rightarrow \vec{j}(\vec{x}, t) = \text{Re} \left[ \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\vec{p}}{m} \psi(\vec{x}, t) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^*(\vec{x}, t) \left( \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) \right) - \left( \vec{\nabla} \psi^*(\vec{x}, t) \right) \psi(\vec{x}, t) \right] \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left[ \psi^* \left( \vec{\nabla}^2 \psi \right) - \left( \vec{\nabla}^2 \psi^* \right) \psi \right] \quad (1.2.17)$$

Andererseits folgt aus der Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho &= \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} = \frac{i}{\hbar} (H\psi^*)\psi - \frac{i}{\hbar} \psi^* (H\psi) \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left[ \left( \vec{\nabla}^2 \psi^* \right) \psi - \psi^* \left( \vec{\nabla}^2 \psi \right) \right] = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (1.2.18)$$

Wenn möglich, normieren wir die Wellenfunktion auf eine Gesamtwahrscheinlichkeit von eins:

$$\int \rho(\vec{x}, t) d^3x = \int \psi^*(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t) d^3x = 1 \quad (1.2.19)$$

wobei wir über den gesamten Raum integrieren. Sofern der Teilchenfluss durch die Fläche im Unendlichen verschwindet, gilt also:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \rho(\vec{x}, t) d^3x = \frac{\partial}{\partial t} \int \psi^*(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t) d^3x = 0 \quad (1.2.20)$$

Diese Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitsdarstellung ist eine Konsequenz der Tatsache, dass die Schrödinger-Gleichung 1. Ordnung in der Zeit ist. Außerdem folgt aus der ersten Ordnung der Zeitableitung, dass zu einem gewissen Zeitpunkt  $t$  der **Zustand** des Systems völlig durch die **Wellenfunktion**  $\psi(\vec{x}, t)$  charakterisiert ist (und nicht über deren Zeitableitungen), da diese die notwendigen und hinreichenden Randbedingungen für die Schrödinger-Gleichung definiert.

### 1.2.5 Wellenpakete

Überlege nun, inwiefern die Wellenmechanik die Bewegung einzelner freier Teilchen beschreibt. Da die Schrödinger-Gleichung linear und homogen ist, ist die allgemeine Lösung für freie Teilchen eine Superposition der Lösungen aus dem Abschnitt 1.2.2:

$$\psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \left( \vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{\vec{p}^2}{2m} t \right)} d^3p \quad \text{mit } \varphi(\vec{p}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C} \quad (1.2.21)$$

Eine solche Superposition verschiedener Impulszustände bezeichnen wir als **Wellenpaket**. Als Beispiel betrachten wir ein eindimensionales Gauß'sches Wellenpaket:

$$\varphi(p) = A e^{-\frac{d^2}{\hbar^2} (p-p_0)^2} \quad (1.2.22)$$

Der dreidimensionale Fall ergibt sich als Produkt dreier eindimensionaler Pakete.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \psi(x, t) &= \frac{A}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} e^{\frac{i}{\hbar}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)} dp \\ &= \frac{A}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\underbrace{\left(\frac{d^2}{\hbar^2} + i\frac{t}{2m\hbar}\right)}_{=a} p^2 + 2\underbrace{\left(\frac{d^2}{\hbar^2}p_0 + i\frac{x}{2\hbar}\right)}_{=b} p - \underbrace{\frac{d^2}{\hbar^2}p_0^2}_{=c}} dp \end{aligned} \quad (1.2.23)$$

Mit einer quadratischen Ergänzung folgt dann:

$$\psi(x, t) = \frac{A}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\left(p - \frac{b}{a}\right)^2 + \frac{b^2}{a} - c} dp \stackrel{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}{=} \frac{A}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{a} - c} dx \quad (1.2.24)$$

Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{A^2}{(2\pi\hbar)^2} \frac{\pi}{|a|} e^{2\text{Re}\left[\frac{b^2}{a} - c\right]} \quad (1.2.25)$$

Wir definieren nun:

$$v = \frac{p_0}{m} \quad \text{und} \quad \Delta \equiv \Delta(t) = \frac{t\hbar}{2md^2} \quad \Rightarrow \quad a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i\frac{\Delta d^2}{\hbar^2} \quad \Rightarrow \quad |a|^2 = \frac{d^4}{\hbar^4}(1 + \Delta^2) \quad (1.2.26)$$

und schreiben den Exponenten als:

$$2\text{Re}\left[\frac{b^2 - ac}{a}\right] = \frac{2\text{Re}[(b^2 - ac)a^*]}{|a|^2} = -\frac{\hbar^4}{d^4} \frac{1}{1 + \Delta^2} \frac{d^2}{2\hbar^4} (x - vt)^2 = -\frac{(x - vt)^2}{2d^2(1 + \Delta^2)} \quad (1.2.27)$$

mit den Nebenrechnungen:

$$b^2 - ac = \frac{d^4}{\hbar^4} m^2 v^2 - \frac{x^2}{4\hbar^2} + i\frac{xd^2 mv}{\hbar^3} - \frac{d^4}{\hbar^4} m^2 v^2 - i\frac{td^2}{2\hbar^3} mv^2 \quad (1.2.28)$$

$$\text{Re}[(b^2 - ac)a^*] = -\frac{x^2 d^2}{4\hbar^4} + \frac{xd^2 tv}{2\hbar^4} - \frac{t^2 d^2}{4\hbar^4} v^2 = -\frac{d^2}{4\hbar^4} (x - vt)^2 \quad (1.2.29)$$

Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{x}, t)|^2 dx \stackrel{!}{=} 1 \quad (1.2.30)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\text{Re}\left[\frac{b^2 - ac}{a}\right]} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}} dx = \sqrt{2\pi} d \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (1.2.31)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{A^2}{(2\pi\hbar)^2} \frac{\hbar^2}{d^2} \frac{\pi}{\sqrt{1 + \Delta^2}}}_{\text{Vorfaktor}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}} dx}_{\text{Integral}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}} \quad (1.2.32)$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung im Ortsraum:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1 + \Delta^2)}} e^{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}} \quad (1.2.33)$$

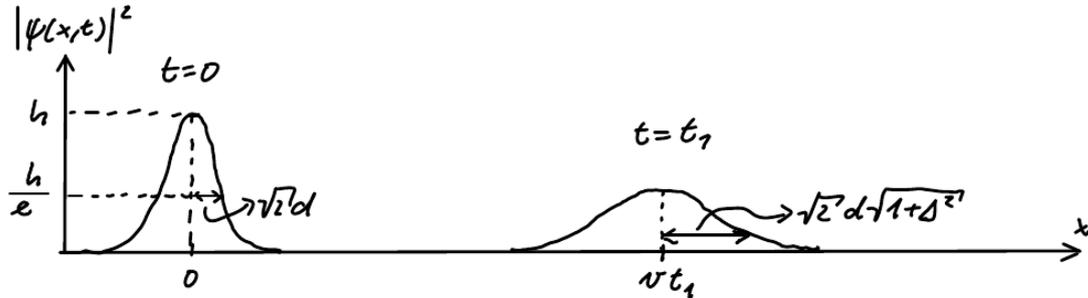
- Es ergibt sich wieder eine Gauß-Verteilung.
- Gruppengeschwindigkeit am Maximum:

$$v_g = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{p=p_0} = \left. \frac{\partial}{\partial k} \left( \frac{\hbar k^2}{2m} \right) \right|_{p=p_0} = \frac{p_0}{m} \rightarrow \text{klassisches Verhalten} \quad (1.2.34)$$

- vgl. Phasengeschwindigkeit der einzelnen Wellen:

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k^2}{2m} \frac{1}{k} = \frac{p}{2m} \rightarrow \text{wellenmechanisches Verhalten} \quad (1.2.35)$$

- $\Delta \propto t$  nimmt zu  $\rightarrow$  Wellenpaket fließt auseinander.



### Ortsmittelwert und Schwankungsquadrat

Erwartungswert:

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) |\psi(x, t)|^2 dx \quad (1.2.36)$$

Ortsmittelwert:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x dx = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{|\psi(x, t)|^2}_{\text{gerade in } (x-vt)} (x - vt) dx + \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 vt dx = vt \quad (1.2.37)$$

Schwankungsquadrat:

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &:= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 (x - vt)^2 dx \\ &= \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \int_{-\infty}^{\infty} (x - vt)^2 e^{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}} dx \\ &= \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} [2d^2(1+\Delta^2)]^{3/2} = d^2(1+\Delta^2) \end{aligned} \quad (1.2.38)$$

$$\Rightarrow \Delta x = d\sqrt{1+\Delta^2} \quad (1.2.39)$$

Nebenrechnung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-3/2} \quad (1.2.40)$$

Zur besseren Einordnung sollen folgende Zahlenbeispiele dienen:

1. Ein makroskopischer Körper mit der Masse  $m = 1 \text{ g}$  soll mit einer mechanischen Einrichtung sehr genau platziert werden:

$$d = 10^{-4} \text{ cm} \quad \hbar = 1,055 \cdot 10^{-27} \text{ ergs} = 1,055 \cdot 10^{-27} \frac{\text{g cm}^2}{\text{s}}$$

$$\Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} = 1 \quad \text{nach } t = \frac{2md^2}{\hbar} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ s } (\gg \text{ Alter des Universums})$$

2. Ein Elektron mit  $m = 9,109 \cdot 10^{-28}$  g:

atomare Längeskala:  $d = 10^{-8}$  cm

$\Delta = 1$  nach  $t = 1,8 \cdot 10^{-16}$  s ( $\gg$  Lebensdauer angeregter atomarer Zustände)

### 1.2.6 Impulsraum

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Volumen  $d^3x$  um den Ort  $\vec{x}$  anzutreffen, ist

$$\rho(\vec{x}, t) d^3x = |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x \quad (1.2.41)$$

Analog suchen wir nun die Wahrscheinlichkeit  $W(\vec{p}, t) d^3p$ , ein Teilchen im Impulsraumelement  $d^3p$  um den Impuls  $\vec{p}$  anzutreffen. Dabei beachten wir die Normierung  $\int W(\vec{p}, t) d^3p = 1$ .

**Ziel:** Entwickle  $\psi(\vec{x}, t)$  in Eigenfunktionen des Impulses und benutze diese zur Berechnung von Wahrscheinlichkeiten im Impulsraum. Nützlich ist hierzu die im vorigen Abschnitt eingeführte Funktion  $\varphi(\vec{p})$ :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, t) &= \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x} - \frac{\vec{p}^2}{2m}t)} d^3p \\ &\equiv \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3p \equiv \int \frac{1}{(2\pi)^3} \varphi(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^3k \end{aligned} \quad (1.2.42)$$

Hierbei wurde im letzten Schritt  $p = \hbar k$  verwendet. Wir verwenden das gleiche Symbol  $\varphi$  für verschiedene Varianten dieser Funktion, was wir durch die Argumente andeuten. Der unterste Ausdruck entspricht einer **inversen Fouriertransformation**.

**Zur Erinnerung:** Funktionenräume und Fouriertransformation

$$\text{Norm: } \|f\|_p = \left( \int |f(x)|^p d^n x \right)^{\frac{1}{p}} \quad (1.2.43)$$

Die Menge der Funktionen mit  $\|f\|_p < \infty$  heißt  $L^p$  (und bildet genau genommen einen Banachraum, d.h. vollständig und normiert).

Für  $f \in L^1$  existiert die Fouriertransformation

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int f(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^n x \quad (1.2.44)$$

Ist ebenso  $\tilde{f} \in L^1$ , dann gilt die Rücktransformation

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int \tilde{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^n k \quad (1.2.45)$$

In der Quantenmechanik ist vor allem der Fall  $f \in L^2$  relevant. In diesem Fall existiert nämlich

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{|\vec{x}| < R} f(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} d^n x \quad (1.2.46)$$

und es gilt  $\tilde{f} \in L^2$ . Die Verteilung der Faktoren  $\frac{1}{2\pi}$  auf die  $d^n x$  und  $d^n k$  Integrale ist Konvention. Wir fassen also folgendes als **Wellenfunktion im Impulsraum** auf:

$$\varphi(\vec{p}, t) = \int \psi(\vec{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} d^3x \quad (1.2.47)$$

Zur Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum erinnern wir an den **Satz von Parseval-Plancherel:**

$$\begin{aligned}
\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi^*(\vec{p}, t) \varphi(\vec{p}, t) d^3p &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \psi^*(\vec{x}, t) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}'} \psi(\vec{x}', t) d^3p d^3x d^3x' \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint \psi^*(\vec{x}, t) \psi(\vec{x}', t) \underbrace{\int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')} d^3p}_{\substack{=(2\pi\hbar)^3 \delta^3(\vec{x}-\vec{x}'), \\ \text{da } \int \exp(ik(x-x')) dk = 2\pi\delta(x-x')}} d^3x d^3x' \\
\Rightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi^*(\vec{p}, t) \varphi(\vec{p}, t) d^3p &= \int |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x \tag{1.2.48}
\end{aligned}$$

Die Fouriertransformation erhält also die  $L^2$ -Norm.

Interpretation:

$$W(\vec{p}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\varphi(\vec{p}, t)|^2 \quad \text{ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum.}$$

**Erwartungswerte im Impulsraum:**

$$\langle f(\vec{p}) \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int f(\vec{p}) |\varphi(\vec{p}, t)|^2 d^3p \tag{1.2.49}$$

Für das eindimensionale Wellenpaket aus dem Abschnitt 1.2.5 berechnen wir z.B.

$$\varphi(p, t) = (8\pi d^2)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2 - \frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \tag{1.2.50}$$

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle &= \sqrt{8\pi d} \cdot \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} p e^{-\frac{2d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} dp \\
&= \frac{\sqrt{8\pi d}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (p-p_0) e^{-\frac{2d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} dp + \frac{\sqrt{8\pi d}}{2\pi\hbar} p_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{2d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} dp \\
&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{dp_0}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar^2 \pi}{2d^2}} = p_0 \text{ wie erwartet.} \tag{1.2.51}
\end{aligned}$$

Berechnung des Impulserwartungswertes direkt aus der Ortswellenfunktion:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p} \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi^*(\vec{p}, t) \vec{p} \varphi(\vec{p}, t) d^3p \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}'} \psi^*(\vec{x}', t) \vec{p} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}, t) d^3p d^3x' d^3x \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint \psi^*(\vec{x}', t) i\hbar \left( \vec{\nabla}_x e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')} \right) \psi(\vec{x}, t) d^3p d^3x' d^3x \\
&\stackrel{\text{P.I.}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iiint e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{x}-\vec{x}')} \psi^*(\vec{x}', t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_x \psi(\vec{x}, t) d^3p d^3x' d^3x \\
&= \iiint \delta^3(\vec{x}-\vec{x}') \psi^*(\vec{x}', t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_x \psi(\vec{x}, t) d^3x' d^3x \\
&= \int \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) d^3x \tag{1.2.52}
\end{aligned}$$

Für die partielle Integration haben wir benutzt, dass gemäß des Satzes von Gauß das Integral über eine Divergenz verschwindet, sofern der Integrand für  $|\vec{x}| \rightarrow \infty$  schnell genug abfällt, so dass der Oberflächenterm vernachlässigbar ist:

$$\begin{aligned} \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{F}(\vec{x}) \, d^3x &= \oint_{\partial V} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{A} & \vec{F}(\vec{x}) &= f(\vec{x})\vec{e}_i \\ \int_V \frac{\partial}{\partial x_i} f(\vec{x}) \, d^3x &= \oint_{\partial V} f(\vec{x})\vec{e}_i \cdot d\vec{A} & f(\vec{x}) &= g(\vec{x})h(\vec{x}) \\ \int_V g(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} h(\vec{x}) \, d^3x &= - \int_V h(\vec{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} g(\vec{x}) \, d^3x + \underbrace{\oint_{\partial V} g(\vec{x})h(\vec{x})\vec{e}_i \cdot d\vec{A}}_{=0} \end{aligned} \quad (1.2.53)$$

Wir stellen fest: Der „gesandwichte“ Term ist genau der im Abschnitt 1.2.2 postulierte Impulsoperator.

Entsprechend können wir aus der Wellenfunktion im Impulsraum den Ortserwartungswert bestimmen – an der Struktur obiger Rechnung ändert sich dann nur das Vorzeichen in den Fourier-Exponentialfunktionen.

$$\langle \vec{x} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi^*(\vec{p}, t) i\hbar \vec{\nabla}_p \varphi(\vec{p}, t) \, d^3p \quad \text{mit} \quad \vec{\nabla}_p = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial p_x} \\ \frac{\partial}{\partial p_y} \\ \frac{\partial}{\partial p_z} \end{pmatrix} \quad (1.2.54)$$

Bezeichne nun  $O = \vec{x}, \vec{p}$  entweder den abstrakten Orts- oder Impulsoperator, deren konkrete Form von der Verwendung im Orts- oder Impulsraum abhängt. Dann gilt für den Erwartungswert:

$$\langle O \rangle = \int \psi^*(\vec{x}, t) O \psi(\vec{x}, t) \, d^3x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi^*(\vec{p}, t) O \varphi(\vec{p}, t) \, d^3p \quad (1.2.55)$$

wobei für  $O$  folgendes einzusetzen ist:

	abstrakte Bezeichnung	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
<b>Ort</b>	$\vec{x}$	$\vec{x}$	$i\hbar \vec{\nabla}_p$
<b>Impuls</b>	$\vec{p}$	$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_x$	$\vec{p}$

In Kapitel 3 zeigen wir, dass sich diese „Sandwich-Formeln“ direkt auf andere Observablen und deren zugeordnete Operatoren verallgemeinern lassen.

### 1.2.7 Vertauschungsrelationen

Beim Wechsel zwischen Orts- und Impulsraum ist also für einen allgemeinen Operator  $A$  in geeigneter Weise zu ersetzen:

$$A(\vec{x}, \vec{\nabla}_x) \longleftrightarrow A(\vec{p}, \vec{\nabla}_p) \quad (1.2.56)$$

Ist eine Gleichung

$$G(A(\vec{x}, \vec{\nabla}_x), B(\vec{x}, \vec{\nabla}_x), \dots) = 0 \quad (1.2.57)$$

im Ortsraum erfüllt, so sollte diese auch im Impulsraum gelten:

$$G(A(\vec{p}, \vec{\nabla}_p), B(\vec{p}, \vec{\nabla}_p), \dots) = 0 \quad (1.2.58)$$

Für zwei Operatoren  $A, B$  ist insbesondere der **Kommutator** („Vertauscher“) nützlich:

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.2.59)$$

**Beispiel:**  $[x_i, p_j]$

1. Ortsraum:

$$[x_i, p_j] = x_i \frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{\hbar}{i} \nabla_j x_i = x_i \frac{\hbar}{i} \nabla_j - \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} - \frac{\hbar}{i} x_i \nabla_j = i\hbar \underbrace{\delta_{ij}}_{\text{Kronecker-}\delta} \quad (1.2.60)$$

Das Resultat ist eine  $\mathbb{C}$  - Zahl, sollte also übereinstimmen mit der Rechnung im

2. Impulsraum:

$$[x_i, p_j] = i\hbar \nabla_{p_i} p_j - p_j i\hbar \nabla_{p_i} = i\hbar \delta_{ij} + i\hbar p_j \nabla_{p_i} - p_j i\hbar \nabla_{p_i} = i\hbar \delta_{ij} \quad (1.2.61)$$

Weitere wichtige Kommutatoren (Rechnung im Ortsraum):

$$[x_i, x_j] = 0 \quad (1.2.62)$$

$$[p_i, p_j] = -\hbar^2 (\nabla_i \nabla_j - \nabla_j \nabla_i) = 0 \quad (1.2.63)$$

$$[H, x_i] = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} x_i + x_i \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla_i = -i \frac{\hbar}{m} p_i \quad (1.2.64)$$

$$[H, p_i] = V(\vec{x}) \frac{\hbar}{i} \nabla_i - \frac{\hbar}{i} \nabla_i V(\vec{x}) = i\hbar \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial x_i} \quad (1.2.65)$$

**Fazit:**

Operatoridentitäten, insbesondere Kommutatoren, sind nützliche und **darstellungsunabhängige** (Orts-/Impulsraum) Gleichungen in der Quantenmechanik.

## 1.2.8 Orts-Impulsunschärfe

Betrachte man wieder das Gauß'sche Wellenpaket

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \cdot e^{-\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)}} \quad \rightarrow \quad \Delta x = d\sqrt{1+\Delta^2} \quad \left( \Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} \right) \quad (1.2.66)$$

$$|\varphi(p, t)|^2 = 2\sqrt{2\pi}d \cdot e^{-\frac{2d^2}{\hbar^2}(p-p_0)^2} \quad (1.2.67)$$

Schwankungsquadrat für den Impuls:

$$\begin{aligned} (\Delta p)^2 &= \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle (p - p_0)^2 \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (p - p_0)^2 |\varphi(p, t)|^2 d^3p \\ &= \frac{2\sqrt{2\pi}d \sqrt{\pi}}{2\pi\hbar} \left( \frac{\hbar}{\sqrt{2}d} \right)^3 = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{d^2} \end{aligned} \quad (1.2.68)$$

$$\Rightarrow \Delta p = \frac{\hbar}{2d} \quad (1.2.69)$$

wobei wir

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{3}{2}} \quad (1.2.70)$$

benutzt haben.

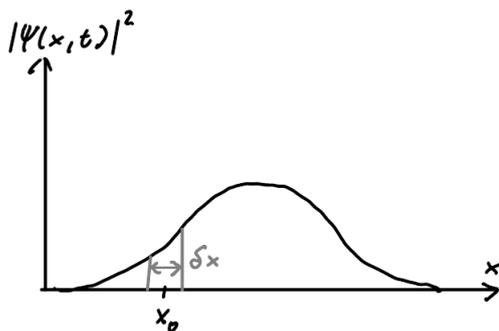
$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.71)$$

## Heisenberg'sche Unschärferelation

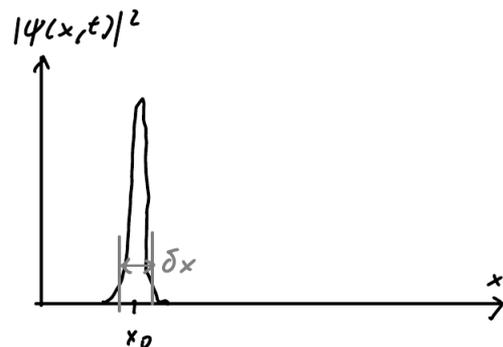
Diesen Spezialfall der Heisenberg'schen Unschärferelation kann man verallgemeinern. Die Ungleichung gilt nicht nur für Gauß'sche Wellenpakete, sondern auch für weitere Paare von Observablen.

### Zusammenhang der Unschärferelation mit Meßprozess:

- Die Zeitentwicklung von  $\psi(\vec{x}, t)$  ist deterministisch
- Nichtdeterministisch ist hingegen die zeitliche Entwicklung von Messgrößen (Observablen) wie z.B.  $\langle \vec{x} \rangle$ ,  $\langle \vec{p} \rangle$ ,  $\Delta \vec{x}$ ,  $\Delta \vec{p}$  etc.
- Die Unschärferelation ist also eine Aussage über die simultane Messung von Ort und Impuls.
- Betrachte z.B. einen Detektor mit der Ortsauflösung  $\delta x$ 
  - Ein Teilchen wird am Ort  $x_0$  gemessen.
  - Skizziere die Wellenfunktion unmittelbar vor/nach der Messung:



unmittelbar vor der Messung  
 $d \gg \delta x$

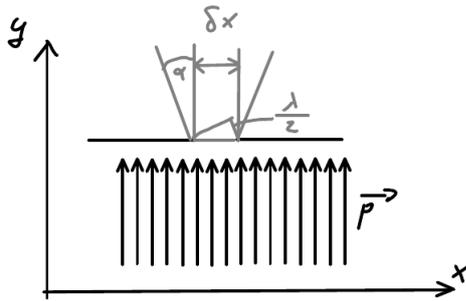


unmittelbar nach der Messung  
 $d \approx \delta x$

- Offenbar reduziert die Messung die Ortsunschärfe und erhöht die Impulsunschärfe.
- Da  $\Delta$  wächst, fließt das Wellenpaket rasch auseinander.
- Unmittelbar nach der Messung gilt näherungsweise:  $x\psi(x, t) \approx x_0\psi(x, t)$   
→ Man sagt die Wellenfunktion „kollabiert“ in einem Eigenzustand von  $x$  mit Eigenwert  $x_0$  (→ präzise Fassung dieser Begriffe in Kapitel 3).
- Die Bestimmung der vollen Wahrscheinlichkeitsverteilung wird durch häufige Wiederholung der Messung mit gleich präpariertem Anfangszustand realisiert.

## Messung durch Ausblenden

Fasse die obigen qualitativen Argumente quantitativer durch Festlegung der Prozedur der Ortsmessung.



Es soll gelten:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} \ll \delta x \quad (1.2.72)$$

- vor dem Spalt:

$$\left. \begin{array}{l} \langle \vec{p} \rangle = p\vec{e}_y \\ \Delta \vec{p} = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \psi(\vec{x}, t) \propto e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad \vec{k} = \frac{p}{\hbar}\vec{e}_y \quad (1.2.73)$$

- hinter dem Spalt:

$$\Delta x \approx \delta x \quad (1.2.74)$$

klassisch:

$$\Delta \vec{p} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta x \Delta p = 0 \quad (\text{im Widerspruch zur Unschärferelation}) \quad (1.2.75)$$

quantenmechanisch: Der Strahl wird gebeugt  $\rightarrow$  Interferenz

1. Minimum im Winkel

$$\alpha \approx \frac{\lambda}{\delta x} \approx \frac{2\pi\hbar}{p} \frac{1}{\Delta x} = \frac{2\pi\hbar}{\Delta x p} \quad (1.2.76)$$

Impulsunschärfe durch Beugung:  $\Delta p_x \approx p\alpha$

$$\frac{\Delta p_x}{p} \approx \frac{2\pi\hbar}{\Delta x p} \Rightarrow \Delta x \Delta p_x \approx 2\pi\hbar \quad (1.2.77)$$

im Einklang mit der Unschärferelation (saturiert diese aber nicht).

## Messung durch Streuung mit Photonen

- Aus der Optik bekannt: maximale Auflösung eines „Mikroskops“:  $\Delta x \sim \lambda$  (Wellenlänge des Lichts)
- $p_\gamma = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$  Impuls des Photons
  - $\rightarrow$  Streuung mit Elektron führt zu  $\Delta p \sim p_\gamma$
  - $\rightarrow \Delta x \Delta p \sim 2\pi\hbar$

Messungen führen zu einem „Kollaps“ der Wellenfunktion.

Im Prinzip kann die Wellenfunktion so verallgemeinert werden, dass diese auch den Messapparat umfasst. Jedoch: Auch die Messapparatur wird wieder abgelesen/beobachtet. Die Grenze zwischen Quantenzustand und Messapparatur ist somit willkürlich („Demarkationsproblem“) aber irrelevant für die Vorhersagen, sofern der Messapparat klassisch beschrieben werden kann. In Kapitel 3 werden wir unter anderem aus diesem Grund noch quantitative Kriterien für die Anwendbarkeit der klassischen Physik formulieren.

## 2 Einfache eindimensionale Probleme

Bevor wir die Ergebnisse aus Kapitel 1 in einen abstrakteren aber auch allgemeineren und vielseitig anwendbaren Formalismus einbetten, wollen wir noch etwas Intuition entwickeln. Wir betrachten dazu grundlegende Beispiele zur Lösung der Schrödingergleichung in eindimensionalen Potentialen.

### 2.1 Vorüberlegungen

Die eindimensionale Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right)}_{=H} \psi(x, t) \quad (2.1.1)$$

Bei zeitunabhängigen Potentialen separiert die Wellenfunktion in einen Zeit-, sowie einen Ortsanteil:

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad \Rightarrow \quad H\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1.2)$$

Man bezeichnet die Menge der Eigenwerte  $\{E\}$  dieses Eigenwertproblems als **Spektrum**.

#### Stetigkeitsbedingungen:

Falls  $V(x)$  stetig ist oder höchstens endlich viele Unstetigkeiten aufweist, dann folgt wegen

$$\psi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x) \quad (2.1.3)$$

dass  $\psi''(x)$  höchstens endlich viele Unstetigkeiten hat ( $f'(x) = \frac{\partial}{\partial x} f(x)$ ).  $\psi(x)$  und  $\psi'(x)$  müssen deshalb stetig sein.

#### Parität:

Häufig haben wir es mit paritätssymmetrischen (spiegelsymmetrischen) Potentialen zu tun:

$$V(x) = V(-x) \quad \Rightarrow \quad H(x) = H(-x) \quad (2.1.4)$$

Definiere den Paritätsoperator durch

$$Pf(x) := f(-x) \quad (2.1.5)$$

Im spiegelsymmetrischen Fall gilt

$$\begin{aligned} PH(x)\psi(x) &= H(-x)\psi(-x) = H(x)\psi(-x) = H(x)P\psi(x) \\ &\Rightarrow [H, P] = 0 \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Sei  $\psi$  Eigenfunktion von  $P$  zum Eigenwert  $\alpha$

$$\begin{aligned} P\psi(x) = \psi(-x) = \alpha\psi(x) &\Rightarrow P^2\psi(x) = \psi(x) = \alpha^2\psi(x) \\ &\Rightarrow \alpha = \pm 1 \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Wir bezeichnen:

$$\begin{aligned} \alpha = +1 \text{ „gerade“ Parität} &\Leftrightarrow \text{symmetrische Wellenfunktion} \\ \alpha = -1 \text{ „ungerade“ Parität} &\Leftrightarrow \text{antisymmetrische Wellenfunktion} \end{aligned}$$

Betrachte nun Eigenfunktion von  $H$  mit  $[H, P] = 0$ . Wegen  $H(x)\psi(x) = E\psi(x)$  folgt

$$0 = (H(x) - E)\psi(x) = P(H(x) - E)\psi(x) = (H(x) - E)P\psi(x) \quad (2.1.8)$$

$P\psi(x) = \psi(-x)$  ist also ebenso eine Eigenfunktion zum Eigenwert  $E$ .

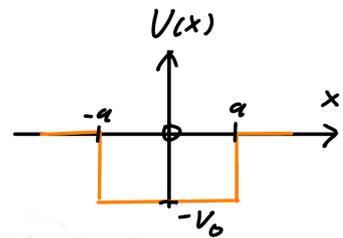
$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(x) \pm \psi(-x))$  ist damit **simultan** Eigenfunktion von  $H$  zum Eigenwert  $E$  und von  $P$  zum Eigenwert  $\pm 1$ .

**Fazit:** Wir können für spiegelsymmetrische Potentiale nach rein geraden und rein ungeraden Lösungen suchen.

## 2.2 Potentialtopf

Betrachte nun das Potential

$$V(x) = -V_0 \cdot \Theta(a - |x|) \quad \text{mit} \quad \Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ 1 & \text{für } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.2.1)$$



Dies ist ein vereinfachtes Modell für kurzreichweitige Potentiale, beispielsweise in der Kernphysik oder an Störstellen in Festkörpern.

Betrachte hier gebundene Zustände  $-V_0 \leq E \leq 0$ . In diesem Fall wird die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu

$$\psi'' = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi = \kappa^2\psi \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{-2mE} \quad \text{für} \quad |x| > a \quad (2.2.2)$$

$$\psi'' = -\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E)\psi = -q^2\psi \quad \text{mit} \quad q = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E + V_0)} \quad \text{für} \quad |x| \leq a \quad (2.2.3)$$

**symmetrische Lösungen:**

**antisymmetrische Lösungen:**

$$\psi(x) = \begin{cases} S_1 \cos(qx) & \text{für } |x| \leq a \\ S_2 e^{\mp \kappa x} & \text{für } x > \pm a \end{cases} \quad \psi(x) = \begin{cases} A_1 \sin(qx) & \text{für } |x| \leq a \\ \pm A_2 e^{\mp \kappa x} & \text{für } x > \pm a \end{cases} \quad (2.2.4)$$

- Außenbereich: **klassisch verboten**, da  $V = 0 > E$  ist. Die **exponentiell abfallenden** Lösungen wurden hier gewählt, da nur diese normierbar sind.
- Innenbereich: **klassisch erlaubt**, da  $V_0 < E$  ist.  $\rightarrow$  **oszillatorische Lösungen**.

$S_{1/2}$  und  $A_{1/2}$  sind Integrationskonstanten, die aus den Stetigkeitsbedingungen (Anschlussbedingungen) und der Normierung folgen. Zur Bestimmung des Spektrums benötigen wir für diese jedoch keine explizite Lösung.

**Anschlussbedingungen für symmetrische Lösungen:**

Betrachte  $x = a$  ( $x = -a$  folgt wegen der Symmetrie):

$$\psi(x) \text{ stetig} \quad \Rightarrow \quad S_1 \cos(qa) = S_2 e^{-\kappa a} \quad (2.2.5)$$

$$\psi'(x) \text{ stetig} \quad \Rightarrow \quad qS_1 \sin(qa) = \kappa S_2 e^{-\kappa a} \quad (2.2.6)$$

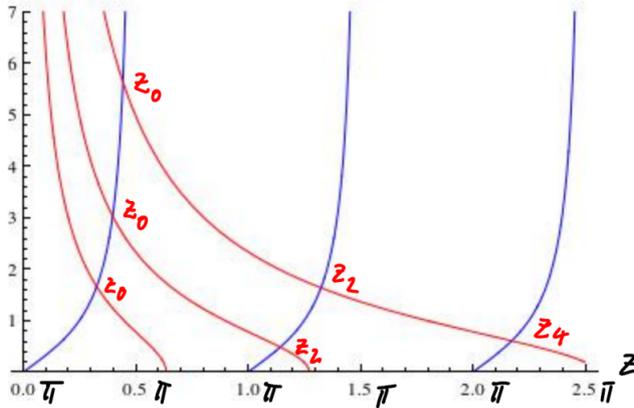
$$\Rightarrow \quad \tan(qa) = \frac{\kappa}{q} = \sqrt{\frac{-E}{V_0 + E}} \quad \text{oder} \quad qa \tan(qa) = \kappa a = \frac{a}{\hbar} \sqrt{-2mE} \quad (2.2.7)$$

Definiere die dimensionslosen Parameter  $\zeta = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mV_0}$  und  $z = qa$ :

$$\zeta^2 - z^2 = \frac{a^2}{\hbar^2}(2mV_0) - \frac{a^2}{\hbar^2}(2mE + 2mV_0) = -\frac{a^2}{\hbar^2}2mE \quad (2.2.8)$$

$$z \tan(z) = \sqrt{\zeta^2 - z^2} \quad (2.2.9)$$

Diese Gleichung lässt sich nicht in geschlossener Form lösen. Es ist jedoch leicht, den Zusammenhang graphisch darzustellen:



blau:  $\tan(z)$

rot:  $\frac{\sqrt{\zeta^2 - z^2}}{z}$  für  $\zeta = 2, 4, 8$

Man erkennt, dass es eine endliche Zahl von Lösungen  $z_n$  gibt. Diesen zugeordnet sind die **diskreten** Energiewerte

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}(\zeta^2 - z_n^2) = -V_0 \left(1 - \frac{z_n^2}{\zeta^2}\right) \quad (2.2.10)$$

Die Quantenmechanik liefert also eine Erklärung für die Beobachtung diskreter Energieniveaus. Wie wir später sehen werden, gilt dies insbesondere auch für das Wasserstoffatom.

### Anschlussbedingungen für antisymmetrische Lösungen:

Betrachte wieder  $x = a$ :

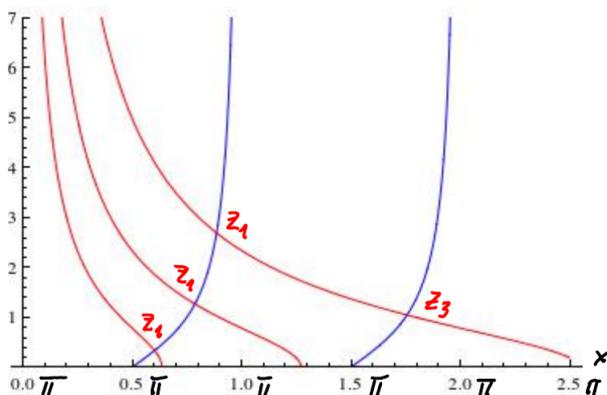
$$\psi(x) \text{ stetig} \quad \Rightarrow \quad A_1 \sin(qa) = A_2 e^{-\kappa a} \quad (2.2.11)$$

$$\psi'(x) \text{ stetig} \quad \Rightarrow \quad -qA_1 \cos(qa) = \kappa A_2 e^{-\kappa a} \quad (2.2.12)$$

$$\Rightarrow \cot(qa) = \frac{\cos(qa)}{\sin(qa)} = -\frac{\kappa}{q} = -\sqrt{\frac{-E}{V_0 + E}} \quad \text{oder} \quad qa \cot(qa) = -\kappa a = -\frac{a}{\hbar} \sqrt{-2mE} \quad (2.2.13)$$

$$\Rightarrow -z \cot(z) = \sqrt{\zeta^2 - z^2} \quad (2.2.14)$$

Graphisch:

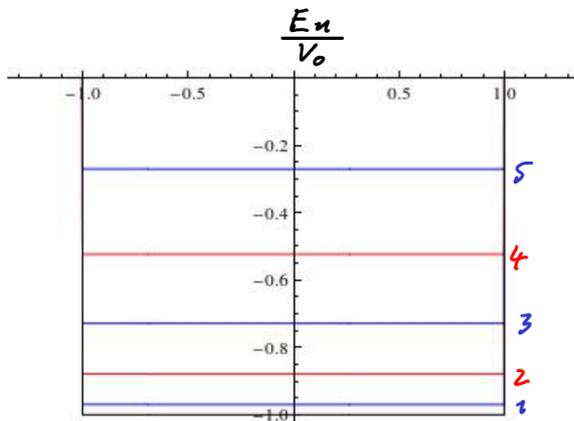


blau:  $-\cot(z)$

rot:  $\frac{\sqrt{\zeta^2 - z^2}}{z}$  für  $\zeta = 2, 4, 8$

Wiederum gilt:

$$E_n = -V_0 \left( 1 - \frac{z_n^2}{\zeta^2} \right) \quad (2.2.15)$$

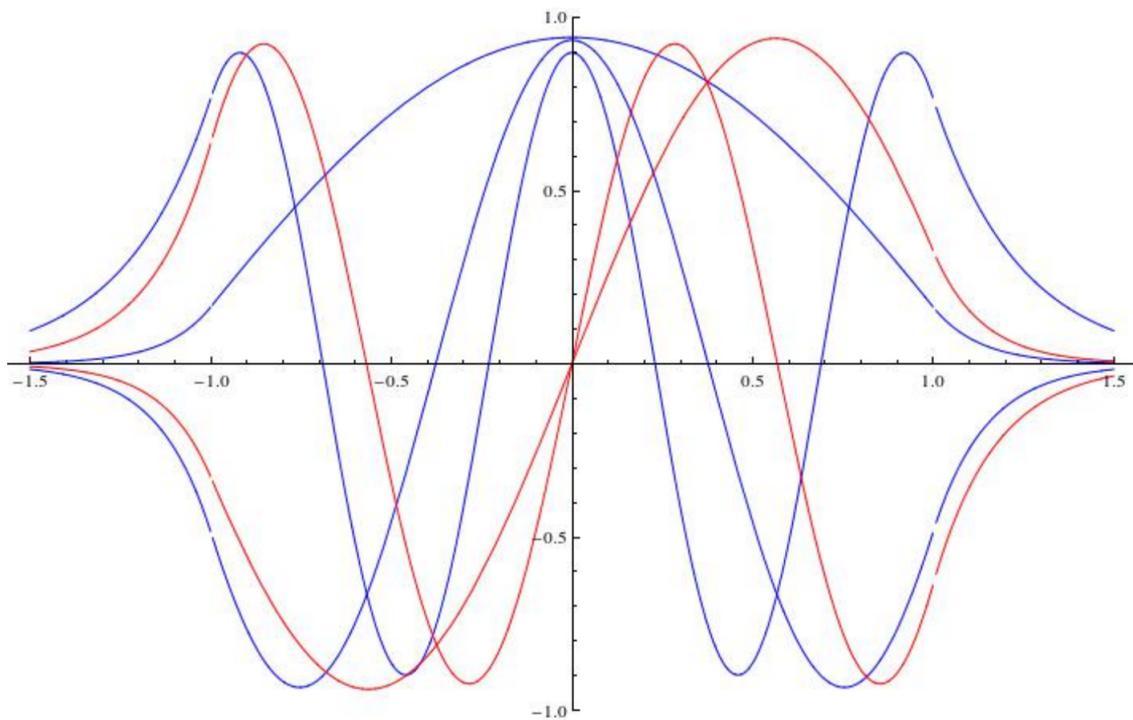


Zusammengefasst erhalten wir für  $\zeta = 8$  folgende Eigenwerte.

blau: Eigenwerte zu symmetrischen Lösungen

rot: Eigenwerte zu antisymmetrischen Lösungen

Die Wellenfunktionen haben folgende Form:



Die Eigenfunktion zum  $n$ -ten Eigenwert hat also  $n - 1$  Knoten (Nullstellen).

Die Diskretisierung erweist sich also als Konsequenz der Normierbarkeit ( $|\psi(x)|^2 \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0$ ). Mit diesen Randbedingungen existieren für den Potentialtopf nur endlich viele Lösungen.

### 2.3 Allgemeine Folgerungen aus der eindimensionalen Schrödingergleichung

Der Potentialtopf mit Symmetrieeigenschaften und diskreten gebundenen Zuständen ist in der Tat exemplarisch. Die obigen Ergebnisse lassen sich jedoch in qualitativer Weise verallgemeinern.

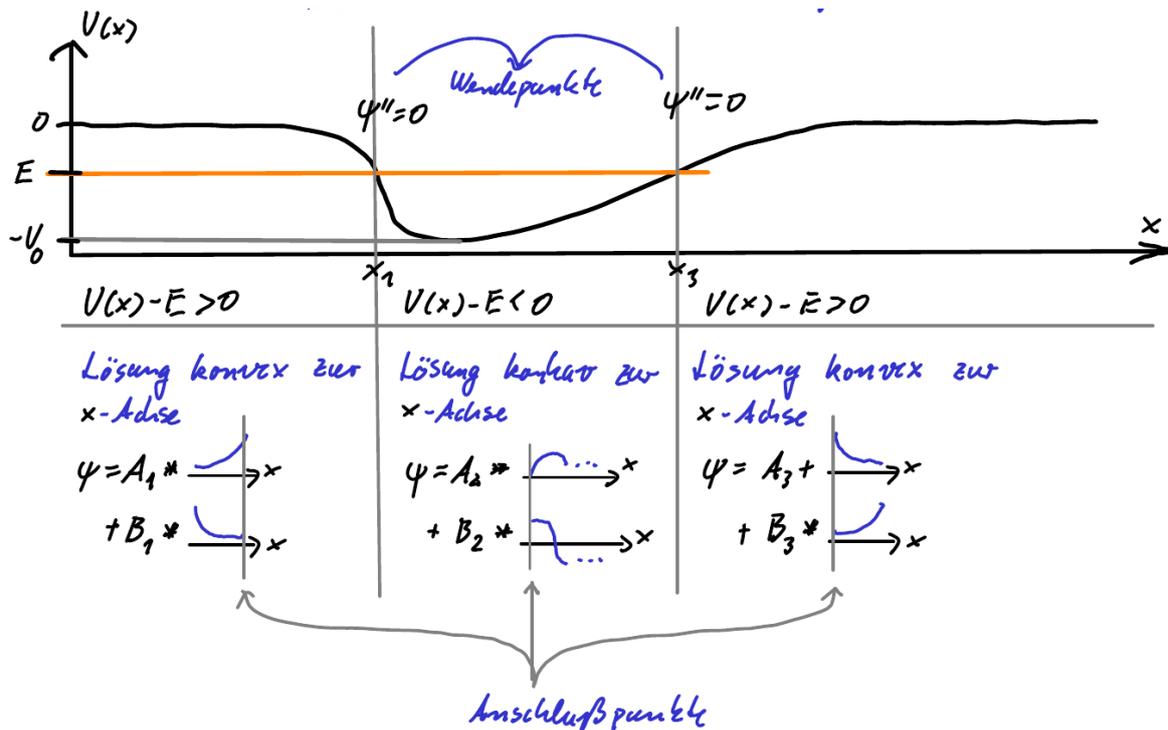
Notiere nochmals die eindimensionale, zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x) \quad (2.3.1)$$

Zunächst gibt es unendlich viele Lösungen, welche für beliebige Energien  $E$  durch zwei Randbedingungen (an  $\psi(x)$  und  $\psi'(x)$  für einen beliebigen Punkt  $x$ ) eindeutig bestimmt sind.

Jedoch: Mit den Randbedingungen  $\psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \pm\infty} 0$  existieren Lösungen nur für bestimmte Energien.

Betrachte dazu folgende Situation: sei  $E < 0$  (gebundener Zustand)



- Löse „von links nach rechts“ für verschiedene  $E < 0$ :

$$B_1 = 0 \quad (2.3.2)$$

- Stetige Fortsetzung von  $\psi(x_1)$  und  $\psi'(x_1)$

$$A_2 = \alpha_2(E) A_1 \quad (2.3.3)$$

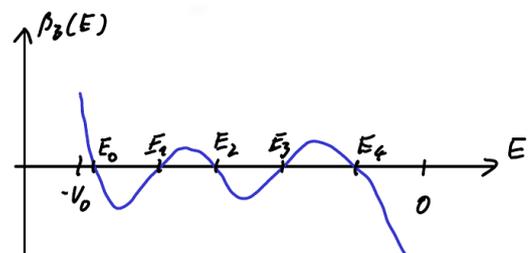
$$B_2 = \beta_2(E) A_1 \quad (2.3.4)$$

- Stetige Fortsetzung von  $\psi(x_2)$  und  $\psi'(x_2)$

$$A_3 = \alpha_3(E) A_1 \quad (2.3.5)$$

$$B_3 = \beta_3(E) A_1 \quad (2.3.6)$$

- Für die Normierbarkeit fordern wir jedoch  $\beta_3(E) = 0$ . Dies ist jedoch nur möglich für diskrete Werte von  $\beta_3(E)$  (Abbildung rechts).



- Dies ist auch anschaulich klar: Gehe von  $E < E_0$  aus und erhöhe  $E$ . Die **Grundzustandslösung**  $\psi_0(x)$  zum Eigenwert  $E_0$  hat keine Nullstellen (Knoten). Die Wellenfunktion  $\psi_1(x)$  zur nächsthöheren möglichen Energie  $E_1$  hat einen Knoten, usw.

**Knotensatz:** Die zu  $E_n$  gehörige Wellenfunktion hat  $n$  Knoten.

Wir werden später noch sehen, dass das Auftreten diskreter Energieniveaus für gebundene Zustände in drei Dimensionen in ähnlicher Weise verstanden werden kann.

### Wronski-Determinante:

Seien  $\psi_{a,b}(x)$  Lösungen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung zu den Eigenwerten  $E_a$  und  $E_b$ :

$$\psi''_{a,b}(x) + k_{a,b}^2 \psi_{a,b}(x) = 0 \quad \text{mit} \quad k_{a,b}^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{a,b} - V(x)) \quad (2.3.7)$$

Multipliziere die Gleichung für  $\psi_a$  mit  $\psi_b$  und umgekehrt und bilde die Differenz:

$$\psi''_a(x)\psi_b(x) - \psi''_b(x)\psi_a(x) = (k_b^2 - k_a^2)\psi_a(x)\psi_b(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E_b - E_a)\psi_a(x)\psi_b(x) \quad (2.3.8)$$

Integriere von  $x_0$  bis  $x_1 > x_0$  und führe die partielle Integration aus:

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_1} (\psi''_a(x)\psi_b(x) - \psi''_b(x)\psi_a(x)) dx &= [\psi'_a(x)\psi_b(x) - \psi'_b(x)\psi_a(x)]_{x_0}^{x_1} \\ &\quad - \int_{x_0}^{x_1} (\psi'_a(x)\psi'_b(x) - \psi'_b(x)\psi'_a(x)) dx \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Definiere die **Wronski-Determinante**:

$$W(\psi_a, \psi_b; x) = \begin{vmatrix} \psi_a(x) & \psi_b(x) \\ \psi'_a(x) & \psi'_b(x) \end{vmatrix} = \psi_a(x)\psi'_b(x) - \psi_b(x)\psi'_a(x) \quad (2.3.10)$$

$$\Rightarrow [W(\psi_a, \psi_b; x)]_{x_0}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_a - E_b) \int_{x_0}^{x_1} \psi_a(x)\psi_b(x) dx \quad (2.3.11)$$

Nützlicher Spezialfall:

$$E = E_a = E_b \quad \Rightarrow \quad W(\psi_a, \psi_b; x) = \text{const.} \quad (2.3.12)$$

Weiterhin haben dann für  $E - V(x = x_{r,s}) = 0$  beide Wellenfunktionen die gleichen Umkehrpunkte  $\psi''_{a,b}(x = x_{r,s}) = 0$

$$\int_{x_{r,s}-\varepsilon}^{x_{r,s}+\varepsilon} (\psi''_a(x)\psi_b(x) - \psi''_b(x)\psi_a(x)) dx = 0 + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = 2\varepsilon W(\psi_a, \psi_b; x_{r,s}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (2.3.13)$$

$$\Rightarrow W(\psi_a, \psi_b; x_{r,s}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\psi'_b(x)}{\psi_b(x)} = \frac{\psi'_a(x)}{\psi_a(x)} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dx} \log \frac{\psi_a(x)}{\psi_b(x)} = 0 \quad (2.3.14)$$

$$\Rightarrow \psi_a(x) = c\psi_b(x) \quad \text{mit} \quad c \in \mathbb{C} \quad (2.3.15)$$

Sind  $\psi_{a,b}$  normiert, dann ist  $|c| = 1$  und  $c$  eine irrelevante Phase.

Mit diesen Überlegungen folgt, dass zu jedem Eigenwert  $E_n$  genau ein Zustand gehört. Man sagt dann, die diskreten Eigenwerte der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung sind **nicht entartet**. (Diese Aussage ist andererseits auch anschaulich durch Betrachtung der obigen Funktion  $\beta_3(E)$  klar.)

## 2.4 Unendlich tiefer Potentialtopf

Dieser Fall ist einfacher als der Topf endlicher Tiefe. Es ist jedoch möglich und von Interesse das Spektrum analytisch anzugeben.

- Potential wie für endlichen Topf, jedoch gilt  $V_0 \rightarrow \infty$ .
- Der Sprung von  $V(\pm a)$  ist unendlich  
 $\Rightarrow$  keine Stetigkeit von  $\psi'(x = \pm a)$ , sowie  $\psi(x) \equiv 0$  für  $|x| \leq a$ .

**Gerade Zustände:**

$$\zeta \rightarrow \infty \text{ und } z \tan z = \sqrt{\zeta^2 - z^2} \quad \Rightarrow \quad \psi \propto \cos(qx) \quad (2.4.1)$$

$$\Rightarrow z_0 = \frac{\pi}{2}, z_2 = \frac{3}{2}\pi, z_4 = \frac{5}{2}\pi, \dots \Rightarrow z_n = \frac{n+1}{2}\pi \quad (2.4.2)$$

mit  $z = qa$  erhält man

$$\psi(x) = N \cos\left(\frac{n+1}{2a}\pi x\right) \quad n = 0, 2, 4, \dots \quad (2.4.3)$$

$$\int_{-a}^a \cos^2\left(\frac{(n+1)\pi}{2a}x\right) dx = a \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{a}} \quad (2.4.4)$$

**Ungerade Zustände:**

$$\zeta \rightarrow \infty \text{ und } -z \cot z = \sqrt{\zeta^2 - z^2} \quad \Rightarrow \quad \psi \propto \sin(qx) \quad (2.4.5)$$

$$\Rightarrow z_1 = \pi, z_3 = 2\pi, z_5 = 3\pi, \dots \Rightarrow z_n = \frac{n+1}{2}\pi \quad (2.4.6)$$

mit  $z = qa$  erhält man in diesem Fall

$$\psi(x) = N \sin\left(\frac{n+1}{2a}\pi x\right) \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (2.4.7)$$

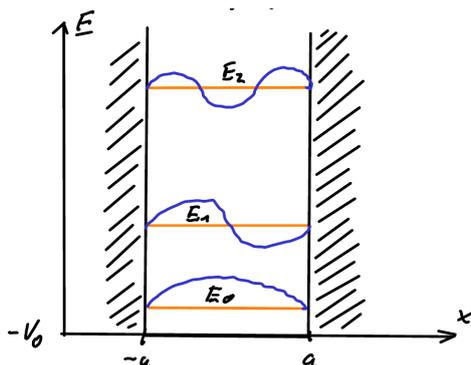
$$\int_{-a}^a \sin^2\left(\frac{(n+1)\pi}{2a}x\right) dx = a \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{a}} \quad (2.4.8)$$

**Energieeigenwerte (Spektrum):**

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\psi(x) \quad (2.4.9)$$

Abstand zum Boden des Potentials

$$E_n - (-V_0) = -V_0 \left(1 - \frac{z_n^2}{\zeta^2}\right) - (-V_0) = \frac{z_n^2}{\zeta^2} V_0 = \frac{z_n^2 \hbar^2}{a^2 2m V_0} V_0 = \frac{\hbar^2 z_n^2}{2a^2 m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8a^2 m} (n+1)^2 \quad (2.4.10)$$

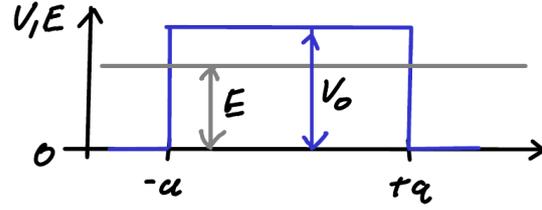


## 2.5 Potentialschwelle und Tunneleffekt

Als ein interessantes Beispiel für ungebundene Zustände betrachten wir eine Potentialbarriere.

$$V(x) = V_0 \cdot \Theta(a - |x|) \quad (2.5.1)$$

und Zustände mit  $0 < E < V_0$ .



- klassisch: Ein Teilchen, welches auf die Barriere stößt wird reflektiert und erfährt eine Impulsumkehr.
- quantenmechanisch: Neben der Reflexion tritt auch eine Transmission (Tunneln) durch den klassisch verbotenen Bereich auf.

Wir können unmittelbar die Wellenfunktion in folgender Form angeben:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{für } x < -a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x} & \text{für } -a \leq x \leq a \\ Ee^{ikx} + Fe^{-ikx} & \text{für } x > a \end{cases} \quad \begin{aligned} k &= \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ \kappa &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Die Koeffizienten können mit den Stetigkeitsbedingungen bestimmt werden.

**Anschlussbedingung bei  $x = -a$ :**

$$Ae^{-ika} + Be^{ika} = Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} \quad (\text{Folgt aus der Stetigkeit von } \psi(x)) \quad (2.5.3)$$

$$ik(Ae^{-ika} - Be^{ika}) = -\kappa(Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a}) \quad (\text{Folgt aus der Stetigkeit von } \psi'(x)) \quad (2.5.4)$$

Drücke dies mittels einer Matrix aus:

$$\begin{pmatrix} e^{-ika} & e^{ika} \\ e^{-ika} & -e^{ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\kappa a} & e^{-\kappa a} \\ \frac{i\kappa}{k}e^{\kappa a} & -\frac{i\kappa}{k}e^{-\kappa a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (2.5.5)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad M(a) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + \frac{i\kappa}{k})e^{\kappa a + ika} & (1 - \frac{i\kappa}{k})e^{-\kappa a + ika} \\ (1 - \frac{i\kappa}{k})e^{\kappa a - ika} & (1 + \frac{i\kappa}{k})e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix} \quad (2.5.6)$$

Wegen der Spiegelsymmetrie des Potentials folgt für die Anschlussbedingung bei  $x = a$ :

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (2.5.7)$$

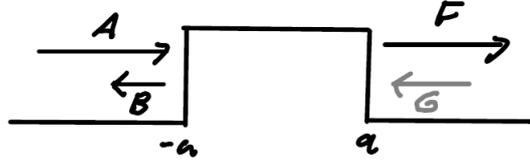
Insgesamt folgt somit:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a)M^{-1}(-a) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa} \quad (2.5.8)$$

$$M(a)M^{-1}(-a) = \begin{pmatrix} (\cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) e^{2ika} & \frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a) \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a) & (\cosh(2\kappa a) - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) e^{-2ika} \end{pmatrix} \quad (2.5.9)$$

Die Matrixoperationen lassen sich mit einiger Rechnung ohne technische Schwierigkeiten nachvollziehen.

Wegen  $p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$  sehen wir, dass die einzelnen Beiträge zur Wellenfunktion ein- bzw. auslaufende Teilchen beschreiben.



- Nimmt man an, dass nur von links Teilchen einlaufen, so folgt  $A \neq 0, G = 0$ :
- Die Teilchen werden an der Barriere gestreut, so dass sie in beide Richtungen auslaufen (Transmission & Reflexion). Es gilt nun die Koeffizienten  $B$  und  $F$  zu bestimmen.

Aus der ersten Spalte von  $M(a)M^{-1}(-a)$  erhalten wir

$$A = F \left( \cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a) \right) e^{2ika} \quad (2.5.10)$$

$$B = -F \frac{i\eta}{2} \sinh(2\kappa a) \quad (2.5.11)$$

Definiere die Transmissionsamplitude<sup>1</sup>

$$S(E) = \frac{F}{A} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh(2\kappa a) + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh(2\kappa a)} \quad (2.5.12)$$

und den Durchlässigkeitskoeffizienten

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right) \sinh^2(2\kappa a)} \quad (2.5.13)$$

Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen an, die Barriere zu durchdringen. Zur Begründung merken wir zunächst an, dass die freie Wellenfunktion  $\psi(x) = Ke^{ikx}$  nicht normierbar ist, da  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx$  nicht existiert. Dies gilt auch, wenn wir eine der Grenzen durch  $-a$  oder  $a$  ersetzen. Jedoch ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte (siehe Abschnitt 1.2.4)

$$j(x) = \text{Re} \left[ \psi^*(x) \frac{p}{m} \psi(x) \right] = \text{Re} \left[ \psi^*(x) \frac{\hbar}{im} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right] = |K|^2 \frac{\hbar k}{m} \quad (2.5.14)$$

Mit  $K = A, F$  folgt die obige Interpretation.

Seien jetzt die Höhe und Breite der Barriere so, dass  $\kappa a \gg 1$ .

$$\sinh(2\kappa a) \approx \frac{1}{2} e^{2\kappa a} \gg 1 \quad (2.5.15)$$

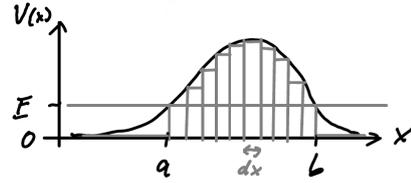
$$\begin{aligned} \Rightarrow |S(E)|^2 &\approx \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right)^{-1} 4e^{-4\kappa a} = \frac{16(\kappa k)^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} e^{-4\kappa a} \\ &= \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \\ &= e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} + \log\left(\frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}\right)} \end{aligned} \quad (2.5.16)$$

<sup>1</sup>  $\cosh^2(2\kappa a) + \frac{\varepsilon^2}{4} \sinh^2(2\kappa a) = \cosh^2(2\kappa a) - \sinh^2(2\kappa a) + \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4}\right) \sinh^2(2\kappa a)$

Bei Vernachlässigung des Logarithmus im Exponenten folgt die oft verwendete Abschätzung:

$$|S(E)|^2 \approx e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}} \quad (2.5.17)$$

Diese ist z.B. nützlich zur Behandlung kontinuierlicher Potentialberge (Siehe Abbildung rechts).



Wir vernachlässigen die Bereiche mit  $E > V(x)$  und zerlegen den Berg in  $N$  Abschnitte der Länge  $dx$ .

$$|S(E)|^2 = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{2dx}{\hbar} \sqrt{2m(V(x_i)-E)}} = e^{-2 \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m(V(x_i)-E)}}{\hbar} dx} \quad (2.5.18)$$

Mit  $N \rightarrow \infty$  folgt schließlich

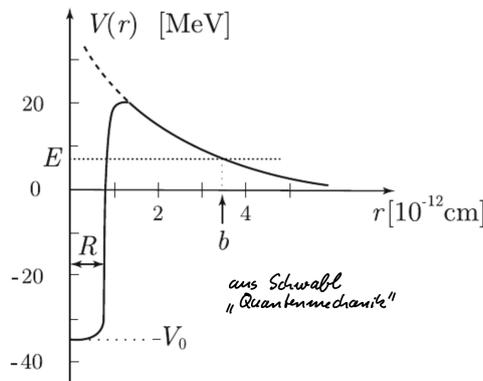
$$|S(E)|^2 = e^{-2 \int_a^b \frac{\sqrt{2m(V(x)-E)}}{\hbar} dx} \quad (2.5.19)$$

Als ein Beispiel können wir zu einem groben Verständnis der Lebensdauer von unter  $\alpha$ -Zerfall instabilen Kernen gelangen.

- Für  $r < R \approx 10^{-12}$  cm sei das  $\alpha$ -Teilchen durch Kernkräfte in einem näherungsweise konstanten, negativen Potential.
- Für  $r > R$  überwiegt das durch die Coulombkraft hervorgerufene Potential („Coulombbarriere“). Dieses ist gegeben durch

$$V(r) \approx \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2.5.20)$$

wobei  $Z_1$  die Kernladungszahl und  $Z_2 = 2$  ist, da  $\alpha$ -Teilchen Heliumkerne sind.



Wende obige Abschätzung in den Grenzen  $a = R$ ,  $b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E}$  an:

$$\begin{aligned} 2 \int_a^b \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V(x)-E)} dx &= 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \int_R^b \sqrt{\frac{b}{x} - 1} dx \\ &= 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} b \left( \arccos \left( \sqrt{\frac{R}{b}} \right) - \sqrt{\frac{R}{b} - \frac{R^2}{b^2}} \right) \end{aligned} \quad (2.5.21)$$

Falls  $b \gg R$  (d.h.  $E \ll$  Coulombbarriere), so ergibt sich näherungsweise<sup>2</sup>:

$$2 \int_a^b \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V(x)-E)} dx \approx 2 \frac{\sqrt{2m} Z_1 Z_2 e^2}{\sqrt{E} \hbar} \left( \frac{\pi}{2} - 2 \sqrt{\frac{R}{b}} \right) \quad (2.5.22)$$

<sup>2</sup> $\arccos(x) = \frac{\pi}{2} - x + \mathcal{O}(x^2)$

$$\Rightarrow |S(E)|^2 = e^{-\pi \frac{\sqrt{2m}Z_2 e^2}{\hbar} \left( \frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{4}{\pi} \frac{\sqrt{RZ_1}}{\sqrt{Z_2}e} \right)} \quad (2.5.23)$$

Diese dimensionslose Größe hat noch nicht die Form einer Zerfallsrate (Dimension  $\frac{1}{s}$ ). Dazu gibt es eine zweckmäßige und genaue theoretische Behandlung. Da wir durch das Vernachlässigen des logarithmischen Terms im Exponenten ohnehin nur die Größenordnung abschätzen, soll folgendes Argument hier genügen:

Wenn  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  der Erwartungswert der Geschwindigkeit des  $\alpha$ -Teilchens ist, dann „stößt“ es die Wand alle  $\frac{2R}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}$  Zeiteinheiten. Die Lebensdauer ergibt sich also zu

$$\tau = \frac{2R}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} \frac{1}{|S(E)|^2} \quad (2.5.24)$$

Für die Halbwertszeit gilt der Zusammenhang

$$e^{-\frac{T}{\tau}} = \frac{1}{2} \Rightarrow T = \tau \ln 2 = 0,693\tau \quad (2.5.25)$$

$$\log_{10} \left( \frac{T}{1a} \right) = \log_{10} \left( \frac{R \ln(2)}{\sqrt{\langle v^2 \rangle} 1a} \right) + \log_{10} \left( \underset{\text{Euler-e}}{e} \right) \cdot \left[ \pi \frac{\sqrt{2m}Z_2 e^2}{\hbar} \left( \frac{Z_1}{\sqrt{E}} - \frac{4}{\pi} \frac{\sqrt{RZ_1}}{\sqrt{Z_2}e} \right) \right] \quad (2.5.26)$$

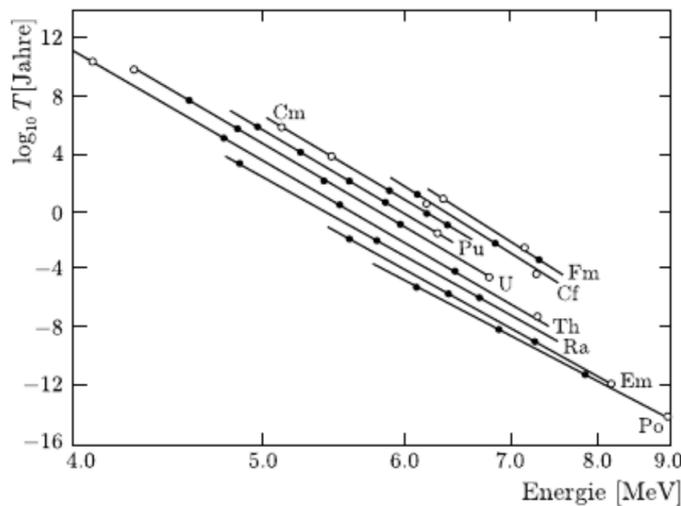
Wir haben dabei im ersten Logarithmus den Faktor 2 mit 1 ersetzt (für drei Dimensionen).

Mit	$\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$	$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
	$e = 4,80324 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$	$R = 2 \cdot 10^{-13} Z_1^{\frac{1}{3}}$
	$m = 4 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	$Z_2 = 2$
	$1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-6} \text{ erg}$	

$$\log_{10} \left( \frac{T}{1a} \right) \approx \underbrace{-29}_{\text{vernachlässige } Z_1\text{-Abhängigkeit}} + 1,7 \frac{Z_1}{\sqrt{\frac{E}{\text{MeV}}}} - 1,8 Z_1^{\frac{2}{3}} \quad (2.5.27)$$

Experimentell sehen wir den Zusammenhang sowohl mit  $E$ , als auch mit  $Z_1$  gut bestätigt.

Die folgende Graphik zeigt zur Veranschaulichung die Lebensdauern verschiedener Isotope



### 3 Formalismus der Quantenmechanik

Bisher:

- Der Zustand wird durch eine Wellenfunktion charakterisiert
- Operatoren wirken auf Zustände

Hier soll hingegen die zugrundeliegende mathematische Struktur identifiziert werden:

- Zustände als **Vektoren** in einem Hilbertraum
- Operatoren als lineare Abbildungen innerhalb dieses Raumes

Wir gehen hier von einem anwendungsbezogenen Standpunkt aus. Insbesondere werden wir nicht die Vollständigkeit des Hilbertraums der Quantenmechanik zeigen. Außerdem behandeln wir Zustände zu kontinuierlichen Spektren auf die für praktische Rechnungen und Probleme angebrachte Art, während in der Funktionalanalysis oder mathematischen Physik dies in leicht geänderter Weise (Schwartz Raum) behandelt wird.

#### 3.1 Hilbertraum

Ein Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist

- (1) ein **reeler oder komplexer Vektorraum**,
- (2) mit einem **Skalarprodukt**,
- (3) welcher **vollständig** bezüglich der über das Skalarprodukt induzierten Norm ist.

Zu Punkt (1) erinnern wir an die Definition aus der linearen Algebra: Ein Vektorraum  $V$  ist eine Menge mit einer Vektoraddition  $\oplus : V \times V \rightarrow V$  und einer Skalarmultiplikation  $\odot : \mathbb{K} \times V \rightarrow V$  mit skalaren aus einem Körper  $\mathbb{K}$  (für einen Hilbertraum gilt entweder  $\mathbb{K} = \mathbb{R}$  oder  $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ ).

**Vektorraumaxiome:**

- Assoziativität:  $u \oplus (v \oplus w) = (u \oplus v) \oplus w \quad \forall u, v, w \in V$
- Kommutativität:  $u \oplus v = v \oplus u \quad \forall u, v \in V$
- Nullvektor:  $\exists 0 \in V$ , sodass gilt:  $v \oplus 0 = v \quad \forall v \in V$
- Inverser Vektor: Zu jedem  $v \in V$  existiert  $(-v) \in V$ , so dass gilt:  $v \oplus (-v) = 0$
- Distributivgesetz bezüglich Vektoraddition:  $\alpha \odot (u \oplus v) = \alpha \odot u \oplus \alpha \odot v$  mit  $\alpha \in \mathbb{K} \ \& \ u, v \in V$
- Distributivgesetz bezüglich Addition von Skalaren:  $(\alpha + \beta) \odot v = \alpha \odot v \oplus \beta \odot v$
- Für  $1 \in \mathbb{K}$  gilt:  $1 \odot v = v \quad \forall v \in V$

Zur Unterscheidung von den Operationen  $+$ ,  $\cdot$  in  $\mathbb{K}$  haben wir hier die Vektorraumoperationen umkreist. Da sich allerdings aus den Operanden stets ergibt, welche Operation gemeint ist, werden wir diese unterschiedliche Notation nicht mehr weiterverfolgen.

Nun zu Punkt (2) Skalarprodukt. Wir besprechen  $\mathbb{K} = \mathbb{C}$  (wodurch der Raum mit dem Skalarprodukt als **unitärer Raum** bezeichnet wird).  $\mathbb{K} = \mathbb{R}$  folgt direkt als vereinfachter Fall.

- Bezeichne die Elemente von  $\mathcal{H}$  nun als  $|\alpha\rangle$  („**Dirac-Ket**“), wobei  $\alpha$  ein Index ist.

- Bezeichne
  - $|\alpha_1 + \alpha_2\rangle = |\alpha_1\rangle + |\alpha_2\rangle$  für  $|\alpha_{1,2}\rangle \in \mathcal{H}$
  - $|c\alpha\rangle = c \cdot |\alpha\rangle \equiv c|\alpha\rangle$  für  $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}, c \in \mathbb{C}$
- **Skalarprodukt:**  $|\alpha\rangle, |\beta\rangle \mapsto \langle\alpha|\beta\rangle \in \mathbb{C}$   
 Verlange folgende Eigenschaften:
  - $\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$  (\* bedeutet komplexe Konjugation)
  - $\langle\alpha|\beta_1 + \beta_2\rangle = \langle\alpha|\beta_1\rangle + \langle\alpha|\beta_2\rangle$
  - $\langle\alpha|c\beta\rangle = c\langle\alpha|\beta\rangle = \langle c^*\alpha|\beta\rangle$  mit  $c \in \mathbb{C}$
  - $\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0 \ \forall \ |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$  und  $\langle\alpha|\alpha\rangle = 0 \Leftrightarrow |\alpha\rangle = |0\rangle$ , wobei  $|0\rangle$  der Nullvektor ist.
- Induzierte Norm:  $\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle}$

### Beispiel 1

$\mathbb{C}^n$  ist ein unitärer Raum. Sei  $|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}, |\beta\rangle = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}$  mit  $\alpha_i, \beta_i \in \mathbb{C}$ , dann ist

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_{i=1}^n \alpha_i^* \beta_i \quad (3.1.1)$$

ein Skalarprodukt im obigen Sinne.

$$\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle} = \left( \sum_{i=1}^n \alpha_i^* \alpha_i \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.2)$$

### Beispiel 2

Fasse den Raum  $L^2$  (quadratintegrale Funktionen) als einen kontinuierlichen Grenzfall von Beispiel 1 auf (d.h. Index  $i \rightarrow$  Koordinate  $\vec{x}$ ). Es sei nun also  $|\psi\rangle$  der Zustandsvektor zur Wellenfunktion  $\psi(\vec{x})$  ( $\psi(\vec{x}) \rightarrow |\psi\rangle$  und  $\varphi(\vec{x}) \rightarrow |\varphi\rangle$ ).

- Definition des Skalarproduktes:

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int \psi^*(\vec{x})\varphi(\vec{x}) \, d^3x \quad (3.1.3)$$

- Induzierte Norm:

$$\|\psi\| = \sqrt{\int |\psi(\vec{x})|^2 \, d^3x} \equiv \|\psi\|_2 \quad (3.1.4)$$

Die meisten der Eigenschaften als unitärer Vektorraum sind klar. Wir prüfen noch nach:

$$|\psi\rangle, |\varphi\rangle \in L^2 \Rightarrow |\psi + \varphi\rangle \in L^2 \quad (3.1.5)$$

Benutze dazu die Dirac-Notation und beweise zunächst die **Schwarzsche Ungleichung**:

$$|\langle\psi|\varphi\rangle| \leq \|\psi\| \|\varphi\| \quad (3.1.6)$$

„Parallelkomponente“ von  $|\varphi\rangle$  zu  $|\psi\rangle$ :

$$\frac{|\psi\rangle\langle\varphi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = z|\psi\rangle \quad \text{mit} \quad z = \frac{\langle\varphi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \in \mathbb{C} \quad (3.1.7)$$

Orthogonale Komponente:

$$|\zeta\rangle = |\varphi\rangle - z|\psi\rangle \quad (3.1.8)$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \zeta \rangle = 0 \quad \text{und} \quad |\varphi\rangle = z|\psi\rangle + |\zeta\rangle \quad (3.1.9)$$

Berechne nun:

$$\|\varphi\|^2 = \|z\psi + \zeta\|^2 = \langle z\psi + \zeta | z\psi + \zeta \rangle = |z|^2 \langle \psi | \psi \rangle + \langle \zeta | \zeta \rangle + \underbrace{z^* \langle \psi | \zeta \rangle + z \langle \zeta | \psi \rangle}_{=0, \text{ wegen } \langle \psi | \zeta \rangle = 0} \geq |z|^2 \langle \psi | \psi \rangle \quad (3.1.10)$$

$$\Rightarrow \|\varphi\|^2 \geq \frac{|\langle \varphi | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^2} \quad (3.1.11)$$

woraus die Behauptung folgt.

Mittels der **Dreiecksungleichung**  $\|\psi + \varphi\| \leq \|\psi\| + \|\varphi\|$  folgt die Normierbarkeit von  $|\psi + \varphi\rangle$  und somit  $|\psi + \varphi\rangle \in L^2$ .

Beweis der Ungleichung:

$$\|\psi + \varphi\|^2 = \|\psi\|^2 + \|\varphi\|^2 + \underbrace{\langle \psi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \psi \rangle}_{=2\text{Re}[\langle \psi | \varphi \rangle]} \leq \|\psi\|^2 + \|\varphi\|^2 + 2|\langle \psi | \varphi \rangle| \stackrel{\text{Schwarz}}{\leq} \|\psi\|^2 + \|\varphi\|^2 + 2\|\psi\| \|\varphi\| \quad (3.1.12)$$

und wir gelangen zur Behauptung.

Zu (3) merken wir an: Vollständigkeit bedeutet, dass jede Cauchy-Folge (Abstand der Folgenglieder wird kleiner und letztlich beliebig klein) bezüglich der Norm innerhalb von  $\mathcal{H}$  konvergiert.

### Beispiel

$$x_1 = 3 \quad x_2 = 3,1 \quad x_3 = 3,14 \quad x_4 = 3,141 \quad x_5 = 3,1415 \quad x_6 = 3,14159 \quad \dots$$

Es gilt also  $x_i \in \mathbb{Q}$  (rationale Zahl), jedoch

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n = \pi \notin \mathbb{Q}, \quad \text{jedoch} \quad \pi \in \mathbb{R} \quad (3.1.13)$$

Der Körper  $\mathbb{Q}$  ist im Gegensatz zu  $\mathbb{R}$  also nicht vollständig. (Anmerkung:  $\mathbb{R}$  ist als Spezialfall von  $\mathbb{R}^n$  damit sowohl ein vollständiger Körper als auch ein Hilbertraum.)

- Der Nachweis der Vollständigkeit von  $L^2$  ist technisch schwierig und bedarf des Konzepts des Lebesgue-Integrals zur Erfassung pathologischer Fälle. Wir führen hier keinen Beweis.
- Quadratintegrale Wellenfunktionen, welche Wahrscheinlichkeitsinterpretationen zulassen, bilden also den Hilbertraum  $L^2$ .
- Die Schrödingergleichung ist 1. Ordnung in  $t$ . Die Wellenfunktion charakterisiert also den quantenmechanischen **Zustand** eines Partikels ohne Eigendrehimpuls (Spin).
- Ordne der Wellenfunktion  $\psi(\vec{x})$  den abstrakten Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  zu.

$$\psi(\vec{x}) \leftrightarrow |\psi\rangle \quad (3.1.14)$$

Wir werden schließlich fünf Postulate der Quantenmechanik identifizieren. Die Überlegungen hier führen zum I. Postulat:

Der quantenmechanische Zustand eines Systems wird durch einen Zustandsvektor in einem separablen Hilbertraum  $\mathcal{H}$  beschrieben.

**Anmerkung:**  $L^2$  ist der Hilbertraum für die Ortswellenfunktion ( $\infty$ -dimensional).

Für weitere Eigenschaften von Teilchen (z.B. Spin) werden weitere geeignete Hilberträume, verschieden von  $L^2$ , benötigt. Die Kombination mehrerer Eigenschaften oder mehrerer Teilchen erfolgt mittels des **Tensorprodukts** (wird noch in Kapitel 8 eingeführt).

Ggf. interessieren wir uns nicht für die genaue Ortswellenfunktion. Kann z.B. ein Teilchen (näherungsweise) nur zwei verschiedene Positionen annehmen, dann ist  $\mathbb{C}^2$  ein geeigneter Hilbertraum.

$$|\text{Teilchen in Position 1}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\text{Teilchen in Position 2}\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

**Anmerkung** zum Begriff „separabel“:

**Definition:** eine Untermenge  $M \subset \mathcal{H}$  heißt **dicht** in  $\mathcal{H}$ , falls  $\mathcal{H}$  die Menge aller aus  $M$  gebildeten Grenzwerte ist.

**Definition:** Gibt es abzählbare Untermengen, die dicht sind, dann heisst  $\mathcal{H}$  **separabel**.

Wie bei der Vollständigkeit übergehen wir hier den Beweis der Separabilität von  $L^2$ .

### Basissysteme

Aus der Separabilität folgt  $\exists \{|\alpha_i\rangle\}$ , so dass für jedes  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  gilt<sup>3</sup>:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle \quad \text{mit} \quad c_i = \langle \alpha_i | \psi \rangle \quad (3.1.15)$$

Gilt weiterhin  $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$  (**Orthonormalitätsrelation**), dann ist  $\{|\alpha_i\rangle\}$  ein **vollständiges Orthonormalsystem** („Orthonormalbasis“).

Die Existenz der Entwicklung für beliebige  $|\psi\rangle$  ist äquivalent zur **Vollständigkeitsrelation**

$$\sum_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| = \mathbb{1} \quad (3.1.16)$$

mit  $\mathbb{1}|\gamma\rangle = \gamma$ , da

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i\rangle = \sum_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \psi \rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle \quad (3.1.17)$$

## 3.2 Dualraum

- Bisher ist  $\langle \psi |$  nur im Skalarprodukt aufgetreten.
- Eine eigenständige Definition ist nicht notwendig, aber oft nützlich.

Betrachte lineare Funktionale

$$F_\varphi : \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{C}; \quad |\psi\rangle \mapsto \langle \varphi | \psi \rangle \quad (3.2.1)$$

wobei linear heißt:

$$F_\varphi(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) = c_1 F_\varphi(|\psi_1\rangle) + c_2 F_\varphi(|\psi_2\rangle) \quad (3.2.2)$$

mit  $c_{1,2} \in \mathbb{C}$  und  $|\psi_{1,2}\rangle \in \mathcal{H}$ . Der Dualraum ist  $\mathcal{H}^* = \{F_\varphi\}$ . Dieser ist selbst ein Vektorraum, da

$$F_{\varphi_1 + \varphi_2}(|\psi\rangle) = F_{\varphi_1}(|\psi\rangle) + F_{\varphi_2}(|\psi\rangle) \quad \text{und} \quad F_{c\varphi}(|\psi\rangle) = c^* F_\varphi(|\psi\rangle) \quad (3.2.3)$$

selbst in  $\mathcal{H}^*$  sind. Der **Dirac-Bra** ist dann  $\langle \varphi | = F_\varphi$ .

---

<sup>3</sup> $\{|\alpha_i\rangle\} \equiv \{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, |\alpha_3\rangle, \dots\}$

### 3.3 Kontinuierliche Basiszustände

Obige Entwicklung von Zuständen in einer abzählbaren Basis funktioniert nicht für alle wichtigen Anwendungen.

**Beispiel** aus Abschnitt 1.2.6:

$$\psi(\vec{x}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \varphi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \quad (3.3.1)$$

$\uparrow$  nicht abzählbar       $\uparrow$  Koeffizient       $\uparrow$  Orthonormal-system

Problem:

$$e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \notin L^2 \quad (3.3.2)$$

- Mathematische Physik: verwende an Stelle von  $L^2$  den sogenannten Schwartz-Raum.
- Anwendungsbezogene, pragmatische Lösung: Verlange in diesen Fällen keine Separabilität und erweitere den Hilbertraum um nicht abzählbare Basis. Definiere dazu zunächst die

#### Ortsbasis

Eigenfunktion zum Operator  $\vec{x}$  mit Eigenwert  $\vec{x}'$ :

$$\psi_{\vec{x}'}(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \iff \vec{x}\psi_{\vec{x}'}(\vec{x}) = \vec{x}'\psi_{\vec{x}'}(\vec{x}) \quad (3.3.3)$$

Zuordnung vom Eigenvektor:

$$\psi_{\vec{x}'} \rightarrow |\vec{x}'\rangle \quad (3.3.4)$$

Orthonormalität & Vollständigkeit:

$$\langle \vec{x}' | \vec{x}'' \rangle = \int \delta^3(\vec{x} - \vec{x}') \delta^3(\vec{x} - \vec{x}'') d^3x = \delta^3(\vec{x}' - \vec{x}'') \quad (3.3.5)$$

Ortswellenfunktion:

$$\psi(\vec{x}') = \langle \vec{x}' | \psi \rangle = \int \delta^3(\vec{x}' - \vec{x}) \psi(\vec{x}) d^3x \quad (3.3.6)$$

Noch einmal die Vollständigkeitsrelation:

$$\int \langle \zeta | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \xi \rangle d^3x = \int \zeta^*(\vec{x}) \xi(\vec{x}) d^3x = \langle \zeta | \xi \rangle \Rightarrow \int |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| d^3x = \mathbb{1} \quad (3.3.7)$$

Zustand aus Wellenfunktion:

$$|\psi\rangle = \int |\vec{x}\rangle \psi(\vec{x}) d^3x = \int |\vec{x}\rangle \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x \quad (3.3.8)$$

#### Fazit:

Dem abstrakten Zustand  $|\psi\rangle$  kann eine Ortswellenfunktion  $\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle$  zugeordnet werden und umgekehrt,  $\psi(\vec{x}) \iff |\psi\rangle$ . Die Ortswellenfunktion kann als nicht abzählbare Menge von „Entwicklungskoeffizienten“ in der kontinuierlichen Basis  $\{|\vec{x}\rangle\}$  aufgefasst werden.

#### Impulsbasis

Definiere  $|\vec{p}\rangle$  durch die Ortswellenfunktion des Impulseigenzustands:

$$\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \quad (3.3.9)$$

Orthonormalität:

$$\langle \vec{p}' | \vec{p} \rangle = \int \langle \vec{p}' | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle d^3x = \int e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}' - \vec{p})\cdot\vec{x}} d^3x = (2\pi\hbar)^3 \delta^3(\vec{p}' - \vec{p}) \quad (3.3.10)$$

Impulswellenfunktion aus Zustand  $|\vec{p}\rangle$ :

$$\varphi(\vec{p}) = \int e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}\psi(\vec{x}) d^3x = \int \langle\vec{p}|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\psi\rangle d^3x \stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{Vollständigkeit} \\ \text{von } |\vec{x}\rangle}}{=} \langle\vec{p}|\psi\rangle \quad (3.3.11)$$

Vollständigkeit:

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \langle\zeta|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\xi\rangle d^3p &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \iint e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}\zeta^*(\vec{x}) \int e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}'}\xi(\vec{x}') d^3x' d^3x d^3p \\ &= \iint \delta^3(\vec{x}-\vec{x}')\zeta^*(\vec{x})\xi(\vec{x}') d^3x' d^3x \\ &= \int \zeta^*(\vec{x})\xi(\vec{x}) d^3x = \langle\zeta|\xi\rangle \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{p}\rangle\langle\vec{p}| d^3p = \mathbb{1} \quad (3.3.13)$$

wobei die folgende Integration nach  $p$  benutzt wurde.

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}}}_{\equiv\langle\vec{x}|\vec{p}\rangle} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}'}}_{\equiv\langle\vec{p}|\vec{x}'\rangle} d^3p = \langle\vec{x}|\vec{x}'\rangle = \delta^3(\vec{x}-\vec{x}') \quad (3.3.14)$$

Zustand  $|\psi\rangle$  aus Impulswellenfunktion:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi(\vec{p})|\vec{p}\rangle d^3p = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\psi\rangle d^3p \quad (3.3.15)$$

Wir können also kontinuierliche, vollständige Orthonormalsysteme folgendermaßen spezifizieren:

$$|\beta\rangle = \int \frac{b(\varepsilon)|\varepsilon\rangle}{\mathcal{N}} d\varepsilon \quad \text{mit} \quad b(\varepsilon) = \langle\varepsilon|\beta\rangle \quad \text{und} \quad \langle\varepsilon'|\varepsilon\rangle = \mathcal{N}\delta(\varepsilon-\varepsilon') \quad (3.3.16)$$

Obige Rechnung für  $|\vec{p}\rangle$  ergibt sich dann als Verallgemeinerung auf drei Dimensionen.

**Anmerkung:** In Systemen mit gebundenen und ungebundenen Zuständen haben die vollständigen Orthonormalsysteme sowohl abzählbare, als auch kontinuierliche Anteile.

Die Definition der Basis wird von manchen Autoren so vorgenommen, dass stets  $\mathcal{N} = 1$  ist. Wir halten es hier für nützlicher, uns die Freiheit zu nehmen,  $\mathcal{N}$  von Fall zu Fall festzulegen.

### Zusammenfassung

Ortswellenfunktion, Impulswellenfunktion und auch die Entwicklungskoeffizienten in abzählbaren Basen sind verschiedene Darstellungen eines abstrakten Zustands  $|\psi\rangle$ :

- |                              |  |                         |
|------------------------------|--|-------------------------|
| • Ortswellenfunktion:        | $\psi(\vec{x}) = \langle\vec{x} \psi\rangle \longleftrightarrow  \psi\rangle = \int \psi(\vec{x}) \vec{x}\rangle d^3x$                               | } kontinuierliche Basen |
| • Impulswellenfunktion:      | $\varphi(\vec{p}) = \langle\vec{p} \psi\rangle \longleftrightarrow  \psi\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \varphi(\vec{p}) \vec{p}\rangle d^3p$ |                         |
| • Entwicklungskoeffizienten: | $c_n = \langle n \psi\rangle$  | } abzählbare Basen      |
|                              | $\longleftrightarrow  \psi\rangle = \sum_n c_n n\rangle = \sum_n  n\rangle\langle n \psi\rangle =  \psi\rangle$                                      |                         |

### 3.4 Lineare Operatoren

**Definition:** Operator  $A : D_A \longrightarrow W_A$  mit  $D_A, W_A \in \mathcal{H}$

$D_A$ : Definitionsbereich

$$A : |\alpha\rangle \longmapsto |\beta\rangle$$

$D_W$ : Wertebereich

**Definition:** Linearer Operator:

$$A(c_1|\alpha_1\rangle + c_2|\alpha_2\rangle) = c_1A|\alpha_1\rangle + c_2A|\alpha_2\rangle \quad \forall |\alpha_{1,2}\rangle \in D_A, c_{1,2} \in \mathbb{C} \quad (3.4.1)$$

Die für die Quantenmechanik relevanten Operatoren sind linear.

**Definition:** Gilt  $a_n|n\rangle = A|n\rangle$ , dann ist  $|n\rangle$  ein **Eigenvektor** (Eigenzustand) von  $A$  und  $a_n$  ist der zugehörige **Eigenwert**.

**Definition:** Der zu  $A$  adjungierte Operator  $A^\dagger$  hat die Eigenschaft:

$$\langle \psi|A\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|\varphi\rangle \quad \text{für } |\psi\rangle, |\varphi\rangle \text{ beliebig.} \quad (3.4.2)$$

**Bemerkungen:**

$$\bullet \langle \psi|AB\varphi\rangle = \langle (AB)^\dagger\psi|\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|B\varphi\rangle = \langle B^\dagger A^\dagger\psi|\varphi\rangle \quad \Rightarrow \quad (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger \quad (3.4.3)$$

$$\bullet \langle \psi|A\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|\varphi\rangle = \langle \varphi|A^\dagger\psi\rangle^* = \langle (A^\dagger)^\dagger\varphi|\psi\rangle^* = \langle \psi|(A^\dagger)^\dagger\varphi\rangle \quad \Rightarrow \quad (A^\dagger)^\dagger = A \quad (3.4.4)$$

**Schreibweise:**  $\langle \psi|A|\varphi\rangle := \langle \psi|A\varphi\rangle = \langle A^\dagger\psi|\varphi\rangle$

**Definition:**  $A$  heißt **hermitesch** oder **selbstadjungiert**, wenn  $A^\dagger = A$ .

**Beispiele:**

Der Ortsoperator ist hermitesch, denn

$$\langle \psi|\vec{x}\varphi\rangle = \int \psi^*(\vec{x})\vec{x}\varphi(\vec{x}) d^3x = \int \vec{x}\psi^*(\vec{x})\varphi(\vec{x}) d^3x = \langle \vec{x}\psi|\varphi\rangle \quad (3.4.5)$$

Der Impulsoperator ist hermitesch, denn

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}\psi|\varphi\rangle &= \int \left( \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{x}) \right)^* \varphi(\vec{x}) d^3x = - \int \left( \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi^*(\vec{x}) \right) \varphi(\vec{x}) d^3x \\ &\stackrel{P.I.}{=} \int \psi^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\varphi(\vec{x}) d^3x = \langle \psi|\vec{p}\varphi\rangle \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

Mit obiger Bemerkung folgt sofort: Der Hamiltonoperator ist hermitesch.

In den folgenden allgemeinen Diskussionen verwenden wir abzählbare Basissysteme. Die Resultate lassen sich aber leicht auf kontinuierliche Basen übertragen.

Ein hermitescher Operator  $A$  hat folgende wichtige **Eigenschaften**:

(1) Die Erwartungswerte sind reell:

$$\langle \alpha|A|\beta\rangle = \langle A^\dagger\alpha|\beta\rangle = \langle \beta|A^\dagger\alpha\rangle^* = \langle \beta|A|\alpha\rangle^* \quad (3.4.7)$$

Mit  $|\beta\rangle = |\alpha\rangle$  folgt die Behauptung.

(2) Die Eigenwerte sind reell:

$$\alpha|\alpha\rangle = A|\alpha\rangle \quad \Rightarrow \quad \alpha\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\alpha|A|\alpha\rangle \quad \alpha = \frac{\langle\alpha|A|\alpha\rangle}{\langle\alpha|\alpha\rangle} \quad (3.4.8)$$

(3) Die Eigenzustände sind orthogonal:

Sei  $a_n|n\rangle = A|n\rangle$  und nehme zunächst an, dass  $a_n - a_m \neq 0$  für  $m \neq n$  (keine Entartung)

$$\langle m|A|n\rangle = a_n\langle m|n\rangle = \langle Am|n\rangle = \langle n|A|m\rangle^* = a_m^*\langle n|m\rangle^* = a_m\langle m|n\rangle \quad (3.4.9)$$

$$\Rightarrow (a_n - a_m)\langle m|n\rangle = 0 \stackrel{a_n \neq a_m}{\Rightarrow} \langle m|n\rangle = 0 \quad (3.4.10)$$

Falls zu einem Eigenwert mehrere Eigenzustände existieren (d.h.  $a_n \neq a_m$  für mehrere  $n \neq m$ ), so bilden wir

$$\left. \begin{array}{l} \langle m|n\rangle = C_{mn} \\ \langle n|m\rangle = C_{mn}^* \end{array} \right\} \rightarrow C \text{ ist hermitesch } (C^\dagger = (C^*)^t = C)^4 \quad (3.4.11)$$

Aus der linearen Algebra ist bekannt:  $\exists$  unitäre Matrix  $U$  (d.h.  $U^\dagger U = \mathbb{1}$ ), so dass  $C_D = U^\dagger C U$  diagonal ist.

$$\sum_{r,s} U_{mr}^\dagger \langle r|s\rangle U_{sn} = \left[ U^\dagger C U \right]_{mn} = C_{Dmn} \delta_{mn} \quad (3.4.12)$$

Definiere nun

$$|m'\rangle = \sum_r |r\rangle U_{rm} \quad \text{und} \quad \langle m'| = \sum_r \langle r| U_{rm}^* = \sum_r U_{mr}^\dagger \langle r| \quad (3.4.13)$$

Diese Eigenzustände (zu den gleichen entarteten Eigenwerten) sind damit orthogonal:

$$\langle m'|n'\rangle = \sum_{rs} U_{mr}^\dagger \langle r|s\rangle U_{sn} = C_{Dmn} \delta_{mn} \quad (3.4.14)$$

(4) Die Eigenzustände sind vollständig, d.h. wir können ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. (Es gelten die obigen Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen in ihren abzählbaren oder kontinuierlichen Varianten.) Wir führen dieses wichtige Theorem ohne Beweis an und verweisen dazu auf die lineare Algebra.

Die Tatsache, dass hermitesche Operatoren reelle Erwartungswerte haben, entspricht der Erfahrung, dass wir experimentell nur reelle Größen messen. Nehmen wir wiederum an, dass  $A$  hermitesch ist und drücken wir explizit den Erwartungswert durch die Eigenwerte  $a_n$  aus:

$$a_n|n\rangle = A|n\rangle \quad |\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle \quad c_n = \langle n|\psi\rangle \quad (3.4.15)$$

$$\langle \psi|A|\psi\rangle = \sum_{nm} c_n^* c_m \langle n|A|m\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \langle n|n\rangle = \sum_n |c_n|^2 \langle n|A|n\rangle \quad (3.4.16)$$

Weiterhin ergibt sich für normierte Zustände ( $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ ):

$$\langle \psi|A|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n \quad (3.4.17)$$

$$\sum_n \langle \psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \langle \psi|\mathbb{1}|\psi\rangle = \langle \psi|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (3.4.18)$$

Wir können also  $|c_n|^2$  als Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $|n\rangle$  zu finden, interpretieren. (Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist dabei konsistenterweise gleich eins.)

Diese Überlegungen führen zu drei weiteren Postulaten, nämlich:

---

<sup>4</sup> $(C^*)^t$  ist die Transposition von  $C^*$

- II. Messgrößen entsprechen hermiteschen Operatoren  $A$
- III. Die Erwartungswerte sind durch  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$  gegeben
- V. Bei Messung von  $a_n$  geht das System in  $|n\rangle$  über.
- (IV. postuliert die Schrödingergleichung.)

### Bemerkungen:

- Punkt V. postuliert den „Kollaps“ der Wellenfunktion durch einen Eingriff von außen (Messung). Diese Wechselwirkung wird nicht wellenmechanisch beschrieben und es stellt sich die bereits erwähnte Frage nach der Trennung zwischen Quantensystem und dem klassischen Beobachter („Demarkationsproblem“, vgl. 1.2.8). Wir fassen den „Kollaps“ als eine mathematisch konsistente Weise auf, die experimentell gemessenen Wahrscheinlichkeiten theoretisch vorherzusagen. Auf die weitere Interpretation gehen wir zunächst nicht ein.
- Praktisch wird  $\langle A \rangle$  durch wiederholte Messungen durch Bildung des Mittelwertes bestimmt. Dabei ist das Quantensystem stets im gleichen Anfangszustand  $|\psi\rangle$  zu präparieren.

## 3.5 Bemerkungen zu Operatoren

### Dyadisches Produkt

Für  $|\alpha, \beta\rangle \in \mathcal{H}$  ist  $D_{\alpha\beta} = |\alpha\rangle\langle\beta|$  ein linearer Operator, ebenso Summen aus dyadischen Produkten.

**Beispiel:** Ist  $|n\rangle$  ein vollständiges Orthonormalsystem und  $X$  ein Operator, dann lässt dieser sich folgendermaßen darstellen:

$$X = X\mathbb{1} = \sum_n X|n\rangle\langle n| = \sum_n |Xn\rangle\langle n| \quad \text{mit} \quad |Xn\rangle = X|n\rangle \quad (3.5.1)$$

### Inverser Operator

Ist  $|\beta\rangle = A|\alpha\rangle \quad \forall \quad |\alpha, \beta\rangle$  dann ist  $A^{-1}$  mit  $A^{-1}|\beta\rangle = |\alpha\rangle$  der inverse Operator zu  $A$ .

$$\langle\beta|\beta\rangle = \langle\beta|A\alpha\rangle = \langle\beta|AA^{-1}|\beta\rangle \Rightarrow AA^{-1} = \mathbb{1} \quad (3.5.2)$$

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\alpha|A^{-1}\beta\rangle = \langle\alpha|A^{-1}A|\alpha\rangle \Rightarrow A^{-1}A = \mathbb{1} \quad (3.5.3)$$

### Unitäre Operatoren

Wie in der linearen Algebra ist die definierende Eigenschaft

$$U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1} \Leftrightarrow U^\dagger = U^{-1} \quad (3.5.4)$$

Verwendung in Basistransformationen:

$$|\psi'\rangle = U|\psi\rangle \quad (3.5.5)$$

$$A' = U A U^\dagger \quad (3.5.6)$$

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi' | A' | \psi' \rangle = \langle \psi | U^\dagger U A U^\dagger U | \psi \rangle \quad (3.5.7)$$

Unitäre Transformationen lassen die Observable invariant. Weiterhin erinnern wir daran, dass sich hermitesche Operatoren mittels unitärer Transformation diagonalisieren lassen, was von großer praktischer Bedeutung ist.

## Funktionen von Operatoren

Für eine Funktion mit Potenzreihenentwicklung

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (3.5.8)$$

lässt sich (sofern die Konvergenz gewährleistet ist) die Funktion eines Operators  $A$  bilden als

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n A^n \quad (3.5.9)$$

## Transformationen zwischen Basissystemen

Sei  $A$  hermitesch und  $\{|n\rangle\}$  die Menge der normierten Eigenzustände mit  $a_n|n\rangle = A|n\rangle$  und  $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$ . Entsprechend sei  $\{|n'\rangle\}$  ein Basissystem zu hermiteschem  $A'$ .

Aufgrund der Vollständigkeit können wir entwickeln:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_{n'} d_{n'} |n'\rangle \quad (3.5.10)$$

und außerdem

$$|n'\rangle = \sum_m U_{n'm} |m\rangle \quad (3.5.11)$$

Aus der linearen Algebra wissen wir, dass  $U$  unitär ist, was wir hier noch einmal explizit zeigen:

$$\langle r|n'\rangle = \sum_m U_{n'm} \underbrace{\langle r|m\rangle}_{=\delta_{rm}} = U_{n'r} \Rightarrow U_{rn'}^\dagger = \langle n'|r\rangle \quad (3.5.12)$$

Damit:

$$\sum_r U_{m'r} U_{rn'}^\dagger = \sum_r \langle n'|r\rangle \langle r|m'\rangle \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Vollständigkeit}}}{=} \langle n'|\mathbb{1}|m'\rangle = \mathbb{1}_{n'm'} \quad (3.5.13)$$

Für die Entwicklungskoeffizienten gelten damit die folgenden Transformationen:

$$d_{n'} = \langle n'|\psi\rangle = \langle n'|\sum_{m'} d_{m'} |m'\rangle = \langle n'|\sum_r c_r |r\rangle = \sum_r c_r U_{rn'}^\dagger \quad (3.5.14)$$

$$c_n = \langle n|\psi\rangle = \langle n|\sum_m c_m |m\rangle = \langle n|\sum_{s'} d_{s'} |s'\rangle = \sum_{s'} d_{s'} U_{s'n} \quad (3.5.15)$$

## 3.6 Zeitentwicklung

Wir gehen hier nochmals auf die Schrödingergleichung (Postulat IV), nun im Rahmen des Dirac-Formalismus ein:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle \quad (3.6.1)$$

Für zeitunabhängige  $H$  ergibt sich die formale Lösung:

$$|\psi, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} |\psi, t_0\rangle \equiv U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle \quad (3.6.2)$$

(Für zeitabhängige  $H$  muss insbesondere berücksichtigt werden, dass i.A.  $[H(t), H(t')] \neq 0$  für  $t \neq t'$ .)

Wir sehen (aus der Potenzreihe des Exponentials), dass

$$U^\dagger(t, t_0) = e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} = U^{-1}(t, t_0) \quad (3.6.3)$$

$U$  ist also unitär, was so sein sollte aufgrund der Wahrscheinlichkeitserhaltung:

$$\langle \psi, t | \psi, t \rangle = \langle \psi, t_0 | U^\dagger(t, t_0) U(t, t_0) | \psi, t_0 \rangle = \langle \psi, t_0 | \psi, t_0 \rangle \quad (3.6.4)$$

Heisenbergzustand:

$$|\psi\rangle_H = U^\dagger(t, t_0) |\psi, t\rangle \equiv |\psi, t_0\rangle \longrightarrow \text{zeitunabhängig} \quad (3.6.5)$$

Heisenbergoperator:

$$A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) \longrightarrow \text{zeitabhängig} \quad (3.6.6)$$

Es folgt die **Heisenberggleichung**:

$$\frac{d}{dt} A_H(t) = \frac{d}{dt} e^{\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} A e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} = \frac{i}{\hbar} [H, A_H(t)] \quad (3.6.7)$$

Dies gilt für ein zeitunabhängiges  $A$ .

Die Erwartungswerte sind unabhängig vom gewählten Bild:

$$\langle A \rangle = \langle \psi, t | A | \psi, t \rangle = {}_H \langle \psi | A_H | \psi \rangle_H = \langle \psi, t | U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) U^\dagger(t, t_0) | \psi, t \rangle \quad (3.6.8)$$

**Fazit:**

**Die Zeitentwicklung ist unitär.** Es existiert neben (dem in dieser Vorlesung verwendeten) Schrödingerbild das äquivalente Heisenbergbild.

Sofern im Schrödingerbild für ein bestimmtes System die Operatoren zeitunabhängig sind, sind die Zustände zeitabhängig. Dies ist dann umgekehrt im Heisenbergbild: dort sind die Zustände zeitunabhängig und die Operatoren zeitabhängig.

Wir fassen nun unsere Überlegungen und Entwicklungen zusammen.

### 3.7 Postulate der Quantenmechanik

- I. Der quantenmechanische Zustand eines Systems wird durch einen Zustandsvektor in einem Hilbertraum  $\mathcal{H}$  beschrieben.
- II. Physikalische Messgrößen entsprechen hermiteschen Operatoren  $A$ .
- III. Erwartungswerte von  $A$  sind gegeben durch  $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$  und beschreiben den Mittelwert vieler Messungen vom jeweils gleich präparierten Zustand  $|\psi\rangle$ .
- IV. Die Zeitentwicklung des Zustands ist gegeben durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle \quad (3.7.1)$$

- V. Wird bei einer Messung der Eigenwert  $a_n$  festgestellt ( $a_n |n\rangle = A |n\rangle$ ), dann geht die Wellenfunktion in  $|n\rangle$  über.

### 3.8 Unschärferelation

Als erste Anwendung des Formalismus verschaffen wir uns die allgemeine Fassung der Heisenberg'schen Unschärferelation.

Seien zwei hermitesche Operatoren  $H_{1,2}$  und ein Zustand  $|\psi\rangle$  gegeben, definiere:

$$\delta H_i = H_i - \langle H_i \rangle = H_i - \langle \psi | H_i | \psi \rangle \quad (3.8.1)$$

Schwarz'sche Ungleichung

$$\langle \delta H_1 \psi | \delta H_1 \psi \rangle \langle \delta H_2 \psi | \delta H_2 \psi \rangle \geq |\langle \delta H_1 \psi | \delta H_2 \psi \rangle|^2 \quad (3.8.2)$$

$$\Rightarrow \langle \psi | \delta H_1^2 | \psi \rangle \langle \psi | \delta H_2^2 | \psi \rangle \geq |\langle \psi | \delta H_1 \delta H_2 | \psi \rangle|^2 \quad (3.8.3)$$

$$\delta H_1 \delta H_2 = \frac{1}{2} \{ \delta H_1, \delta H_2 \} + \frac{1}{2} [ \delta H_1, \delta H_2 ] \quad (3.8.4)$$

wobei  $\{A, B\} = AB + BA$  der Antikommutator ist.

Bemerkte:

$$\{ \delta H_1, \delta H_2 \}^\dagger = \{ \delta H_1, \delta H_2 \} \quad \Rightarrow \text{hermitesch} \quad (3.8.5)$$

$$[ \delta H_1, \delta H_2 ]^\dagger = - [ \delta H_2, \delta H_1 ] \quad \Rightarrow \text{antihermitesch} \quad (3.8.6)$$

$$|\langle \psi | \delta H_1 \delta H_2 | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4} \underbrace{\langle \psi | \{ \delta H_1, \delta H_2 \} | \psi \rangle^2}_{\text{reell}} + \frac{1}{4} \underbrace{|\langle \psi | [ \delta H_1, \delta H_2 ] | \psi \rangle|^2}_{\text{imaginär}} \quad (3.8.7)$$

Mit  $[ \delta H_1, \delta H_2 ] = [ H_1, H_2 ]$  folgt:

$$|\langle \psi | \delta H_1 \delta H_2 | \psi \rangle|^2 \geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [ H_1, H_2 ] | \psi \rangle|^2 \quad (3.8.8)$$

Schwankungsquadrat:

$$(\Delta H_i)^2 = \langle \psi | (H_i - \langle H_i \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \delta H_i^2 | \psi \rangle \quad (3.8.9)$$

Die Kombination der beiden Ungleichungen ergibt die allgemeine Form der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta H_1 \Delta H_2 \geq \frac{1}{2} | \langle [ H_1, H_2 ] \rangle | \quad (3.8.10)$$

**allgemeine Form der Heisenberg'schen Unschärferelation**

Überprüfung des bekannten Spezialfalls (Orts-Impulsunschärfe):

$$H_1 = x_i, \quad H_2 = p_j, \quad [ x_i, p_j ] = i\hbar \delta_{ij} \quad (3.8.11)$$

$$\Rightarrow \Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij} \quad (3.8.12)$$

### 3.9 Korrespondenzprinzip und Ehrenfest'sches Theorem

- Quanteneffekte sind eine Konsequenz der Existenz des Wirkungsquantums  $\hbar$
- Ist die Wirkung eines Prozesses  $\gg \hbar$  (oder umgekehrt im Grenzfall  $\hbar \rightarrow 0$ ), sollte die Newton'sche Mechanik als Grenzfall hervorgehen. Die Quantenmechanik beansprucht also, die fundamentale Theorie zu sein.

Fragestellung: Wie können wir den klassischen Observablen ihre korrespondierenden (hermiteschen) quantenmechanischen Operatoren zuordnen?

### Korrespondenzprinzip

Ausgehend von  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  haben wir in Kapitel 1 bereits eine Korrespondenzregel verwendet:

- Klassisch:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (3.9.1)$$

- Quantenmechanisch:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(x) \right] |\psi, t\rangle \quad (3.9.2)$$

Die zugrundeliegende Regel lautet also:

- Ersetze die klassische Gleichung durch die Gleichung mit Differentialoperatoren, welche auf die Wellenfunktion wirken.
- Ersetze die klassische Funktion<sup>5</sup>  $A(q_i, p_i, t)$  durch den Operator  $A\left(q_i, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}, t\right)$ .
- Ersetze  $E$  durch  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ .

Daneben gibt es eine allgemeinere **Korrespondenzregel mit Poissonklammern**.

Bewegungsgleichung in generalisierten Koordinaten:

$$\frac{d}{dt} A(q_i, p_i, t) = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (3.9.3)$$

mit der Poisson-Klammer:

$$\{f, g\} = \sum_i \left[ \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right] \quad (3.9.4)$$

Fundamentale Poisson-Klammern sind:

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0 \quad (3.9.5)$$

Aus der Bewegungsgleichung folgt:

$$\dot{q}_j = \{q_j, H\} \quad \text{und} \quad \dot{p}_j = \{p_j, H\} \quad (3.9.6)$$

Es sollen nun  $A, B, C$  auf der einen Seite klassische Funktionen der generalisierten Koordinaten und Impulse sein, auf der anderen Seite quantenmechanische Operatoren. Es gilt die folgende Zuordnungsregel:

$$\begin{array}{ll} \text{klassisch} & \text{quantenmechanisch} \\ \{A, B\} = C & \{A, B\}_{QM} = C \end{array} \quad (3.9.7)$$

Die Vorschrift  $\{A, B\}_{QM}$  kann nicht gleich der klassischen Poissonklammer sein. Stattdessen ergibt sich die Korrespondenz mit  $\{A, B\}_{QM} = -\frac{i}{\hbar} [A, B]$ , also

$$\{A, B\} = C \quad \longleftrightarrow \quad [A, B] = i\hbar C \quad (3.9.8)$$

<sup>5</sup> $q_i$  : generalisierte Ortskoordinate,  $p_i$  : kanonisch konjugierter Impuls

Überprüfe die Regel anhand der fundamentalen Poisson-Klammer:

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad \longleftrightarrow \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (3.9.9)$$

**Bemerkung:** In der Tat könnte man von der klassischen Lagrangefunktion ausgehen und aufgrund der Poisson-Klammer den Kommutator fordern. Mit der bekannten Form  $\vec{x}$  für den Ortsoperator führt dies automatisch zu  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ . Dieses Verfahren nennt man **kanonische Quantisierung**. In verallgemeinerter Form ist es in der Quantenfeldtheorie von grundlegender Bedeutung.

Zur genaueren Charakterisierung der aus der Korrespondenz folgenden Bewegungsgleichungen dient das

**Ehrenfest'sche Theorem:**

Benutze dazu die Schrödingergleichung und deren hermitesche Konjugation:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi, t| = H \langle \psi, t| \quad (3.9.10)$$

Mit  $\langle A \rangle = \langle \psi, t | A | \psi, t \rangle$  folgt

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi, t | \right) A | \psi, t \rangle + \langle \psi, t | \left( \frac{\partial}{\partial t} A \right) | \psi, t \rangle + \langle \psi, t | A \frac{\partial}{\partial t} | \psi, t \rangle \quad (3.9.11)$$

und wir erhalten

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle \quad (3.9.12)$$

**Ehrenfest'sches Theorem**  
(vgl. obige klassische Gleichung für  $A$ )

**Beispiel:** Anwendung auf  $\vec{x}$  und  $\vec{p}$

Benutze aus 1.2.7 die Kommutatoren

$$[H, x_i] = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 x_i + x_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 = -\frac{\hbar^2}{m} \vec{\nabla}_i = -i \frac{\hbar}{m} p_i \quad (3.9.13)$$

$$[H, p_i] = V(\vec{x}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i - \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i V(\vec{x}) = i\hbar \frac{\partial V(\vec{x})}{\partial x_i} \quad (3.9.14)$$

Damit folgt:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle \quad \text{und} \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{x}) \rangle \quad (3.9.15)$$

Die Kombination dieser zwei Gleichungen liefert:

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{x} \rangle = \underbrace{-\langle \vec{\nabla} V(\vec{x}) \rangle}_{\text{Kraft}} \quad (3.9.16)$$

Die klassischen Gleichungen gelten also für die Mittelwerte. Allerdings:  $\langle \vec{x} \rangle$  und  $\langle \vec{p} \rangle$  folgen nicht den klassischen Trajektorien, da i.A.  $-\vec{\nabla} V(\vec{x}) \neq -\langle \vec{\nabla} V(\vec{x}) \rangle$ .

Die klassische Näherung ist umso besser gültig, je genauer das Wellenpaket lokalisiert ist – vergleiche dazu die Abschätzungen in Abschnitt 1.2.5.

## 4 Der harmonische Oszillator

Betrachte

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (4.0.17)$$

Zum Vergleich mit der Quantenmechanik notieren wir die klassische Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} = -\frac{\partial}{\partial x}V(x) = -m\omega^2x \quad (4.0.18)$$

$$\Rightarrow x(t) = A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) \quad (4.0.19)$$

Die Hamiltonfunktion ist gegeben durch

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (4.0.20)$$

Für die Gesamtenergie gilt damit

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2 = \frac{m\omega^2}{2} [(-A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t))^2 + (A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t))^2] \\ &= \frac{m\omega^2}{2}(A^2 + B^2) \end{aligned} \quad (4.0.21)$$

Der harmonische Oszillator beschreibt in realen Systemen z.B.

- Schwingungszustände von Molekülen
- Optische Phononen
- Die elementaren freien Anregungen in der relativistischen Quantenmechanik ( $\rightarrow$  Quantenfeldtheorie) als Ausgangspunkt für störungstheoretische Rechnungen in wechselwirkenden Systemen.

Der Quantenmechanische Hamiltonoperator lautet

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (4.0.22)$$

Womit für die Schrödingergleichung  $H\psi = E\psi$  folgt

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (4.0.23)$$

Wir bestimmen die Lösungen zunächst „analytisch“ nach den Rezepten aus Abschnitt 2.3. Basierend auf dem Kapitel zum Formalismus der Quantenmechanik präsentieren wir dazu als erstes Beispiel die abstraktere und elegantere „algebraische“ Methode.

### 4.1 Analytische Methode

Definiere die dimensionslosen Variablen:

$$\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x = \frac{x}{x_0} \quad (4.1.1)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dy^2}\psi(y) + (\varepsilon - y^2)\psi(y) = 0 \quad (4.1.2)$$

Wir betrachten das asymptotischen Verhalten für  $|y| \rightarrow \infty$ :

$$\psi(y) \sim e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (4.1.3)$$

Diese Näherung löst die Gleichung bis auf relative Korrekturen  $\frac{1}{y^2}$ . Benutze als Ansatz:

$$\psi(y) = h(y)e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (4.1.4)$$

$$\frac{d\psi}{dy} = \left( \frac{dh}{dy} - yh \right) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \frac{d^2\psi}{dy^2} = \left( \frac{d^2h}{dy^2} - 2y \frac{dh}{dy} + y^2h - h \right) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (4.1.5)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2h}{dy^2} - 2y \frac{dh}{dy} + (\varepsilon - 1)h = 0 \quad (4.1.6)$$

Wir machen für  $h$  den Potenzreihenansatz

$$h(y) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m y^m \quad (4.1.7)$$

Das Einsetzen in die Differentialgleichung für  $h$  liefert

$$\sum_{m=2}^{\infty} a_m m(m-1)y^{m-2} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} a_m m y^m + \sum_{m=0}^{\infty} (\varepsilon - 1)a_m y^m = 0 \quad (4.1.8)$$

$$\Rightarrow \sum_{m=0}^{\infty} a_{m+2}(m+1)(m+2)y^m - \sum_{m=0}^{\infty} (2m - \varepsilon + 1)a_m y^m = 0 \quad (4.1.9)$$

Da dies für beliebiges  $y$  gelten soll, ergibt der Koeffizientenvergleich:

$$(m+1)(m+2)a_{m+2} = (2m - \varepsilon + 1)a_m \quad (4.1.10)$$

Für gegebenes  $a_0$  erhalte  $a_2, a_4, a_6, \dots$  (gerade Parität)

Für gegebenes  $a_1$  erhalte  $a_3, a_5, a_7, \dots$  (ungerade Parität)

Aus der Normierbarkeit der Wellenfunktion  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$  folgt, dass die Potenzreihe für ein endliches  $m = n$  abbrechen muss. Andernfalls gilt für große  $m$ :

$$\begin{aligned} \frac{a_{m+2}}{a_m} &\approx \frac{2}{m} \rightarrow h(y) \approx \dots + a_m y^m + a_{m+2} y^{m+2} + a_{m+4} y^{m+4} + \dots \\ &\approx \dots + a_m \left( y^m + \frac{2}{m} y^{m+2} + \frac{4}{m(m+2)} y^{m+4} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.1.11)$$

Vergleiche mit:

$$\begin{aligned} e^{y^2} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(y^2)^\nu}{\nu!} = 1 + \dots + \frac{y^{2(\nu-1)}}{(\nu-1)!} + \frac{y^{2\nu}}{\nu!} + \frac{y^{2(\nu+1)}}{\nu!(\nu+1)} + \dots \\ &= 1 + \dots + \underset{\nu=\frac{m}{2}}{\uparrow} \frac{1}{(\nu-1)!} \frac{1}{y^2} \left( y^m + \frac{2}{m} y^{m+2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

Würde die Reihe nicht abbrechen, so hätte  $h(y)$  also die folgende Form und  $\psi$  wäre nicht normierbar

$$h(y) \underset{|y| \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{y^2} e^{y^2} \quad \Rightarrow \quad \psi(y) \sim \frac{1}{y^2} e^{y^2} e^{-\frac{y^2}{2}} \rightarrow \infty \quad (4.1.13)$$

Wir haben hier ein gerades  $m$  angenommen, aber ein entsprechendes Argument kann auch für den ungeraden Fall gegeben werden.

Damit die Reihe abbricht, muss es also ein ganzzahliges  $n > 0$  geben, so dass gilt:

$$2n - \varepsilon + 1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon = 2n + 1 \quad (4.1.14)$$

$$E \equiv E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1.15)$$

**Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators**

Konstruiere  $h(y)$  mit Hilfe der Rekursionsrelation und bezeichne die Polynome entsprechend des höchsten Koeffizienten  $a_n$  mit  $H_n(y)$  (**Hermite-Polynome**).

$$(m+1)(m+2)a_{m+2} = (2m - \underbrace{\varepsilon + 1}_{-2n})a_m \quad (4.1.16)$$

z.B.

$$\begin{aligned} n = 0 & \longrightarrow H_0(y) = 1 \\ n = 1 & \longrightarrow H_1(y) = 2y \\ n = 2 & \longrightarrow a_0 = -2 \Rightarrow a_2 = \frac{0-2 \cdot 2}{1 \cdot 2} a_0 = 4 \Rightarrow H_2(y) = 4y^2 - 2 \\ n = 3 & \rightarrow a_1 = -12 \Rightarrow a_3 = \frac{2 \cdot 1 - 2 \cdot 3}{2 \cdot 3} a_1 = 8 \Rightarrow H_3(y) = 8y^3 - 12y \\ & H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12 \\ & H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y \\ & \dots \end{aligned}$$

Offenbar sind die Hermite-Polynome eine Lösung der Gleichung (4.1.6):

$$\frac{d^2 H_n(y)}{dy^2} - 2y \frac{dH_n(y)}{dy} + 2n H_n(y) = 0 \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1.17)$$

Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_m(y) dy = \sqrt{\pi} \cdot 2^n n! \delta_{nm} \quad (4.1.18)$$

Da  $e^{-y} H_n(y)$  eine Eigenfunktion von  $H$  (hermitesch) ist, hat dies die erwartete Form einer Orthogonalitätsrelation. Den expliziten Nachweis führen wir mit der algebraischen Methode.

Die normierte Wellenfunktion zum Eigenwert  $E_n$  ergibt sich damit zu

$$\psi_n(x) = \frac{e^{-\frac{y^2}{2}}}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} x_0} H_n(y) \quad \text{wobei} \quad y = \frac{x}{x_0} \quad \text{mit} \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (4.1.19)$$

Zur graphischen Darstellung schreiben wir noch:

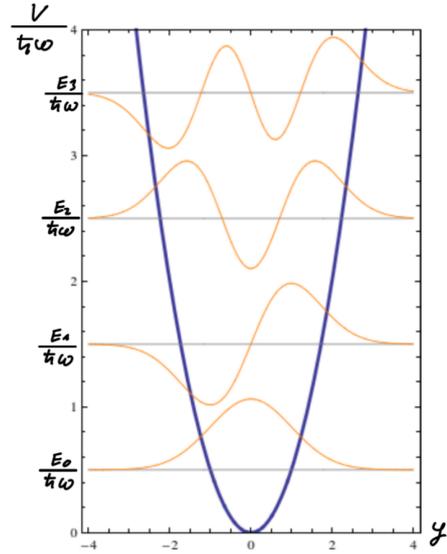
$$V = \frac{m\omega^2}{2} x^2 = \frac{\hbar\omega}{2} y^2 \quad (4.1.20)$$

**Bemerkungen:**

- Im klassischen Fall ist  $E = 0$  möglich ( $A = B = 0$ ) und die Energie kann kontinuierliche Werte annehmen.

- Hier jedoch gilt  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ , mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ , d.h.  $E \geq \frac{\hbar\omega}{2}$  und diskret.
- Die Wellenfunktion ist nicht verschwindend (und konkav zur  $y$ -Achse) im klassisch verbotenen Bereich  $E_n < \frac{V}{\hbar\omega}$ .

Weitere Eigenschaften der Lösungen lassen sich einfacher mit der algebraischen Methode herleiten.



## 4.2 Algebraische Methode

Definiere

$$a = \frac{\omega m x + ip}{\sqrt{2\omega m \hbar}} \quad \begin{array}{c} \text{hermitesche} \\ \text{Konjugation} \end{array} \quad a^\dagger = \frac{\omega m x - ip}{\sqrt{2\omega m \hbar}} \quad (4.2.1)$$

$$\Leftrightarrow x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}}(a + a^\dagger) \quad p = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega m}{2}}(a - a^\dagger) \quad (4.2.2)$$

$$[a, a^\dagger] = \frac{i}{\hbar}[p, x] = 1 \quad [a, a] = [a^\dagger, a^\dagger] = 0 \quad (4.2.3)$$

Mit  $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$  folgt für die Operatoren  $a$  und  $a^\dagger$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{d}{dx} \right) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) \quad (4.2.4)$$

Einsetzen in den Hamiltonoperator:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 = \frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a + a a^\dagger) = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2}[a, a^\dagger] \right) \quad (4.2.5)$$

$$H = \hbar\omega \left( a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (4.2.6)$$

**Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators, ausgedrückt durch Leiteroperatoren**

Gesucht sind die Eigenwerte des Besetzungszahloperators  $\hat{n} = a^\dagger a$ , mit der Eigenwertgleichung<sup>6</sup>  $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$

**Grundzustand:**

Mit

$$n\langle n|n\rangle = \langle n|\hat{n}|n\rangle = \langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle an|an\rangle \geq 0 \Rightarrow n \geq 0 \quad (4.2.7)$$

Insbesondere für  $n = 0$ :

$$\langle an|an\rangle = 0 \Rightarrow a|n\rangle = 0 \quad (4.2.8)$$

Man beachte in dieser Notation, dass der Nullvektor gemeint ist. Dieser ist verschieden von  $|n = 0\rangle$ !

<sup>6</sup> $n$ : Eigenwert,  $|n\rangle$ : Eigenzustand

Die Ortswellenfunktion lässt sich darstellen durch

$$\psi_n(\vec{x}) = \langle \vec{x} | n \rangle \quad (4.2.9)$$

$$\Rightarrow a|0\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left( \frac{d}{dx} + \frac{x}{x_0^2} \right) \psi_0(\vec{x}) = 0 \quad (4.2.10)$$

Die normierte Lösung der Grundzustandswellenfunktion ergibt sich damit zu

$$\psi_0(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}x_0}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2} \quad (4.2.11)$$

### Angeregte Zustände:

Benutze:

$$[AB, C] = ABC - CAB = A[B, C] + ACB + [A, C]B - ACB = A[B, C] + [A, C]B \quad (4.2.12)$$

$$[a^\dagger a, a^\dagger] = a^\dagger[a, a^\dagger] + [a^\dagger, a^\dagger]a = a^\dagger \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{n}, a^\dagger] = a^\dagger \quad (4.2.13)$$

$$[a^\dagger a, a] = a^\dagger[a, a] + [a^\dagger, a]a = -a \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{n}, a] = -a \quad (4.2.14)$$

$$\Rightarrow \hat{n}a^\dagger|n\rangle = \left( a^\dagger\hat{n} + [\hat{n}, a^\dagger] \right) |n\rangle = (n+1)a^\dagger|n\rangle \quad (4.2.15)$$

$a^\dagger|n\rangle$  ist also die Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n+1$ .

Normierung:

$$\langle a^\dagger n | a^\dagger n \rangle = \langle n | a a^\dagger | n \rangle = \langle n | a^\dagger a + [a, a^\dagger] | n \rangle = (n+1)\langle n | n \rangle = n+1 \quad (4.2.16)$$

$$\Rightarrow |n+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n+1}} a^\dagger |n\rangle \quad (4.2.17)$$

Durch Iteration erhalten wir:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (4.2.18)$$

Wir betrachten nun

$$\hat{n}a|n\rangle = (a\hat{n} + [\hat{n}, a])|n\rangle = a(n-1)|n\rangle \quad (4.2.19)$$

$a|n\rangle$  ist also die Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n-1$ .

Normierung:

$$\langle an | an \rangle = \langle n | a^\dagger a | n \rangle = n \langle n | n \rangle = n \quad (4.2.20)$$

$$\Rightarrow |n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a |n\rangle \quad (4.2.21)$$

**Behauptung:** Mit  $n = 0, 1, 2, \dots$  sind alle Eigenfunktionen gefunden.

**Beweis** durch Widerspruch:

Angenommen, es gäbe Eigenwerte  $\nu = n + \alpha$  mit  $n = 0, 1, 2, \dots$  und  $0 < \alpha < 1$ :

$$\begin{aligned} \hat{n}|\nu\rangle &= (n + \alpha)|\nu\rangle \\ \Rightarrow \hat{n}a^n|\nu\rangle &= \alpha a^n|\nu\rangle \\ \hat{n}a^{n+1}|\nu\rangle &= \alpha(\alpha - 1)a^{n+1}|\nu\rangle \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

Dies steht im Widerspruch zur Positivität der Eigenwerte.

Die Operatoren  $a^\dagger, a$  werden auch Erzeugungs-/Vernichtungsoperatoren oder Leiteroperatoren genannt.

Energieeigenfunktionen:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n! \sqrt{\pi} x_0}} (a^\dagger)^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \quad y = \frac{x}{x_0} \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right) \quad (4.2.23)$$

Der Vergleich mit obigem Resultat

$$\psi_n(x) = \frac{e^{-\frac{y^2}{2}}}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} H_n(y) \quad (4.2.24)$$

liefert für die Hermite-Polynome

$$\begin{aligned} H_n(y) &= e^{\frac{y^2}{2}} (\sqrt{2}a^\dagger)^n e^{-\frac{y^2}{2}} = e^{\frac{y^2}{2}} \left( y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{-\frac{y^2}{2}} \\ &= e^{y^2} e^{-\frac{y^2}{2}} \underbrace{\left( y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{\frac{y^2}{2}} e^{-y^2}}_{=(-1)^n \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}} = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \end{aligned} \quad (4.2.25)$$

Aufgrund der Normierung der Wellenfunktion ist:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) \psi_m(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2^n 2^m n! m! \pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_m(y) dy = \delta_{nm} \quad (4.2.26)$$

Damit folgt unmittelbar obige Orthogonalitätsrelation für die Hermite-Polynome.

### 4.3 Diskussion

**Schwankungsquadrate:**

$$\langle x \rangle = \langle n|x|n \rangle = x_0 \langle n| \frac{1}{\sqrt{2}} (a + a^\dagger) |n \rangle = 0 \quad (4.3.1)$$

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle = \langle n|x^2|n \rangle = \frac{x_0^2}{2} \langle n|a^2 + a^{\dagger 2} + \underbrace{aa^\dagger}_{=n+[a,a^\dagger]=n+1} + a^\dagger a |n \rangle = x_0^2 \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.2)$$

$$\langle p \rangle = 0 \quad (4.3.3)$$

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} \langle n|aa^\dagger + a^\dagger a |n \rangle = \frac{\hbar^2}{x_0^2} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.4)$$

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p = \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.3.5)$$

Die Heisenberg'sche Unschärferelation ist genau im Grundzustand  $n = 0$  saturiert.

**Vergleich mit klassischem Oszillator:**

$$\left. \begin{aligned} x &= A \cos(\omega t) \\ E &= \frac{m\omega^2}{2} A^2 \end{aligned} \right\} \text{wie oben mit } B = 0 \quad (4.3.6)$$

Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch Mittelung über eine Periodendauer  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ :

$$P(x)|dx| = 2 \frac{|dt|}{T} \quad (4.3.7)$$

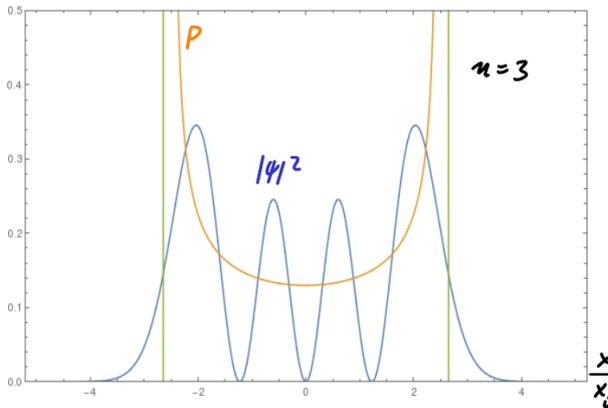
$$dx = -A\omega \sin(\omega t) dt = -A\omega \sqrt{1 - \cos^2(\omega t)} dt = -A\omega \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}} dt \quad (4.3.8)$$

$$P(x) = \frac{1}{\pi A \sqrt{1 - \frac{x^2}{A^2}}} = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2E}} \frac{1}{\pi \sqrt{1 - \frac{m\omega^2 x^2}{2E}}} = \frac{1}{x_0 \sqrt{2 \frac{E}{\hbar\omega}}} \frac{1}{\pi \sqrt{1 - \frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2 \frac{E}{\hbar\omega}}}} \quad (4.3.9)$$

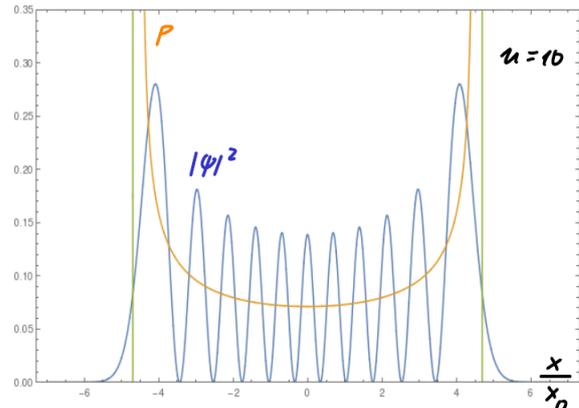
$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{vgl.} \quad V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{x^2}{x_0^2} \quad (4.3.10)$$

Klassisch verbotener Bereich für  $\frac{x}{x_0} > \sqrt{2n+1}$ .

$x_0, P, x_0 |\psi|^2$



$x_0, P, x_0 |\psi|^2$



#### 4.4 Kohärente Zustände

Inwiefern können wir den klassischen Grenzfall, d.h. die wohlbekannte Oszillationsbewegung erhalten (Korrespondenzprinzip)? Stationäre Zustände sind ungeeignet, da  $\langle x \rangle = 0 = \text{const.}$  ist. Für Eigenzustände des Vernichtungsoperators ist jedoch  $\langle x \rangle \neq 0$ .

$$a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad \text{mit } \alpha \in \mathbb{C} \quad (4.4.1)$$

Die  $|n\rangle$  bilden ein vollständiges Orthonormalsystem. Man entwickle in diesen:

$$|n\rangle = \frac{a^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (4.4.2)$$

$$\langle n|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle 0|a^n|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle 0|\alpha\rangle \quad (4.4.3)$$

$$|\alpha\rangle = \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \mathcal{N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha a^{\dagger})^n}{n!} |0\rangle = \mathcal{N} e^{\alpha a^{\dagger}} |0\rangle \quad (\text{kein Energieeigenzustand!}) \quad (4.4.4)$$

Normierung:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \mathcal{N}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = \mathcal{N}^2 e^{|\alpha|^2} \Rightarrow \mathcal{N} = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \quad (4.4.5)$$

Zeitliche Entwicklung (vgl. Kapitel 3.6):

$$\begin{aligned} |\alpha, t\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\frac{\omega t}{2}} |n\rangle \\ &= e^{-i\frac{\omega t}{2}} |\alpha(t)\rangle \quad \text{mit} \quad \alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t} = |\alpha| e^{-i\omega t + i\delta} \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

Dies ist ein „kohärenter Zustand“.

**Ortsmittelwert:**

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \langle \alpha, t | x | \alpha, t \rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \langle \alpha, t | a + a^\dagger | \alpha, t \rangle \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha(t) + \alpha^*(t)) \langle \alpha, t | \alpha, t \rangle = \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta) \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

Dies beschreibt eine Schwingung.

**Ortswellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeit:**

Wir benutzen eine Folgerung aus der Baker-Campbell-Hausdorff Formel:

$$[[A, B], A] = [[A, B], B] = 0 \Rightarrow e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A, B]} \quad (4.4.8)$$

Wende dies an auf  $a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - \frac{i}{\hbar} x_0 p \right)$ :

$$e^{\alpha(t) a^\dagger} = e^{\frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} \frac{x}{x_0} - \frac{i}{\hbar} \frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} x_0 p} = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} x_0 p} e^{\frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} \frac{x}{x_0}} e^{\frac{\alpha^2(t)}{4}} \quad (4.4.9)$$

$p$  erzeugt eine Translation:

$$e^{\frac{i}{\hbar} \Delta x p} f(x) = e^{\Delta x \frac{d}{dx}} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta x^n \frac{f^{(n)}(x)}{n!} = f(x + \Delta x) \quad (4.4.10)$$

$$\Rightarrow \psi_\alpha(x, t) = e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{-\frac{|\alpha(t)|^2}{2}} e^{\alpha(t) a^\dagger} \psi_0(x) \quad (4.4.11)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{-\frac{|\alpha(t)|^2}{2}} e^{\frac{\alpha^2(t)}{4}} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} x_0 p} e^{\frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} \frac{x}{x_0}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2}} \quad (4.4.12)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{-\frac{|\alpha(t)|^2}{2}} e^{-\frac{1}{4} \alpha^2(t)} e^{\frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} \frac{x}{x_0}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\left(x - \frac{\alpha(t)}{\sqrt{2}} x_0\right)^2}{x_0^2}} \quad (4.4.13)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-i\frac{\omega t}{2}} e^{\frac{\alpha^2(t) - |\alpha(t)|^2}{2}} e^{-\frac{1}{2x_0^2} (x - \sqrt{2}\alpha(t)x_0)^2 + 2\text{Im}[a^2]} \quad (4.4.14)$$

$\underbrace{\quad}_{|\dots|^2 \rightarrow -2\text{Im}[a^2]}$   
 $a^2 + a^{*2} = 2\text{Re}[a^2] - 2\text{Im}[a^2]$

$$|\psi_\alpha(x, t)|^2 = \frac{1}{x_0 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{x_0^2} (x - x_0 \sqrt{2} \text{Re}[\alpha(t)])^2} = \frac{1}{x_0 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{x_0^2} (x - \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta))^2} \quad (4.4.15)$$

Die Wellenfunktion hat die Gestalt eines Gauß'schen Wellenpakets mit dem Mittelwert  $\sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta)$ . Das Korrespondenzprinzip bewährt sich also auch in diesem Fall.

## 5 Drehimpuls

### 5.1 Gemeinsame Eigenzustände von kommutierenden Operatoren

Wir erwarten, dass sich im rotationssymmetrischen Potential Drehimpulseigenzustände finden lassen. Zur genaueren Begründung verschaffen wir uns zunächst einige allgemeine Aussagen über kommutierende hermitesche Operatoren, die wir dann auf  $H$  und den Drehimpuls  $\vec{L}$  anwenden (sofern diese kommutieren).

Wir nehmen zunächst an:  $A, B$  seien hermitesch.

**Satz 1:**  $[A, B] = 0 \Rightarrow A$  und  $B$  haben ein gemeinsames System an Eigenzuständen.

**Beweis:**

(i) Sei  $|\psi\rangle$  ein nicht entarteter Eigenzustand von  $A$ :

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle \quad AB|\psi\rangle = BA|\psi\rangle \Leftrightarrow A(B|\psi\rangle) = a(B|\psi\rangle) \quad (5.1.1)$$

Da  $|\psi\rangle$  der einzige Eigenzustand von  $A$  zum Eigenwert  $a$  ist, folgt  $B|\psi\rangle$  ist proportional zu  $|\psi\rangle$ . Der Proportionalitätsfaktor  $b$  ist der Eigenwert zu  $B$ :

$$B|\psi\rangle = b|\psi\rangle \quad (5.1.2)$$

(ii) Der Eigenwert  $a$  sei  $m$ -fach entartet:

$$A|\psi_j\rangle = a|\psi_j\rangle \quad \text{für } j = 1, \dots, m \quad \text{wobei } \langle \psi_i | \psi_k \rangle = \delta_{ik} \quad (\text{siehe Kapitel 3.4}) \quad (5.1.3)$$

$$AB|\psi_j\rangle = BA|\psi_j\rangle \Leftrightarrow A(B|\psi_j\rangle) = a(B|\psi_j\rangle) \quad (5.1.4)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass  $B|\psi_j\rangle$  Eigenzustand von  $A$  zum Eigenwert  $a$  ist, d.h. eine Linearkombination der  $|\psi_k\rangle$ , wobei  $k = 1, \dots, m$  ist:

$$B|\psi_j\rangle = \sum_k C_{jk} |\psi_k\rangle \quad \text{mit} \quad C_{jk} = \langle \psi_k | B|\psi_j\rangle = C_{kj}^* \quad (5.1.5)$$

Das letzte Gleichheitszeichen ist dabei eine Konsequenz der Hermitizität von  $B$ , aus welcher folgt, dass die Matrix  $C$  selbst hermitesch ist. Es gibt also eine unitäre Transformation  $U$ , so dass  $U^\dagger C U = C_D$ , wobei  $C_D$  diagonal ist.

$$\Rightarrow CU = UC_D \quad \text{da } UU^\dagger = \mathbb{1} \quad (5.1.6)$$

Der  $k$ -te Spaltenvektor von  $U$  ist also Eigenvektor von  $C$  zum Eigenwert  $C_{Dkk}$ .

$$\sum_j U_{rj}^\dagger C_{jk} = \sum_j [C_{kj} U_{jr}]^* = [C_{Drr} U_{kr}]^* = C_{Drr} U_{kr}^* \quad (5.1.7)$$

$$\Rightarrow \sum_j U_{jr}^* B|\psi_j\rangle = \sum_{k,j} U_{jr}^* C_{jk} |\psi_k\rangle = \sum_k C_{Drr} U_{kr}^* |\psi_k\rangle \quad (5.1.8)$$

$\sum_j U_{jr}^* |\psi_j\rangle$  sind damit Eigenfunktionen von  $A$  (Eigenwert  $a$ ) und  $B$  (Eigenwert  $C_{Drr}$ ).

**Satz 2:** Ist  $|n\rangle$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) ein vollständiger Satz von Zuständen zu  $A$  und  $B$  mit Eigenwerten  $a_n$  bzw.  $b_n$ . Dann kommutieren  $A$  und  $B$ .

**Beweis:**

$$[A, B]|n\rangle = (AB - BA)|n\rangle = (a_n b_n - b_n a_n)|n\rangle = 0$$

$$\text{Für } |\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \text{ beliebig } \Rightarrow [A, B]|\psi\rangle = 0 \Rightarrow [A, B] = 0 \quad (5.1.9)$$

**Definition 1:** Ein vollständiges System von Eigenfunktionen von  $A$  heißt **Basis** von  $A$ .

**Definition 2:** Die Menge der hermiteschen Operatoren  $A, B, \dots, M$  heißt **vollständiger Satz** von Operatoren, wenn diese untereinander kommutieren und das gemeinsame System von Eigenzuständen nicht mehr entartet ist. Die Eigenzustände  $|a, b, \dots, m\rangle$  sind somit eindeutig durch die zugehörigen Eigenwerte  $a, b, \dots, m$  charakterisiert.

**Satz 3:** Ist  $O = o(A, B, \dots)$  eine Funktion der Operatoren  $A, B, \dots$  eines vollständigen Satzes, dann ist die Basis dieses vollständigen Satzes auch die Basis von  $O$ .

**Beweis:**

$$O|a, b, \dots\rangle = o(A, B, \dots)|a, b, \dots\rangle = o(a, b, \dots)|a, b, \dots\rangle \quad (5.1.10)$$

**Satz 4:** Kommutiert ein Operator  $O$  mit einem vollständigen Satz von Operatoren, dann ist  $O$  Funktion dieser Operatoren.

**Beweis:** Wir schreiben wieder

$$O|a, b, \dots\rangle = o(a, b, \dots)|a, b, \dots\rangle \quad \Rightarrow \quad O = o(A, B, \dots) \quad (5.1.11)$$

Praktisch bedeutet dies, dass sofern  $A, B, \dots$  untereinander kommutieren, die entsprechenden Observablen simultan messbar sind. Mathematisch ist dies die Konsequenz der Tatsache, dass sich Operatoren simultan diagonalisieren lassen.

## 5.2 Definition des Drehimpuls

Klassisch:  $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$   $\xrightarrow[\text{prinzip}]{\text{Korrespondenz-}}$  Quantenmechanisch:  $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{x} \times \vec{\nabla}$  (5.2.1)

$\vec{L}$  ist hermitesch, wegen

$$\vec{L}^\dagger = (\vec{x} \times \vec{p})^\dagger = -\vec{p} \times \vec{x} = \vec{x} \times \vec{p} = \vec{L} \quad (5.2.2)$$

$\uparrow$   
 $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$

Es ist oft vorteilhaft,  $L$  in folgender Weise auszudrücken:

$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \quad (5.2.3)$$

Dabei benutzen wir die Einstein'sche Summenkonvention: über doppelte Indizes wird summiert. Das Levi-Civita-Symbol ist der vollständig antisymmetrische invariante Tensor in drei Dimensionen:

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{für } (ijk) \text{ gerade Permutationen von } (123) \\ -1 & \text{für } (ijk) \text{ ungerade Permutationen von } (123) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.2.4)$$

Kreuzprodukt:

$$(\vec{a} \times \vec{b})_i = \varepsilon_{ijk} a_j b_k \quad (5.2.5)$$

Nützlich sind oft die Summen

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km} \quad \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijn} = 2\delta_{kn} \quad \varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ijk} = 6 \quad (5.2.6)$$

welche sukzessive durch Ersetzung der Indizes und Anwendung der Summenkonvention folgen. Es gelten die grundlegenden Vertauschungsrelationen:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \quad [L_i, x_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}x_k \quad [L_i, p_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}p_k \quad (5.2.7)$$

Nachrechnen:

$$\begin{aligned}
[L_i, x_j] &= [\varepsilon_{ikl}x_k p_l, x_j] = \frac{\hbar}{i} \varepsilon_{ikj} x_k = i\hbar \varepsilon_{ijk} x_k \\
[L_i, p_j] &= [\varepsilon_{ikl}x_k p_l, p_j] = i\hbar \varepsilon_{ijl} p_l = i\hbar \varepsilon_{ijk} p_k \\
[L_i, L_j] &= \varepsilon_{ikl}x_k p_l \varepsilon_{jmn}x_m p_n - \varepsilon_{jmn}x_m p_n \varepsilon_{ikl}x_k p_l = i\hbar \varepsilon_{jmk} \varepsilon_{ikl} x_m p_l - i\hbar \varepsilon_{jln} \varepsilon_{ikl} x_k p_n \\
&= i\hbar (\delta_{jl} \delta_{mi} - \delta_{ji} \delta_{ml}) x_m p_l - i\hbar (\delta_{ni} \delta_{jk} - \delta_{nk} \delta_{ji}) x_k p_n \\
&= i\hbar (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) x_m p_n = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \\
x_m p_n x_k p_l &= x_m x_k p_n p_l - i\hbar \delta_{nk} x_m p_l = x_k p_l x_m p_n - i\hbar \delta_{nk} x_m p_l + i\hbar \delta_{ml} x_k p_n \\
\varepsilon_{ijk} L_k &= \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kmn} x_m p_n = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{mnk} x_m p_n = (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) x_m p_n
\end{aligned}$$

Die hier offensichtliche allgemeine Struktur werden wir noch begründen. Wir erinnern an:

$$\begin{aligned}
[AB, C] &= A[B, C] + [A, C]B \quad \Rightarrow [A^2, C] = A[A, C] + [A, C]A \\
&\Rightarrow [C, A^2] = -A[A, C] - [A, C]A = A[C, A] + [C, A]A \quad (5.2.8)
\end{aligned}$$

Somit folgt für die obigen Kommutatoren:

$$[L_i, \vec{v}^2] = [L_i, v_j v_j] = v_j [L_i, v_j] + [L_i, v_j] v_j = 2i\hbar \varepsilon_{ijk} v_k v_j = 0 \quad (5.2.9)$$

Insbesondere:

$$[\vec{L}, \vec{L}^2] = 0 \quad (5.2.10)$$

Falls  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})$ , kommutiert also  $\vec{L}$  mit  $H$ . Allerdings kommutieren die  $L_{1,2,3}$  nicht untereinander. Wir werden sehen, dass für dreidimensionale, sphärische symmetrische Probleme  $\{H, L_z \equiv L_3, \vec{L}^2\}$  ein vollständiger Satz von Operatoren ist. Die Wahl der  $z$ -Komponente ist dabei Konvention und wir sprechen von den Eigenwerten von  $L_z$  und  $\vec{L}^2$  bei gegebenem Energieeigenwert als „gute Quantenzahlen“ (d.h. solche, deren Erwartungswert eine verschwindende Fluktuation haben kann).

### 5.3 Algebraische Relationen und Spektrum

Wir können aus den Kommutatorrelationen bereits das Spektrum der Operatoren  $L_z$  und  $\vec{L}^2$  bestimmen ( $L_{1,2,3} \equiv L_{x,y,z}$ ).

Definiere dazu die Leiteroperatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad \Rightarrow \quad (L_{\pm})^{\dagger} = L_{\mp} \quad (5.3.1)$$

Es gelten dann die folgenden Kommutatorrelationen

$$[L_z, L_{\pm}] = \hbar L_{\pm} \quad [L_z, L_{\mp}] = -\hbar L_{\mp} \quad [L_{+}, L_{-}] = 2\hbar L_z \quad [\vec{L}^2, L_{\pm}] = 0 \quad (5.3.2)$$

Nachrechnen:

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x \pm iL_y] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm \hbar L_{\pm} \quad (5.3.3)$$

$$[L_{+}, L_{-}] = [L_x + iL_y, L_x - iL_y] = -i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x] = 2\hbar L_z \quad (5.3.4)$$

Weiterhin ist nützlich:

$$\vec{L}^2 = \frac{1}{2}(L_{+}L_{-} + L_{-}L_{+}) + L_z^2 \quad (5.3.5)$$

$$L_{\pm}L_{\mp} = L_x^2 + L_y^2 \mp i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 \pm \hbar L_z = \vec{L}^2 - L_z(L_z \mp \hbar) \quad (5.3.6)$$

$\vec{L}^2$  ist positiv definit, da

$$\langle \psi | \vec{L}^2 | \psi \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle L_i \psi | L_i \psi \rangle \quad (5.3.7)$$

Bezeichnung der Eigenwerte und -vektoren:

$$\vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad (5.3.8)$$

$$L_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad (5.3.9)$$

Betrachte nun  $L_{\pm} |l, m\rangle$  und bestimme die Eigenwerte:

$$L_z L_{\pm} |l, m\rangle = L_{\pm} L_z |l, m\rangle \pm \hbar L_{\pm} |l, m\rangle = \hbar(m \pm 1) L_{\pm} |l, m\rangle \quad (5.3.10)$$

$$\vec{L}^2 L_{\pm} |l, m\rangle = L_{\pm} \vec{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) L_{\pm} |l, m\rangle \quad (5.3.11)$$

$L_{\pm}$  erhöht/erniedrigt also den Eigenwert von  $L_z$ . Zur Bestimmung der Eigenfunktion benötigen wir noch die Normierung:

$$L_{\pm} L_{\mp} |l, m\rangle = [\hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m(m \mp 1)] |l, m\rangle = \hbar^2 (l \pm m)(l \mp m + 1) |l, m\rangle \quad (5.3.12)$$

$$\Rightarrow \langle l, m | L_{\pm} L_{\mp} |l, m\rangle = \hbar^2 (l \pm m)(l \mp m + 1) \quad (5.3.13)$$

$$|l, m \pm 1\rangle = \frac{L_{\pm} |l, m\rangle}{\hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}} \quad (5.3.14)$$

**Leiteroperatoren der Drehimpulseigenzustände**

Für positive Norm muss gelten:

$$l(l+1) - m(m \mp 1) \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad l(l+1) \geq m(m \mp 1) \quad (5.3.15)$$

$$\xrightarrow{m \geq 0} \quad l \geq m \quad \xrightarrow{m < 0} \quad l \geq -m \quad (5.3.16)$$

Insgesamt folgt damit

$$l \geq |m| \quad (5.3.17)$$

**erlaubte Werte für die Magnetquantenzahl  $m$**

Um zu vermeiden, dass  $L_{\pm} |l, m\rangle = \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} |l, m \pm 1\rangle$  Werte von  $|m \pm 1| > l$  erzeugt, muss die Reihe abbrechen.

$$m_{\min} \leq m \leq m_{\max} \quad \text{mit} \quad m_{\min} = -l \quad \text{und} \quad m_{\max} = l \quad (5.3.18)$$

Man muss durch Anwendung von  $L_+$  von  $m_{\min}$  zu  $m_{\max}$  kommen.

$$m_{\max} - m_{\min} = 2l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.3.19)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{oder} \quad l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

und in beiden Fällen:  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l.$

Für den Bahndrehimpuls, den wir im Folgenden besprechen, ist nur der ganzzahlige Fall realisiert. Allerdings kann der intrinsische Drehimpuls (Spin) von Teilchen nichtganzzahlig sein. In diesen Vorlesungen werden wir noch den Fall Spin -  $\frac{1}{2}$ , welcher im Elektron realisiert ist, behandeln.

Die  $2l + 1$  **Zustände zum Eigenwert**  $\hbar^2 l(l + 1)$  **von**  $\vec{L}^2$ , welche auch Eigenzustände von  $L_z$  sind, bilden einen invarianten Unterraum bezüglich  $\vec{L}$ , d.h. sie gehen unter Anwendung einer Operatorfunktion  $f(L_i)$  ineinander über.

Wir wollen noch folgende nützliche Relation beweisen:

$$|l, m\rangle = \sqrt{\frac{(l \pm m)!}{(2l)!(l \mp m)!}} \left(\frac{L_{\mp}}{\hbar}\right)^{l \mp m} |l, \pm l\rangle \quad (5.3.20)$$

**Beweis** durch vollständige Induktion mit  $m = \pm(l - x)$ ,  $x = 0, 1, \dots, 2l$

**Behauptung:**

$$\hbar^x \sqrt{\frac{(2l)!x!}{(2l-x)!}} |l, \pm l \mp x\rangle = L_{\mp}^x |l, \pm l\rangle \quad (5.3.21)$$

**Induktionsanfang** ( $x = 1$ ):

$$\hbar\sqrt{2l} |l, \pm l \mp 1\rangle = L_{\mp} |l, \pm l\rangle \quad (5.3.22)$$

ist erfüllt (vgl. obige Rekursionsformel).

**Induktionsschritt:** Mit

$$L_{\mp} |l, m\rangle = \hbar\sqrt{(l \pm m)(l \mp m + 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (5.3.23)$$

folgt

$$\begin{aligned} \hbar^x \sqrt{\frac{(2l)!x!}{(2l-x)!}} L_{\mp} |l, \pm l \mp x\rangle &= \hbar^{x+1} \sqrt{\frac{(2l)!x!}{(2l-x)!}} \sqrt{(2l-x)(x+1)} |l, \pm l \mp (x+1)\rangle \\ &= \hbar^{x+1} \sqrt{\frac{(2l)!(x+1)!}{(2l-(x+1))!}} |l, \pm l \mp (x+1)\rangle = L_{\mp}^{x+1} |l, \pm l\rangle \end{aligned} \quad (5.3.24)$$

Was zu beweisen war.

## 5.4 Bahndrehimpuls und Kugelflächenfunktionen

Die Diskussion im vorhergehenden Abschnitt ist gültig für allgemeine Operatoren, welche die grundlegenden Vertauschungsrelationen des Drehimpuls erfüllen. Während wir noch sehen werden, dass diese sich damit auch auf den Spin (intrinsischen Drehimpuls von Partikeln) anwenden lassen, werden wir zunächst die expliziten Eigenfunktionen des Bahndrehimpulsoperators  $\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$  konstruieren.

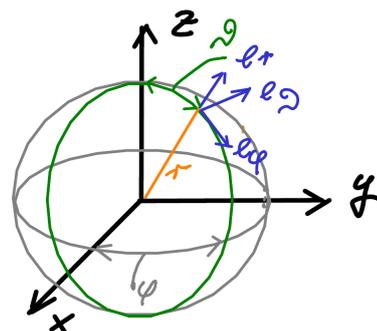
Wähle dazu die  $z$ -Achse als Polarachse und verwende die üblichen Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ y &= r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ z &= r \cos(\vartheta) \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

Zu lösen sind die Eigenwertgleichungen:

$$\frac{1}{\hbar^2} \vec{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.4.2)$$

$$\frac{1}{\hbar} L_z Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = m Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (5.4.3)$$



Wir transformieren zunächst in Kugelkoordinaten. Um die partiellen Ableitungen in diesen zu erhalten, notieren wir die Jacobi-Matrix.

$$J = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \vartheta, \varphi)} = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) & r \cos(\vartheta) \cos(\varphi) & -r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ \sin(\vartheta) \sin(\varphi) & r \cos(\vartheta) \sin(\varphi) & r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ \cos(\vartheta) & -r \sin(\vartheta) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4.4)$$

Der Zusammenhang zwischen den Ableitungen in den Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  und den kartesischen Koordinaten  $(x, y, z)$  lautet damit

$$\left( \frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) J \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial r}, \frac{\partial}{\partial \vartheta}, \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) J^{-1} \quad (5.4.5)$$

Zur Berechnung des  $\vec{\nabla}$ -Operators benötigen wir also die inverse Matrix:

$$J^{-1} = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) & \sin(\vartheta) \sin(\varphi) & \cos(\vartheta) \\ \frac{1}{r} \cos(\vartheta) \cos(\varphi) & \frac{1}{r} \cos(\vartheta) \sin(\varphi) & -\frac{1}{r} \sin(\vartheta) \\ -\frac{1}{r} \frac{\sin(\varphi)}{\sin(\vartheta)} & \frac{1}{r} \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\vartheta)} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4.6)$$

Die partiellen Ableitungen in kartesischen Koordinaten sind durch die Spalten von  $J^{-1}$  gegeben. Damit kann der  $\vec{\nabla}$ -Operator in Kugelkoordinaten transformiert werden.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{1}{r} \frac{\sin(\varphi)}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.4.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r} \frac{\cos(\varphi)}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.4.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \quad (5.4.9)$$

Drehung der Basisvektoren:

$$\vec{e}_r = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial r}}{\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial r} \right|}$$

1. Spalte von  $J$

$$\vec{e}_\vartheta = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta}}{\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} \right|}$$

2. Spalte von  $J$

$$\vec{e}_\varphi = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi}}{\left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} \right|}$$

3. Spalte von  $J$

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \\ \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ \cos(\vartheta) \end{pmatrix}$$

$$\vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos(\vartheta) \cos(\varphi) \\ \cos(\vartheta) \sin(\varphi) \\ -\sin(\vartheta) \end{pmatrix}$$

$$\vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin(\varphi) \\ \cos(\varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{\nabla} = (\vec{\nabla} \cdot \vec{e}_r) \vec{e}_r + (\vec{\nabla} \cdot \vec{e}_\vartheta) \vec{e}_\vartheta + (\vec{\nabla} \cdot \vec{e}_\varphi) \vec{e}_\varphi = \vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{e}_\vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\vec{e}_\varphi}{r \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.4.10)$$

Direktes Nachrechnen ergibt damit:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos(\varphi) \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.4.11)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin(\varphi) \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.4.12)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (5.4.13)$$

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.4.14)$$

Da die Leiteroperatoren durch  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$  definiert sind, folgt damit

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (5.4.15)$$

Die zweite Eigenwertgleichung (5.4.3) hängt nicht von  $\vartheta$  ab, und somit folgt:

$$-i \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = m Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \Rightarrow Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = f_{lm}(\vartheta) e^{im\varphi} \quad (5.4.16)$$

Anstatt die erste Eigenwertgleichung (5.4.2) (2. Ordnung) zu lösen, betrachten wir den Fall  $m = \pm l$  und lösen:

$$L_{\pm} Y_{l,\pm l}(\vartheta, \varphi) = 0 \quad (5.4.17)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} - l \cot(\vartheta) \right) f_{l,\pm l}(\vartheta) = 0 \Rightarrow f_{l,\pm l}(\vartheta) = C \sin^l(\vartheta) \quad \text{mit } C = \text{const.} \quad (5.4.18)$$

Diese Gleichung ist 1. Ordnung und aus ihrer Lösung können wir die übrigen Eigenfunktionen mit Hilfe des Leiteroperators  $L_{-}$  bestimmen.

Normierung<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{l,\pm l}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin(\vartheta) \, d\vartheta \, d\varphi &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 C^2 \sin^{2l}(\vartheta) \, d \cos(\vartheta) \, d\varphi \\ &= 2\pi C^2 \int_{-1}^1 (1 - \cos^2(\vartheta))^l \, d \cos(\vartheta) \\ &= \pi C^2 \cdot 4^{l+1} \frac{(l!)^2}{(2l+1)!} \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned} \quad (5.4.19)$$

$$\Rightarrow Y_{l,\pm l}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{\pi \cdot 4^{l+1}}} \sin^l(\vartheta) e^{\pm il\varphi} \quad (5.4.20)$$

Zur Berechnung des  $d \cos(\vartheta)$ -Integrals:

$$\begin{aligned} x_l &= \int_{-1}^1 (1 - z^2)^l \, dz = \int_{-1}^1 (1 - z^2)^{l-1} \, dz - \int_{-1}^1 z^2 (1 - z^2)^{l-1} \, dz \\ &= x_{l-1} + \frac{1}{2l} \int_{-1}^1 z \frac{d}{dz} (1 - z^2)^l \, dz \\ &\stackrel{P.I.}{=} x_{l-1} + \frac{1}{2l} \left[ z(1 - z^2)^l \right]_{-1}^1 - \frac{1}{2l} \int_{-1}^1 (1 - z^2)^l \, dz \end{aligned} \quad (5.4.21)$$

---

<sup>7</sup>  $\frac{d \cos(\vartheta)}{d\vartheta} = -\sin(\vartheta)$

$$\Rightarrow x_l \left(1 + \frac{1}{2l}\right) = x_{l-1} \Leftrightarrow x_l = \frac{2l}{2l+1} x_{l-1} \quad (5.4.22)$$

mit  $x_0 = 2$  folgt:

$$\begin{aligned} x_l &= \frac{2l}{2l+1} \frac{2(l-1)}{2l-1} \frac{2(l-2)}{2l-3} \cdots \frac{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1}{5 \cdot 3} \cdot 2 \\ &= \frac{2^2 l^2}{(2l+1)2l} \frac{2^2 (l-1)^2}{(2l-1)(2l-2)} \cdots \frac{2^2 2^2 2^2 1^2}{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2} \cdot 2 \\ &= \frac{2 \cdot 4^l (l!)^2}{(2l+1)!} \end{aligned} \quad (5.4.23)$$

Zur Erzeugung der  $Y_{lm}$  zeigen wir zunächst folgendes:

$$\left(\frac{L_{\pm}}{\hbar}\right)^s e^{i\mu\varphi} f(\vartheta) = (\mp 1)^s e^{i(\mu \pm s)\varphi} \left( \sin^{s \pm \mu}(\vartheta) \frac{d^s}{d(\cos(\vartheta))^s} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) \quad (5.4.24)$$

**Beweis durch Induktion:**

**Induktionsanfang ( $s = 1$ ):**

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} L_{\pm} e^{i\mu\varphi} f(\vartheta) &= e^{i(\mu \pm 1)\varphi} \left( \pm \frac{d}{d\vartheta} - \mu \cot(\vartheta) \right) f(\vartheta) \\ &= e^{i(\mu \pm 1)\varphi} \left( \mp \sin(\vartheta) \frac{d}{d(\cos(\vartheta))} - \mu \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \right) f(\vartheta) \\ &= \mp e^{i(\mu \pm 1)\varphi} \left( \sin^{1 \pm \mu}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) \end{aligned} \quad (5.4.25)$$

wobei wir benutzt haben:

$$\frac{d}{d\vartheta} = -\sin(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} \quad \frac{d \sin(\vartheta)}{d \cos(\vartheta)} = -\frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \quad (5.4.26)$$

**Induktionsschritt ( $s-1 \rightarrow s$ ):**

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} L_{\pm} (\mp 1)^{s-1} e^{i(\mu \pm (s-1))\varphi} &\left( \sin^{s-1 \pm \mu}(\vartheta) \frac{d^{s-1}}{d(\cos(\vartheta))^{s-1}} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) = \\ &= e^{i(\mu \pm s)\varphi} (\mp 1)^{s-1} \left( \mp \sin(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} - (\mu \pm (s-1)) \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \right) \\ &\quad \times \left( \sin^{s-1 \pm \mu}(\vartheta) \frac{d^{s-1}}{d(\cos(\vartheta))^{s-1}} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) \\ &= e^{i(\mu \pm s)\varphi} (\mp 1)^s \left( \sin^{1 \pm \mu + s-1}(\vartheta) \frac{d}{d \cos(\vartheta)} \sin^{\mp \mu - s+1}(\vartheta) \right) \\ &\quad \times \left( \sin^{s-1 \pm \mu}(\vartheta) \frac{d^{s-1}}{d(\cos(\vartheta))^{s-1}} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) \\ &= (\mp 1)^s e^{i(\mu \pm s)\varphi} \left( \sin^{s \pm \mu}(\vartheta) \frac{d^s}{d(\cos(\vartheta))^s} \sin^{\mp \mu}(\vartheta) \right) f(\vartheta) \end{aligned} \quad (5.4.27)$$

Was zu beweisen war.

Erzeuge  $Y_{lm}$  aus  $Y_{l,-l}$  mit dieser Formel mit

$$L_{+}^s, \quad \mu = -l, \quad \mu + s = m, \quad \Leftrightarrow \quad s = l + m, \quad s + \mu = m, \quad -\mu + l = 2l \quad (5.4.28)$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{\pi \cdot 4^{l+1}}} (-1)^{l+m} e^{im\varphi} (1 - \cos^2(\vartheta))^{\frac{m}{2}} \times \frac{d^{l+m}}{d(\cos(\vartheta))^{l+m}} (1 - \cos^2(\vartheta))^l \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!(l+m)!}}}_{\substack{\text{Normierung für} \\ |l, -l \rightarrow |l, m}} \quad (5.4.29)$$

In diesem Ausdruck identifizieren wir das **zugeordnete Legendrepolynom**:

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (5.4.30)$$

**Kugelflächenfunktionen:**

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos(\vartheta)) \quad (5.4.31)$$

**Anmerkung:** Die zugeordneten Legendre-Polynome stehen zu den **Legendre-Polynomen**

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \quad (5.4.32)$$

in der Beziehung

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (5.4.33)$$

Als normierte Eigenfunktionen des kompletten Satzes (auf der Kugel) der Operatoren  $L_z$  und  $\vec{L}^2$  erfüllen die  $Y_{lm}$ :

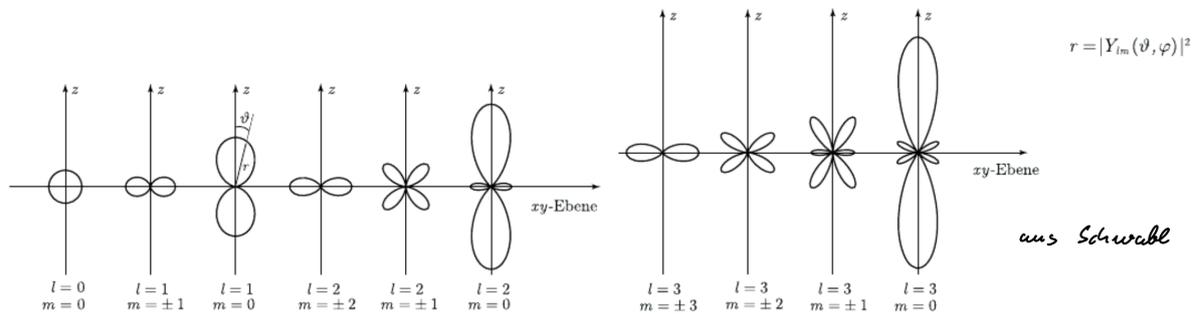
**Orthogonalität:**

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (5.4.34)$$

**Vollständigkeit:**

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}^*(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{\sin(\vartheta)} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (5.4.35)$$

Zur zweidimensionalen Darstellung der Kugelflächenfunktionen können wir Polardiagramme verwenden:



**Abb. 5.6.** Polardiagramme der Bahndrehimpulseigenfunktionen  $Y_{lm}$  mit  $l = 0, 1, 2, 3$

Alternativ lassen sich diese Funktionen auch durch dreidimensionale (farbkodierte) Diagramme der Realteile auf der Kugeloberfläche veranschaulichen.

Drehimpulseigenzustände werden auch Orbitale genannt. Dabei entsprechen  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  den sogenannten  $s, p, d, f, g, \dots$ -Orbitalen.

## 5.5 Drehimpuls und Drehungen

Rotationen sind zunächst durch ihre Wirkung auf einen Vektor definiert:

$$\vec{x} \xrightarrow{R} \vec{x}' \quad (5.5.1)$$

Die Rotation ist eine lineare Transformation, lässt sich also durch eine Matrix darstellen:

$$\vec{x} \mapsto R\vec{x} \quad (5.5.2)$$

Darüber hinaus erhält sie die Länge der Vektoren:

$$\vec{x} \cdot \vec{x} \stackrel{!}{=} (R\vec{x}) \cdot (R\vec{x}) = (\vec{x})^t R^t R \vec{x} \Rightarrow R^t R = \mathbb{1} \quad (5.5.3)$$

$R$  ist also eine orthogonale Matrix (und damit ein Spezialfall der bereits besprochenen unitären Transformationen). Wir können um die drei Raumachsen drehen mit den Matrizen:

$$R_x(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ 0 & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad R_y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & 0 & \sin(\alpha) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\alpha) & 0 & \cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad R_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.5.4)$$

Allgemeine Drehungen sind dann durch Hintereinanderausführung möglich. Hierbei gibt es  $3 \cdot 2 \cdot 2 = 12$  mögliche Reihenfolgen (nicht zwei gleiche hintereinander). Standardkonvention:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\gamma)R_x(\beta)R_z(\alpha) \quad (\text{Eulersche Winkel}) \quad (5.5.5)$$

**Andere Parametrisierung:** Drehung um die Achse  $\vec{n}$  ( $|\vec{n}| = 1$ ) und den Winkel  $\varphi$ .

Definiere: 
$$\vec{\varphi} = \varphi \vec{n} \quad (5.5.6)$$

$$\Lambda_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Lambda_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Lambda_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \vec{\Lambda} = \begin{pmatrix} \Lambda_1 \\ \Lambda_2 \\ \Lambda_3 \end{pmatrix} \quad (5.5.7)$$

Dabei ist:

$$(\Lambda_i)_{jk} = -\varepsilon_{ijk} \quad (5.5.8)$$

Infinitesimal  $\delta\vec{\varphi} = \delta\varphi\vec{n}$ :

vgl. Entwicklung der Drehmatrizen für kleine  $\alpha$

$$R(\delta\varphi)\vec{x} = \vec{x} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{x} = \vec{x} + \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda} \vec{x} = (\mathbb{1} + \delta\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}) \vec{x} \quad (5.5.9)$$

$$(R(\delta\varphi)\vec{x})_i = x_i + \varepsilon_{ijk} \delta\varphi_j x_k = x_i + \delta\varphi_j (\Lambda_j)_{ik} x_k \quad (5.5.10)$$

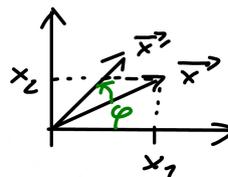
Für  $\vec{\varphi} \parallel \vec{\psi}$  gilt:

$$R(\vec{\varphi} + \vec{\psi}) = R(\vec{\varphi})R(\vec{\psi}) \quad (5.5.11)$$

**Beispiel** zur Darstellung der infinitesimalen Drehung mit dem Kreuzprodukt (um 3. Achse):

$$Rx_2 = x_2 + \varphi x_1 \quad (5.5.12)$$

$$Rx_1 = x_1 - \varphi x_2 \quad (5.5.13)$$



Sei nun  $\delta\vec{\varphi} = \frac{\vec{\varphi}}{m}$  mit  $m \rightarrow \infty$ :

$$R(\varphi) = R^m \left( \frac{\vec{\varphi}}{m} \right) = \lim_{m \rightarrow \infty} \left( \mathbb{1} + \frac{1}{m} \vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda} \right)^m = e^{\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \quad (5.5.14)$$

Insgesamt:

$$\vec{x} \mapsto e^{\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \vec{x} = R(\vec{\varphi}) \vec{x} \quad (5.5.15)$$

**Bemerkung:**

$$[i\hbar\Lambda_i, i\hbar\Lambda_j] = \varepsilon_{ijk}(i\hbar)^2\Lambda_k \quad (5.5.16)$$

$i\hbar\vec{\Lambda}$  erfüllt also die Drehimpulsalgebra. Wir nennen die hermiteschen Operatoren  $i\Lambda_j$  **Erzeugende** von Drehungen.

**Bemerkung:**

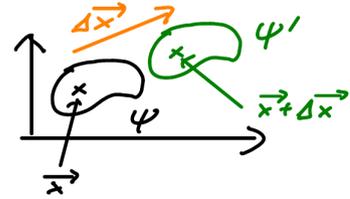
$R(\vec{\varphi}) = e^{\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}}$  ist die Gruppe  $SO(3)$  der orthogonalen  $3 \times 3$  Matrizen mit Determinante 1. Die Gruppeneigenschaften („Drehgruppe“) lassen sich leicht verifizieren.

Wir wollen nun zeigen, dass wir allgemein durch das Exponentieren des Drehimpulsoperators ( $i\hbar\Lambda \rightarrow \vec{L}$ ) Drehungen der Ortswellenfunktion erzeugen. Dazu betrachten wir zunächst in Analogie die Erzeugung von Verschiebungen durch den Impulsoperator.

### Aktive Translation

Aktive Verschiebung des physikalischen Systems um  $\Delta\vec{x}$ .

$$\begin{aligned} \psi'(\vec{x}) &= \psi(\vec{x} - \Delta\vec{x}) \\ \Leftrightarrow \psi'(\vec{x} + \Delta\vec{x}) &= \psi(\vec{x}) \end{aligned} \quad (5.5.17)$$



Wir zeigen, dass so eine Translation durch den Impulsoperator erzeugt wird:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\vec{x} \cdot \vec{p}} \psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \Delta\vec{x}) = \psi'(\vec{x}) \quad (5.5.18)$$

Mit

$$\delta\vec{x} = \frac{\Delta\vec{x}}{n} \Rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\vec{x} \cdot \vec{p}} = e^{-\Delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla}} = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla})^n \quad (5.5.19)$$

Außerdem:

$$(1 - \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla})\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \delta\vec{x}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right) \quad (5.5.20)$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\vec{x} \cdot \vec{p}} \psi(\vec{x}) = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla})^n \psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \Delta\vec{x}) \quad (5.5.21)$$

Wirkung auf die Ortseigenfunktion:

$$|\vec{\alpha}\rangle \leftrightarrow \delta^3(\vec{x} - \vec{\alpha}) \longrightarrow |\vec{\alpha} + \Delta\vec{x}\rangle \leftrightarrow \delta^3(\vec{x} - (\vec{\alpha} + \Delta\vec{x})) \quad (5.5.22)$$

- Klassisch: Translationsinvarianz der Lagrange- bzw. Hamiltonfunktion  $\Rightarrow$  Impulserhaltung
- Quantenmechanisch: Translationsinvarianz eines Operators  $A$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi | A | \varphi \rangle &\stackrel{!}{=} \langle \psi' | A | \varphi' \rangle = \langle \psi | e^{\frac{i}{\hbar}\Delta\vec{x} \cdot \vec{p}} A e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta\vec{x} \cdot \vec{p}} | \varphi \rangle \\ &= \langle \psi | A | \varphi \rangle + \frac{i}{\hbar} \Delta\vec{x} \cdot \langle \psi | [\vec{p}, A] | \varphi \rangle + \mathcal{O}(\Delta\vec{x}^2) \end{aligned} \quad (5.5.23)$$

$$\Rightarrow [\vec{p}, A] = 0 \quad (5.5.24)$$

Damit sind  $\vec{p}$  und  $A$  simultan diagonalisierbar. Für  $[\vec{p}, H] = 0$  folgt mit Hilfe des Ehrenfest'schen Theorems:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{p}] \rangle = 0 \quad (5.5.25)$$

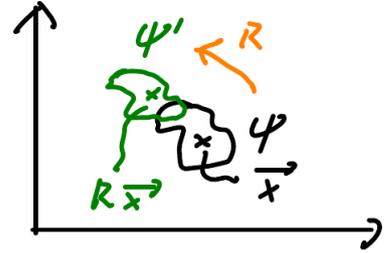
## Aktive Drehungen

Drehung des physikalischen Systems um  $R$  (aktive Transformation):

$$\psi \mapsto \psi' \text{ mit } \psi'(R\vec{x}) = \psi(\vec{x}) \Leftrightarrow \psi'(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}) \quad (5.5.26)$$

Gesucht ist ein unitärer Operator  $\mathcal{D}(R)$ , sodass

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \psi' \rangle &= \langle \mathcal{D}(R)\psi | \mathcal{D}(R)\psi \rangle \\ &= \langle \psi | \mathcal{D}^\dagger(R)\mathcal{D}(R) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{Erhaltung der Norm}) \end{aligned} \quad (5.5.27)$$



**Behauptung:**

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}(R(\vec{\varphi})) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} \quad (\text{d.h. ersetze } \vec{\Lambda} \rightarrow -\frac{i}{\hbar}\vec{L}) \quad (5.5.28)$$

**Unitarität:**

$$\mathcal{D}^\dagger(R) = \mathcal{D}^\dagger(R(\vec{\varphi})) = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} = e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} = \mathcal{D}(-\vec{\varphi}) = \mathcal{D}^{-1}(\vec{\varphi}) \quad (5.5.29)$$

**Infinitesimal:**

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\delta\vec{\varphi})\psi(\vec{x}) &\approx \left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi}\cdot\vec{L}\right)\psi(\vec{x}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi}\cdot\left(\vec{x}\times\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)\right)\psi(\vec{x}) \\ &= \left(1 - (\delta\vec{\varphi}\times\vec{x})\cdot\vec{\nabla}\right)\psi(\vec{x}) \underset{\text{Taylor}}{\approx} \psi(\vec{x} - \delta\vec{\varphi}\times\vec{x}) = \psi((\mathbb{1} - \delta\vec{\varphi}\cdot\Lambda)\vec{x}) \end{aligned} \quad (5.5.30)$$

Die Manipulation des Kreuzproduktes sieht man dabei am besten in Komponenten:

$$\delta\vec{\varphi}\cdot(\vec{x}\times\vec{\nabla}) = \delta\varphi_i\varepsilon_{ijk}x_j\nabla_k = \varepsilon_{kij}\delta\varphi_ix_j\nabla_k = (\delta\vec{\varphi}\times\vec{x})\cdot\vec{\nabla} \quad (5.5.31)$$

Übergang zu endlichen  $m\varphi = m\delta\varphi$ :

$$\begin{aligned} \lim_{m\rightarrow\infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar}\frac{\vec{\varphi}}{m}\cdot\vec{L}\right)^m \psi(\vec{x}) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}}\psi(\vec{x}) = R\psi(\vec{x}) = \psi'(\vec{x}) \\ &= \lim_{m\rightarrow\infty} \psi\left(\left(\mathbb{1} - \frac{1}{m}\vec{\varphi}\cdot\vec{\Lambda}\right)^m \vec{x}\right) = \psi\left(e^{-\vec{\varphi}\cdot\vec{\Lambda}}\vec{x}\right) = \psi(R^{-1}\vec{x}) \end{aligned} \quad (5.5.32)$$

$$\Rightarrow \psi'(\vec{x}) = \mathcal{D}(\vec{\varphi})\psi(\vec{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}}\psi(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}) \quad (5.5.33)$$

Die Operatoren  $\frac{1}{\hbar}L_i$  sind Erzeugende von Drehungen (vergleichbar mit der Erzeugung von Translationen durch  $\frac{\vec{p}}{\hbar}$ , Kapitel 4.4).

- Klassisch: Rotationsinvarianz von  $H \Rightarrow$  Drehimpulserhaltung
- Quantenmechanisch: Rotationsinvarianz eines Operators  $A$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi | A | \varphi \rangle &\stackrel{!}{=} \langle \psi' | A | \varphi' \rangle = \langle \psi | e^{\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} A e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} | \varphi \rangle \\ &= \langle \psi | A | \varphi \rangle + \frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\langle \psi | [\vec{L}, A] | \varphi \rangle + \mathcal{O}(\vec{\varphi}^2) \end{aligned} \quad (5.5.34)$$

$$\Rightarrow [\vec{L}, A] = 0 \quad (5.5.35)$$

Es sind somit auch  $\vec{L}$  und  $A$  simultan diagonalisierbar. Für  $[\vec{L}, H] = 0$  folgt wieder mit Hilfe des Ehrenfest'schen Theorems:

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{L} \rangle = \frac{i}{\hbar}\langle [H, \vec{L}] \rangle = 0 \quad (5.5.36)$$

Es existieren also simultane Eigenzustände von  $L_z$ ,  $\vec{L}^2$  und  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})$ , sofern  $V(\vec{x})$  invariant unter Drehungen ist ( $V(\vec{x}) = V(|\vec{x}|)$ ).

**Fazit:**

Die Invarianz unter Translation und Rotation führt also in der Quantenmechanik zur Impuls- und Drehimpulserhaltung, ebenso wie in der klassischen Mechanik. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass der Impulsoperator Translationen bzw. der Drehimpulsoperator Rotationen erzeugt. Diese Erkenntnisse entsprechen der quantenmechanischen Version des klassischen Noether Theorems.

Wir verdeutlichen jetzt noch explizit, wie die **Drehung eines Zustandsvektors** geschieht:

$$|\psi'\rangle = \int |\vec{x}\rangle \underbrace{\langle \vec{x} | \psi' \rangle}_{\psi'(\vec{x})} d^3x = \int |\vec{x}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}} \psi(\vec{x}) d^3x = \underbrace{\int |\vec{x}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}} \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x}_{\mathcal{D}(\vec{\varphi})} = \mathcal{D}(\vec{\varphi})|\psi\rangle \quad (5.5.37)$$

oder anders herum

$$\vec{L}|\psi\rangle = \int |\vec{x}\rangle \frac{\hbar}{i} \vec{x} \times \vec{\nabla} \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x$$

$$\vec{L}^2 = \iint |\vec{x}\rangle \frac{\hbar}{i} \vec{x} \times \vec{\nabla}_x \underbrace{\langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle}_{\delta^3(\vec{x}-\vec{x}')} \frac{\hbar}{i} \vec{x}' \times \vec{\nabla}_{x'} \langle \vec{x}' | \psi \rangle d^3x' d^3x = \int |\vec{x}\rangle \left( \frac{\hbar}{i} \vec{x} \times \vec{\nabla}_x \right)^2 \langle \vec{x} | \psi \rangle d^3x \quad \text{etc.} \quad (5.5.38)$$

Der Übergang von Ortsraumoperatoren zu Operatoren im abstrakten Hilbertraum und die Hintereinanderausführung der Operatoren ( $\rightarrow$  Funktionen von Operatoren) kommutieren. Wie bereits vereinbart verwenden wir das gleiche Symbol für die Operatoren, unabhängig davon, welche Repräsentation des Hilbertraums (z.B. Orts- oder Impulswellenfunktion, Dirac-Kets, ...) verwendet wird.

**Definition** Sind  $R \in G$  mit einer Gruppe  $G$  und ist  $\mathcal{D} : R \mapsto \mathcal{D}(R)$  eine Abbildung mit der Eigenschaft

$$\mathcal{D}(R_2 R_1) = \mathcal{D}(R_2) \mathcal{D}(R_1) \quad \forall R_{1,2} \in G \quad (5.5.39)$$

dann nennt man  $\mathcal{D}$  eine **Darstellung** von  $G$ .

**Bemerkung:**

$$\mathcal{D}(R(\vec{\varphi})) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}} \quad \text{ist eine Darstellung der Drehgruppe } \text{SO}(3).$$

Kommen wir zu den Kommutatoren aus 5.2 zurück.

Sei  $\vec{A} = \vec{L}, \vec{p}, \vec{x}, \dots$  ein **Vektoroperator**, so dass

$$\underbrace{\vec{A}' = e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{A}} \vec{A}}_{\text{wegen } \psi'(\vec{x}) = \psi(e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{A}} \vec{x})} \quad (5.5.40)$$

oder infinitesimal:

$$A'_i = A_i - \varepsilon_{ijk} \delta\varphi_j A_k \quad (5.5.41)$$

Vergleiche mit:

$$A'_i = A_i - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_j [L_j, A_i] \quad (\text{wegen } \langle \psi | \vec{A} | \varphi \rangle = \langle \psi' | \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}} \vec{A} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{L}}}_{=\vec{A}'} | \varphi' \rangle) \quad (5.5.42)$$

$$\Rightarrow -\frac{i}{\hbar} \delta\varphi_j [L_j, A_i] = -\varepsilon_{ijk} \delta\varphi_j A_k \underset{\substack{\uparrow \\ \varphi_j \text{ beliebig}}}{\Rightarrow} [L_j, A_i] = -i\hbar \varepsilon_{ijk} A_k \Leftrightarrow [L_i, A_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} A_k \quad (5.5.43)$$

Somit erklärt sich die beobachtete Struktur der grundlegenden Kommutatoren des Drehimpulses.

Für skalare (rotationsinvariante) Operatoren  $S = \vec{x}^2, \vec{p}^2, \vec{L}^2, \dots$  gilt dann:

$$S' = S = S - \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_j [L_j, S] \Rightarrow [L_j, S] = 0 \quad (5.5.44)$$

## 6 Zentralpotential und Wasserstoffatom

### 6.1 Zentralpotential

Man betrachte den Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{x}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{x}) \equiv V(r) \quad \text{und} \quad r = |\vec{x}| \quad (6.1.1)$$

Für diesen liegt eine dreidimensionale Dreh-/Kugelsymmetrie vor. Es handelt sich also um ein **Zentralpotential**.

Offenbar sind die Kommutatoren

$$[H, L_z] = 0 \quad [H, \vec{L}^2] = 0 \quad [\vec{L}^2, L_z] = 0 \quad (6.1.2)$$

da  $H$  und  $\vec{L}^2$  als skalare Operatoren rotationsinvariant sind. Diese drei Operatoren werden als kompletter Satz zur Quantisierung gewählt. Die Eigenzustände sind dann<sup>8</sup>  $|E, l, m\rangle$ .

Aufgrund der Symmetrie bietet es sich an, den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten zu schreiben

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) & y &= r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) & z &= r \cos(\vartheta) \\ \vec{\nabla}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

wobei wir auf Abschnitt 5.4 verweisen.

Vergleiche dies mit

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\vartheta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (6.1.4)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (6.1.5)$$

wobei zu lösen ist:

$$H\psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi)$$

Da keine gemischten Radial-/Winkelableitungsterme vorkommen, ist der folgende **Separationsansatz** sinnvoll:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (6.1.6)$$

Mit dem Spektrum von  $\vec{L}^2$  aus Kapitel 5.3 folgt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (6.1.7)$$

Bringe dies auf die Form einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$

---

<sup>8</sup>  $E \leftrightarrow H, l \leftrightarrow \vec{L}^2$  und  $m \leftrightarrow L_z$

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) &= \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{u(r)}{r} \\ &= \frac{1}{r} \left( \underbrace{\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr}}_{1. \text{ Term}} + \underbrace{\frac{2}{r^2} - \frac{2}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}}_{2. \text{ Term}} \right) u(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} u(r) \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)}_{V_{\text{eff}}} \right] u(r) = E u(r) \quad (6.1.9)$$

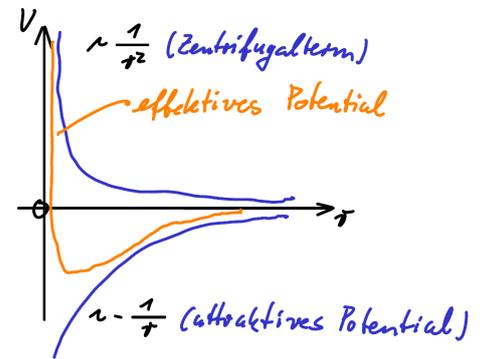
Vergleich mit der klassischen Mechanik:

$$E = V(r) + E_{\text{kin}} = V(r) + \frac{m}{2} (r\dot{\varphi})^2 + \frac{m\dot{r}^2}{2}$$

$$|\vec{L}| = mr^2\dot{\varphi}$$

$$\rightarrow E = V(r) + \underbrace{\frac{\vec{L}^2}{2mr^2}}_{V_{\text{eff}}} + \frac{1}{2} m\dot{r}^2$$

Am Beispiel des Coulomb-Potentials  $\propto -\frac{1}{r}$  sehen wir, dass sich auch in der Quantenmechanik gebundene Zustände finden lassen sollten.



Randbedingungen für  $u(r)$ :

### 1. Normierbarkeit:

$$\int |\psi(\vec{x})|^2 d^3x = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \frac{|u(r)|^2}{r^2} r^2 \sin(\vartheta) d\varphi d\vartheta dr = \int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1 \quad (6.1.10)$$

Hierbei wurde im letzten Schritt die Orthonormalität der  $Y_{lm}$  (Kapitel 5.4) ausgenutzt.  $|u(r)|$  muss also schnell genug abfallen, genauer gesagt:

$$|u(r)| \leq \frac{a}{r^{\frac{1}{2}+\varepsilon}} \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty \quad (6.1.11)$$

### 2. Verhalten bei $r = 0$ :

$$\vec{\nabla}^2 \psi = \vec{\nabla}^2 \frac{u(0)}{r} + \dots = u(0) \delta^3(\vec{x}) + \dots \quad (6.1.12)$$

$$\rightarrow u(0) = 0, \quad \text{es sei denn} \quad V(\vec{x}) \sim \delta^3(\vec{x}) \quad (6.1.13)$$

Mit den Argumenten aus Kapitel 2.3 folgt, dass die Eigenwerte der Radialgleichung nicht entartet sind. In der Tat bilden also  $H$ ,  $L_z$ ,  $\vec{L}^2$  einen vollständigen Satz von Operatoren im Sinne der Definition aus Kapitel 5.1

Wir spezialisieren noch auf Potentiale, für welche bei  $r \rightarrow 0$  der Zentrifugalterm dominiert und  $V(r \rightarrow \infty) = 0$  (also wie in obiger Skizze).

- $r \rightarrow 0$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0 \quad (6.1.14)$$

Dies ergibt die allgemeine Lösung:

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l} \quad (6.1.15)$$

Nach der Diskussion der Randbedingungen ist  $B = 0$ .  $u(r)$  sollte sich also in folgende Potenzreihe entwickeln lassen:

$$u(r) = r^{l+1}(a_0 + a_1r + a_2r^2 + \dots) \quad (6.1.16)$$

•  $r \rightarrow \infty$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = Eu(r) \quad \longrightarrow \quad u(r) = e^{\pm\kappa r} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (6.1.17)$$

Normierbarkeit  $\longrightarrow u(r) \sim Ce^{-\kappa r}$  für  $r \rightarrow \infty$ .

Wir drücken die Schrödinger-Gleichung für  $u(r)$  noch in der dimensionslosen Variable  $\rho = \kappa r$  aus:

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{V\left(\frac{\rho}{\kappa}\right)}{|E|} - 1 \right] u(r) = 0 \quad (6.1.18)$$

## 6.2 Coulomb-Potential

Das Potential für ein einzelnes Elektron um den Kern mit der Ladung  $Z$  ist gegeben durch

$$V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r} = -\frac{\kappa e_0^2 Z}{\rho} \quad \text{mit der Elementarladung } e_0 \quad (6.2.1)$$

Definiere:

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{e_0^2 Z \kappa}{|E|} = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{Ze_0^2}{\hbar} \quad \longrightarrow \quad \frac{V\left(\frac{\rho}{\kappa}\right)}{|E|} = -\frac{e_0}{\rho} \\ &\Rightarrow \left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{e_0}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0 \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

Entsprechend des asymptotischen Verhaltens substituieren wir:

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) \quad (6.2.3)$$

$$\frac{d}{d\rho} u(\rho) = (l+1)\rho^l e^{-\rho} w(\rho) - \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) + \rho^{l+1} e^{-\rho} \frac{d}{d\rho} w(\rho) \quad (6.2.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\rho^2} u(\rho) &= l(l+1)\rho^{l-1} e^{-\rho} w(\rho) + \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) - 2(l+1)\rho^l e^{-\rho} w(\rho) \\ &\quad + 2(l+1)\rho^l e^{-\rho} \frac{d}{d\rho} w(\rho) - 2\rho^{l+1} e^{-\rho} \frac{d}{d\rho} w(\rho) + \rho^{l+1} e^{-\rho} \frac{d^2}{d\rho^2} w(\rho) \\ &= \rho^l e^{-\rho} \left( \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{d}{d\rho} + \rho - 2(l+1) \right) w(\rho) + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) \end{aligned} \quad (6.2.5)$$

$$\Rightarrow \left[ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{d}{d\rho} + \rho_0 - 2(l+1) \right] w(\rho) = 0 \quad (6.2.6)$$

Löse dies mit der gleichen Taktik wie für den harmonischen Oszillator (analytische Methode, Kapitel 4.1)

Wir machen den Potenzreihenansatz

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (6.2.7)$$

Einsetzen in Gleichung (6.2.6) liefert:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[ k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2(l+1))\rho^k \right] = 0 \quad (6.2.8)$$

Für  $\rho > 0$  beliebig müssen die Koeffizienten jeder Potenz verschwinden. Für  $\rho^k$  folgt somit:

$$\begin{aligned} a_{k+1} [k(k+1) + 2(l+1)(k+1)] &= a_k [2k + 2(l+1) - \rho_0] \\ \Rightarrow a_{k+1} &= \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \end{aligned} \quad (6.2.9)$$

Wir untersuchen nun, unter welchen Umständen  $u(r)$  die Randbedingungen für  $r \rightarrow \infty$  erfüllt.

Für  $k \gg 1$  folgt

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2}{k} + \dots \quad (6.2.10)$$

Die entspricht der Exponentialreihe

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} \rho^k \quad (6.2.11)$$

Die Lösung  $u(r) \sim e^{-\rho} e^{2\rho} = e^{\rho}$  steht im Widerspruch zur Randbedingung, es sei denn, die Reihe  $\{a_k\}$  bricht nach dem  $N$ -ten Glied ab:  $a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0$ . Dies führt zu der Abbruchbedingung

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{2m}{-E}} \frac{Ze_0^2}{\hbar} = 2(N+l+1) \quad \text{mit} \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (6.2.12)$$

$$\Rightarrow E = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2(N+l+1)^2} \quad (6.2.13)$$

wobei  $N$  radiale Quantenzahl genannt wird. Mit der Hauptquantenzahl  $n = N + l + 1$  folgt

$$E_n = -\frac{mZ^2e_0^4}{2\hbar^2n^2} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (6.2.14)$$

**Energieeigenwerte  
des Wasserstoffatoms**

Mit  $N \geq 0 \Rightarrow l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

Für die Entartung von  $E_n$  gilt

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 \quad (6.2.15)$$

Für  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  sind die folgenden Quantenzahlen möglich

$n = 1$	$l = 0$ ( <i>s</i> -Orbital)	$m = 0$	$E_1$ (1-fach)
$n = 2$	$l = 0$ ( <i>s</i> )	$m = 0$	} $E_2$ (4-fach)
	$l = 1$ ( <i>p</i> )	$m = -1, 0, 1$	
$n = 3$	$l = 0$ ( <i>s</i> )	$m = 0$	} $E_3$ (9-fach)
	$l = 1$ ( <i>p</i> )	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ ( <i>d</i> )	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
$n = 4$	$l = 0$ ( <i>s</i> )	$m = 0$	} $E_4$ (16-fach)
	$l = 1$ ( <i>p</i> )	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ ( <i>d</i> )	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
	$l = 3$ ( <i>f</i> )	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	

Quelle: Schwabl, Quantenmechanik

Die Eigenfunktionen werden wie folgt konstruiert:

$$a_{k+1} = -\frac{2n-2(k+l+1)}{(k+1)(k+2l+2)}a_k = (-2)^{k+1}a_0 \frac{n-(l+k+1)}{(k+1)(k+2l+2)} \cdot \frac{n-(l+k)}{k(k+2l+1)} \cdot \dots \cdot \frac{n-(l+1)}{1 \cdot (2l+2)}$$

$$\Rightarrow a_k = a_0(-2)^k \frac{1}{k!} \frac{(2l+1)!}{(k+2l+1)!} \frac{(n-(l+1))!}{(n-(l+k+1))!} \quad (6.2.16)$$

$$w(\rho) \underset{\rho=\kappa r}{=} a_0 \sum_{k=0}^{n-(l+1)} (-2\kappa r)^k \frac{(2l+1)!(n-(l+1))!}{k!(k+2l+1)!(n-(l+k+1))!} \quad (6.2.17)$$

Die Identifikation mit den **zugeordneten Laguerre-Polynomen** liefert:

$$L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k!(k+s)!(r-k-s)!} x^k \quad (6.2.18)$$

Mit  $r = n + l$  und  $s = 2l + 1$  folgt:

$$L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) = \sum_{k=0}^{n-(l+1)} \frac{(-1)^{2l+1}((n+l)!)^2}{k!(k+2l+1)!(n-(l+k+1))!} (-2\kappa r)^k \propto w(\rho) \quad (6.2.19)$$

Eine andere Darstellung ergibt sich aus den Laguerre-Polynomen

$$L_r(x) = e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r \quad \text{mit} \quad L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) \quad (6.2.20)$$

Leider sind die in der Literatur verwendeten Definitionen der Laguerre-Polynome unterschiedlich (Vorfaktoren, Bedeutung der Indizes). Insbesondere ist zu beachten, dass die hier verwendete „Physiker-Notation“ von der in den Integraltafeln von Gradshteyn & Ryzhik oder Abramowitz & Stegun abweicht.

Normierung (ohne Beweis):

$$\int_0^\infty x^{s+1} e^{-x} (L_r^s(x))^2 dx = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!} \quad (6.2.21)$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty \rho^{2l+2} e^{-2\rho} \left( L_{n+l}^{2l+1}(2\rho) \right)^2 d\rho \stackrel{\sigma=2\rho}{=} \int_0^\infty \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^{2l+2} e^{-\sigma} \left( L_{n+l}^{2l+1}(\sigma) \right)^2 d\sigma = 2^{-2l-3} \frac{2n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!}$$

Für  $u(r) = \mathcal{N}(\kappa r)^{l+1} e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r)$  folgt

$$\mathcal{N} = \left[ \frac{1}{\kappa} 2^{-2l-2} \frac{n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{wegen} \quad \int_0^\infty |u(r)|^2 dr \quad (6.2.22)$$

$$R_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r} = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (6.2.23)$$

**Radial-  
wellenfunktion  
des Wasserstoff-  
atoms**

Dabei ist mit der Definition des **Bohrschen Radius**

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (6.2.24)$$

$\kappa$  gegeben durch

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} = \frac{m Z e_0^2}{\hbar^2 n} = \frac{Z}{n a_B} \quad (6.2.25)$$

Insgesamt sind die Wellenfunktionen gegeben durch

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (6.2.26)$$

Außerdem gilt per Konstruktion die Orthonormalitätsrelation

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} d^3x = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.2.27)$$

Die Anzahl der Nullstellen von  $R_{nl}(r)$  ist gemäß dem Knotensatz  $N = n - l - 1$ .

Die Energieeigenwerte lassen sich schreiben als

$$E_n = -\frac{m Z^2 e_0^4}{2 \hbar^2 n^2} = -\frac{(Z e_0)^2}{2 a_B n^2} = -\frac{m c^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} \quad (6.2.28)$$

wobei die **Sommerfeldkonstante**

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (6.2.29)$$

verwendet wurde. Nützlich als typische Skala ist die **Rydbergenergie**

$$E_1 \Big|_{Z=1} = -13,6 \text{ eV} \quad (6.2.30)$$

Wegen

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin(\vartheta) d\vartheta d\varphi = 1 \quad (6.2.31)$$

ist  $r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr$  die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu finden.

### Radiale Wellenfunktionen der niedrigsten Ordnungen:

$n = 1, l = 0$ : K-Schale, s-Orbital:

$$R_{10}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_B}} \quad (6.2.32)$$

$n = 2, l = 0$ : L-Schale, s-Orbital:

$$R_{20}(r) = 2 \left( \frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_B} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \quad (6.2.33)$$

$n = 2, l = 1$ : L-Schale, p-Orbital:

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \quad (6.2.34)$$

$n = 3, l = 0$ : M-Schale, s-Orbital:

$$R_{30}(r) = 2 \left( \frac{Z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left( 1 - \frac{2Zr}{3a_B} + \frac{2(Zr)^2}{27a_B^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_B}} \quad (6.2.35)$$

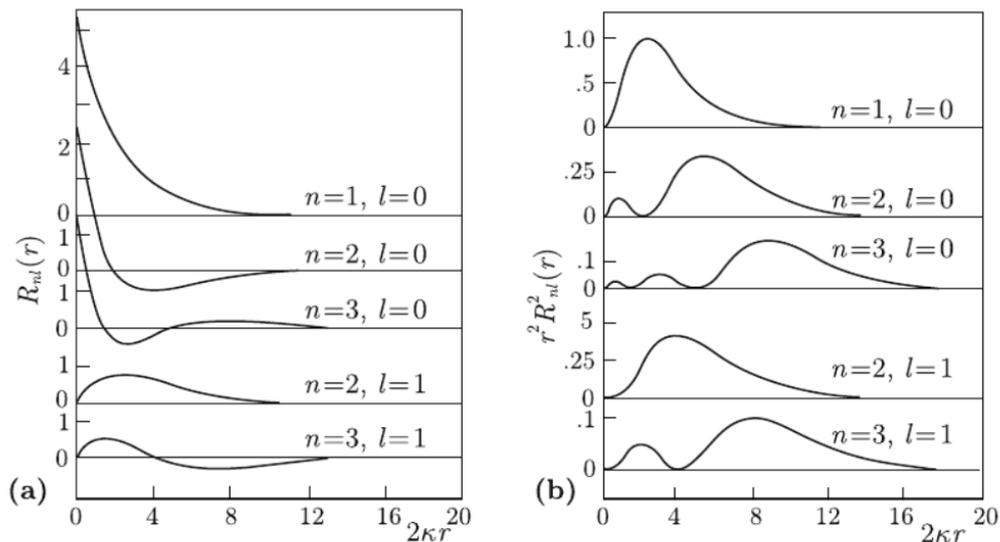
$n = 3, l = 1$ : M-Schale, p-Orbital:

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{Z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_B} \left( 1 - \frac{Zr}{6a_B} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_B}} \quad (6.2.36)$$

$n = 3, l = 2$ : M-Schale, d-Orbital:

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left( \frac{Z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{Zr}{a_B} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_B}} \quad (6.2.37)$$

Wir merken an, dass nur die  $l = 0$  Zustände nicht im Ursprung verschwinden.



**Abb. 6.3.** Radiale Wellenfunktion  $R_{nl}(r)$  für das anziehende Coulomb-Potential ( $Z = 1$ ). (a) Radiale Wellenfunktion  $R_{nl}$ . (b) Radiale Wahrscheinlichkeitsdichten  $r^2 R_{nl}^2$  aus Schwabl

### Rekursionsrelationen für Laguerre-Polynome:

**Behauptung:** Es gilt eine Darstellung mit der Erzeugendenfunktion

$$\frac{1}{1-t} e^{-x} \frac{t}{1-t} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} \quad (t < 1) \quad (6.2.38)$$

Der Beweis wird mit Hilfe der Cauchyschen Integralformel geführt:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z-t)} dz \Rightarrow f^{(n)}(t) = \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z-t)^{n+1}} dz \quad (6.2.39)$$

Wähle oben  $t = 0$  und integriere um  $t$  auf beliebigem geschlossenen Pfad mit  $|z| < 1$ :

$$L_r(x) = \frac{r!}{2\pi i} \oint \frac{e^{-x} \frac{z}{1-z}}{z^{r+1}(1-z)} dz \quad (6.2.40)$$

Variablentransformation:

$$z = \frac{w-x}{w} \Leftrightarrow w = \frac{x}{1-z} \Rightarrow dz = \frac{w dw - (w-x) dw}{w^2} = \frac{x}{w^2} dw \quad (6.2.41)$$

$$\begin{aligned} L_r(x) &= \frac{r!}{2\pi i} \oint \frac{x}{w^2} \frac{1}{\left(\frac{w-x}{w}\right)^{r+1} \left(1 - \frac{w-x}{w}\right)} e^{-x \frac{w-x}{w}} dw \\ &= \frac{r!}{2\pi i} e^x \oint e^{-w} \frac{w^r}{(w-x)^{r+1}} dw = e^x \frac{d^r}{dx^r} (x^r e^{-x}) \end{aligned} \quad (6.2.42)$$

was zu beweisen war [vgl. (6.2.20)]. Wir erinnern dabei an den Residuensatz (Pol  $n$ -ter Ordnung):

$$\text{Res}_x f(w) = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{w \rightarrow x} \frac{\partial^{n-1}}{\partial w^{n-1}} (w-x)^n f(w) \quad (6.2.43)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2\pi i} \oint f(w) dw = \text{Res}_x f(w) \quad (\text{einfache Windung um Pol}) \quad (6.2.44)$$

Wir leiten nun obige Formel partiell nach  $x$  ab:

$$\frac{-t}{(1-t)^2} e^{-x} \frac{t}{1-t} = -\frac{t}{1-t} \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^r}{r!} \quad (6.2.45)$$

$$\Rightarrow \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = -\sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^{r-1}}{r!} + \sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^r}{r!} \quad (6.2.46)$$

Der Koeffizientvergleich damit:

$$\frac{L_{r-1}}{(r-1)!} = -\frac{L'_r}{r!} + \frac{L'_{r-1}}{(r-1)!} \quad (6.2.47)$$

$$\Rightarrow L'_r(x) = r(L'_{r-1}(x) - L_{r-1}(x)) \quad (6.2.48)$$

Partielle Ableitung nach  $t$  ergibt:

$$\left( \frac{1}{(1-t)^2} - \frac{x}{(1-t)^2} - \frac{xt}{(1-t)^3} \right) e^{-x} \frac{t}{1-t} = \frac{1-t-x}{(1-t)^3} e^{-x} \frac{t}{1-t} \quad (6.2.49)$$

$$= \frac{1-t-x}{(1-t)^2} \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} \quad (6.2.50)$$

$$\Rightarrow \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ L_r \frac{t^r}{r!} - L_r \frac{t^{r+1}}{r!} - L_r \frac{xt^r}{r!} \right\} = \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ L_r \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} - 2L_r \frac{t^r}{(r-1)!} + L_r \frac{t^{r+1}}{(r-1)!} \right\} \quad (6.2.51)$$

Vergleiche  $t^r$  Koeffizienten:

$$\frac{L_r}{r!} - \frac{L_{r-1}}{(r-1)!} - \frac{xL_r}{r!} = \frac{L_{r+1}}{r!} - \frac{2L_r}{(r-1)!} + \frac{L_{r-1}}{(r-2)!} \quad (6.2.52)$$

$$L_r - rL_{r-1} - xL_r = L_{r+1} - 2rL_r + rL_{r-1} \quad (6.2.53)$$

$$\Rightarrow L_{r+1} = (1 + 2r - x)L_r - r^2L_{r-1} \quad (6.2.54)$$

### Mittlerer radialer Abstand und Schwankungsquadrat:

Gesucht sind die Erwartungswerte

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \int_0^\infty r^{k+2} [R_{nl}(r)]^2 dr = \int_{u=rR}^\infty r^k u_{nl}^2(r) dr \quad (6.2.55)$$

Wir leiten dazu folgende Formel her (Kramers-Relation):

$$\frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_B}{Z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} = 0 \quad (6.2.56)$$

mit  $k + 2l + 1 > 0$ .

#### Beweis:

Wir gehen aus von

$$\left[ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (6.2.57)$$

und führen wieder ein  $\rho = \kappa r$ ,  $\kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} = \frac{Z}{na_B}$  und

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{Ze_0^2}{\hbar} = \frac{e_0^2 Z \kappa}{|E|} \Rightarrow \kappa \rho_0 = \frac{e_0^2 Z \kappa^2}{|E|} = \frac{e_0^2 Z^3}{n^2 a_B^2 (Ze_0)^2} = \frac{2Z}{a_B} \quad (6.2.58)$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_B r} - \frac{Z^2}{n^2 a_B^2} \right] u(r) = 0 \quad (6.2.59)$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_0^\infty ur^k u'' dr &= l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle - \frac{2Z}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle + \frac{Z^2}{n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \\ &= - \int_0^\infty u' r^k u' dr - k \int_0^\infty ur^{k-1} u' dr \end{aligned} \quad (6.2.60)$$

Den letzten Term formen wir folgendermaßen um:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^{k-1} uu' dr &= - \int_0^\infty r^{k-1} uu' dr - (k-1) \int_0^\infty u^2 r^{k-2} dr \\ \Rightarrow \int_0^\infty r^{k-1} uu' dr &= - \frac{k-1}{2} \langle r^{k-2} \rangle \quad \text{oder} \quad \int_0^\infty r^k uu' dr = - \frac{k}{2} \langle r^{k-1} \rangle \end{aligned} \quad (6.2.61)$$

Damit formen wir den ersten Term rechts um:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty r^k u'^2 dr &= -2 \int_0^\infty \frac{r^{k+1}}{k+1} u' u'' dr \\
&= -2 \int_0^\infty \frac{r^{k+1}}{k+1} u' \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{a_B r} + \frac{Z^2}{n^2 a_B^2} \right] u dr \\
&= -\frac{2}{k+1} \left[ -\frac{l(l+1)(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle + \frac{kZ}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle - \frac{(k+1)Z^2}{2n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \right] \quad (6.2.62)
\end{aligned}$$

Zusammen ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty u r^k u'' dr &= \frac{2}{k+1} \left( -\frac{l(l+1)(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle + \frac{kZ}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle - \frac{(k+1)Z^2}{2n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \right) + \frac{k(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle \\
&= l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle - \frac{2Z}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle + \frac{Z^2}{n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \quad (6.2.63)
\end{aligned}$$

Die Behauptung folgt dann aus dieser Gleichung nach Multiplikation mit  $(k+1) \frac{a_B^2}{2Z^2}$  und Umformung.

Wir schreiben nun die Kramers-Beziehung für  $k = 0, 1, 2$  auf:

$$\frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_B}{Z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} = 0 \quad (6.2.64)$$

$$\stackrel{k=0}{\Rightarrow} \frac{1}{n^2} - \frac{a_B}{Z} \langle r^{-1} \rangle_{nl} = 0 \quad \Leftrightarrow \langle r^{-1} \rangle_{nl} = \frac{Z}{n^2 a_B}$$

$$\stackrel{k=1}{\Rightarrow} \frac{2}{n^2} \langle r \rangle_{nl} - \frac{3a_B}{Z} + \frac{1}{4} [(2l+1)^2 - 1] \underbrace{\frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{-1} \rangle_{nl}}_{= \frac{a_B}{n^2 Z}} = 0 \quad \Rightarrow \langle r \rangle_{nl} = \frac{a_B}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

$$\stackrel{k=2}{\Rightarrow} \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \frac{a_B}{Z} \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} [(2l+1)^2 - 4] \frac{a_B^2}{Z^2} = 0 \quad \Rightarrow \langle r^2 \rangle_{nl} = \frac{n^2 a_B^2}{2Z^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1]$$

Schwankungsquadrat:

$$\Delta r_{nl} = \sqrt{\langle r_{nl}^2 \rangle - \langle r_{nl} \rangle^2} = \frac{a_B}{2Z} \sqrt{n^2(n^2+2) - l^2(l+1)^2} \quad (6.2.65)$$

Klassisch ist bei gegebener Energie der Drehimpuls auf einer Kreisbahn maximal. Dort verschwindet das Schwankungsquadrat. Quantenmechanisch finden wir für maximales  $l = n - 1$ :

$$\begin{aligned}
\langle r \rangle_{n,n-1} &= \frac{a_B}{2Z} (2n^2 + n) & \Delta r_{n,n-1} &= \frac{a_B n}{2Z} \sqrt{2n+1} \\
\Rightarrow \frac{\Delta r_{n,n-1}}{\langle r \rangle_{n,n-1}} &= \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \quad (6.2.66)
\end{aligned}$$

Für große Quantenzahlen ergibt sich also das klassische Verhalten.

Das Korrespondenzprinzip gilt auch für den klassischen

**Virialsatz:**

$$V(x) \propto x^q \Rightarrow \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{q}{2} \overline{V} \quad (6.2.67)$$

mit  $q = -1$  im Coulombpotential. Für das quantenmechanische Coulombpotential folgt damit:

$$\langle V \rangle_{nl} = -e_0^2 Z \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = -\frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B} \quad (6.2.68)$$

andererseits ist

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_{nl} = E_n - \langle V \rangle_{nl} = -\frac{(Ze_0)^2}{2a_B n^2} + \frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B} = \frac{1}{2} \frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B} = -\frac{1}{2} \langle V \rangle_{nl} \quad (6.2.69)$$

### 6.3 Zweikörperproblem

Bisher wurde die Annahme eines ruhenden Kerns getroffen. Dies ist eine gute Näherung, da  $m_p \gg m_e$  ist. Die Mitbewegung des Kerns ist jedoch leicht zu berücksichtigen.

Hängt allgemein das Potential nur vom Abstandsvektor zweier Teilchen ab, dann können wir schreiben

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) \quad (6.3.1)$$

Definiere die **reduzierte Masse**

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{M} \quad \text{mit der Gesamtmasse} \quad M = m_1 + m_2 \quad (6.3.2)$$

Die Relativ- und Schwerpunktkoordinaten sind gegeben durch

$$\vec{x}_r = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad \vec{p}_r = \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} \quad (6.3.3)$$

$$\vec{x}_S = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{m_1 + m_2} \quad \vec{p}_S = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (6.3.4)$$

Mit<sup>9</sup>  $[x_{\nu i}, p_{\mu j}] = i\hbar \delta_{\nu\mu} \delta_{ij}$

$$\Rightarrow [x_{ri}, p_{rj}] = \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{ij} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{ij} = i\hbar \delta_{ij}$$

$$[x_{Si}, p_{Si}] = i\hbar \delta_{ij}$$

$$[x_{ri}, p_{Si}] = 0$$

$$[x_{Si}, p_{ri}] = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} i\hbar \delta_{ij} (1 - 1) = 0 \quad (6.3.5)$$

Die Impulsoperatoren haben damit die Form

$$\vec{p}_r = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_r \quad \vec{p}_S = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_S \quad (6.3.6)$$

<sup>9</sup> $\nu, \mu$ : Teilchenindizes 1,2  
 $i, j$ : Koordinatenindizes 1,2,3

Der Hamiltonoperator ist dann in den neuen Koordinaten gegeben durch:

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{p}_S^2}{2M} &= \frac{m_2^2 \vec{p}_1^2 - 2m_1 m_2 \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 + m_1^2 \vec{p}_2^2}{2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (m_1 + m_2)^2} + \frac{\vec{p}_1^2 + 2\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 + \vec{p}_2^2}{2(m_1 + m_2)} \\ &= \frac{\frac{m_2}{m_1} + 1}{2(m_1 + m_2)} \vec{p}_1^2 + \frac{\frac{m_1}{m_2} + 1}{2(m_1 + m_2)} \vec{p}_2^2 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} \end{aligned} \quad (6.3.7)$$

Die Wellenfunktion hängt nun von beiden Koordinaten ab:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \longrightarrow \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_S) \quad (6.3.8)$$

Dies führt zu der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\left[ \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{p}_S^2}{2M} + V(\vec{x}_r) \right] \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_S) = E_{\text{tot}} \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_S) \quad (6.3.9)$$

Mit Hilfe des Separationsansatzes

$$\psi(\vec{x}_r, \vec{x}_S) = e^{i\vec{k}_S \cdot \vec{x}_S} \psi(\vec{x}_r) \quad (6.3.10)$$

folgt damit

$$\left[ \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + V(\vec{x}_r) \right] \psi(\vec{x}_r) = E \psi(\vec{x}_r) \quad \text{mit} \quad E = E_{\text{tot}} - \frac{\hbar^2 \vec{k}_S^2}{2M} = E_{\text{tot}} - E_S \quad (6.3.11)$$

$E_S$  entspricht dabei der kinetischen Energie der freien Schwerpunktsbewegung. Die Schrödinger-Gleichung für  $\psi(\vec{x}_r)$  entspricht genau der Gleichung ohne Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns, jedoch mit  $m \rightarrow \mu$ .

Beim Wasserstoffatom ist  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left( 1 - \frac{m_e}{m_p} + \dots \right)$  und  $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{2000}$ . Die Korrektur ist also geringer als durch höhere Ordnungen in  $\alpha$  (relativistische Effekte).

## 7 Ankopplung an das elektromagnetische Feld

### 7.1 Hamiltonoperator

Bisher wurde die Kopplung an das statische Coulomb-Potential betrachtet. Nun ist die Schrödinger-Gleichung für Teilchen in allgemeinen elektromagnetischen Feldern gesucht.

Dazu geht man von der klassischen Hamilton-Funktion für Punktteilchen der Masse  $m$  und Ladung  $e$  aus:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi \quad (7.1.1)$$

Dabei folgen  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  aus den Eichpotentialen  $\vec{A}$  und  $\Phi$ :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (7.1.2)$$

Wir verifizieren die Hamiltonfunktion anhand der Newton'schen Bewegungsgleichungen, welche aus den Hamilton'schen Gleichungen folgen:

$$\dot{x}_i = \{x_i, H\} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} \left( p_i - \frac{e}{c} A_i \right) \quad (7.1.3)$$

$$\dot{p}_i = \{p_i, H\} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\sum_{j=1}^3 \frac{1}{m} \left( p_j - \frac{e}{c} A_j \right) \frac{e}{c} \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - e \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = \sum_{j=1}^3 \dot{x}_j \frac{e}{c} \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - e \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \quad (7.1.4)$$

Wir leiten die 1. Gleichung nochmals nach der Zeit ab und setzen die 2. Gleichung ein:

$$m\ddot{x}_i = \dot{p}_i - \frac{e}{c} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \dot{x}_j - \frac{e}{c} \dot{A}_i = \frac{e}{c} \sum_{j=1}^3 \dot{x}_j \left( \frac{\partial A_j}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) - e \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} - \frac{e}{c} \dot{A}_i \quad (7.1.5)$$

Wir benutzen, dass

$$\begin{aligned} (\dot{\vec{x}} \times \vec{B})_i &= (\dot{\vec{x}} \times \vec{\nabla} \times \vec{A})_i = \sum_{jkr s} \dot{x}_j \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{krs} \partial_r A_s \\ &= \sum_{jrs} \dot{x}_j (\delta_{ir} \delta_{js} - \delta_{is} \delta_{jr}) \partial_r A_s = \sum_j (\dot{x}_j \partial_i A_j - \dot{x}_j \partial_j A_i) \end{aligned} \quad (7.1.6)$$

$$\Rightarrow m\ddot{x}_i = \underbrace{\frac{e}{c} (\dot{\vec{x}} \times \vec{B})_i}_{\text{Lorentz-Term}} + \underbrace{e E_i}_{\text{Coulomb-Term}} \quad \text{Lorentzkraft} \quad (7.1.7)$$

Die erste der Hamilton'schen Gleichungen ergibt, dass

$$\vec{p} = m\dot{\vec{x}} + \frac{e}{c} \vec{A} \quad (7.1.8)$$

Wir bezeichnen  $\vec{p}$  als **kanonischen Impuls** und  $m\dot{\vec{x}}$  als kinetischen Impuls.

Die Quantisierung soll den klassischen Grenzfall für  $\hbar \rightarrow 0$  ergeben. Mit dem Korrespondenzprinzip und dem Ehrenfest'schen Theorem (Kapitel 3.9) muss gelten:

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij} \quad \longrightarrow \quad [x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (7.1.9)$$

Der kanonische Impuls ist also durch den Operator  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  zu ersetzen, dessen Erwartungswert nicht dem kinetischen Impuls entspricht.

Mit diesen Überlegungen hat die Schrödinger-Gleichung die Form:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi \right] \psi \quad (7.1.10)$$

Wenn wir die Eichfreiheit nutzen und die Coulomb-Eichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  wählen, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 &= -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{\hbar}{2im} \frac{e}{c} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - \frac{\hbar e}{imc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \end{aligned} \quad (7.1.11)$$

und damit insgesamt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \psi + \frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi + e\Phi \psi \quad (7.1.12)$$

**Schrödinger-Gleichung  
für Teilchen in allgemei-  
nen elektromagnetischen  
Feldern**

## 7.2 Bewegung im konstanten Magnetfeld

Für eine konstante magnetische Induktion  $\vec{B}$  schreiben wir

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} [\vec{x} \times \vec{B}] \quad (7.2.1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\vec{\nabla} \times \vec{A}]_i &= -\frac{1}{2} \sum_{jkr s} \varepsilon_{ijk} \partial_j \varepsilon_{krs} x_r B_s = -\frac{1}{2} \sum_{jks} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kjs} B_s \\ &= -\frac{1}{2} \sum_s \underbrace{\sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{kjs}}_{=-2\delta_{is}} B_s = B_i \end{aligned} \quad (7.2.2)$$

Außerdem:  $\Phi = 0$

Damit lassen sich die Terme in der Schrödinger-Gleichung in Coulomb-Eichung durch die magnetische Induktion  $\vec{B}$  ausdrücken:

$$\frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi = -\frac{1}{2} \frac{i\hbar e}{mc} (\vec{x} \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla} \psi = \frac{i\hbar e}{2mc} (\vec{x} \times \vec{\nabla}) \cdot \vec{B} \psi = -\frac{e}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B} \psi \quad (7.2.3)$$

Spatprodukt:  $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} = -(\vec{a} \times \vec{c}) \cdot \vec{b}$

$$\frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{x} \times \vec{B})^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{x}^2 \vec{B}^2 - (\vec{x} \cdot \vec{B})^2) \psi \quad (7.2.4)$$

wobei wir die Lagrange-Identität  $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{c} \times \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{b} \cdot \vec{c})(\vec{a} \cdot \vec{d})$  benutzt haben.

Wir nehmen nun noch o.B.d.A. an, dass  $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$  und schreiben  $B = |\vec{B}| \equiv B_z$ . Dann ist

$$\frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} [(x^2 + y^2 + z^2)B^2 - z^2 B^2] \psi = \frac{e^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) B^2 \psi \quad (7.2.5)$$

Wir behandeln nun den Fall schwacher Felder, d.h. wir vernachlässigen den Beitrag quadratisch in  $\vec{A}$  bzw.  $\vec{B}$ .

Das **magnetische Moment**  $\vec{\mu}$  ist klassisch über das Drehmoment  $\vec{M}$  definiert, das durch das  $\vec{B}$ -Feld induziert wird:

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \mu B \sin \vartheta \quad \text{mit} \quad \mu = |\vec{\mu}| \quad \text{und} \quad \vartheta = \angle(\vec{\mu}, \vec{B}) \quad (7.2.6)$$

Die Energie, ein zunächst senkrecht ( $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ) ausgerichtetes magnetisches Moment in einem Winkel  $\vartheta$  umzuorientieren ist

$$E = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\vartheta} \mu B \sin \vartheta' d\vartheta' = -\mu B [\cos \vartheta']_{\frac{\pi}{2}}^{\vartheta} = -\mu B \cos \vartheta = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (7.2.7)$$

Wir identifizieren also im Hamiltonoperator  $\frac{e}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B}$  mit  $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , wobei der Operator des Bahnmagnetischen Moments gegeben ist durch

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{L} = \frac{e}{e_0} \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (7.2.8)$$

Dabei ist das **Bohrsche Magneton**

$$\mu_B = \frac{e_0 \hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{G}} \quad (7.2.9)$$

Wir vergleichen bei dieser Gelegenheit mit einem Teilchen auf einer klassischen Bahn:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2c} \int \vec{r} \times \vec{j} d^3r = \frac{1}{2c} \int \vec{r} \times \underbrace{\vec{v}(t) e \delta^3(\vec{r} - \vec{x}(t))}_{=\vec{j}} d^3r = \frac{e}{2c} \vec{x}(t) \times \vec{v}(t) \quad (7.2.10)$$

Mit dem Drehimpuls  $\vec{L} = m\vec{x} \times \vec{v}$  folgt damit für das magnetische Moment

$$\vec{\mu} = \frac{e\vec{L}}{2mc} \quad (7.2.11)$$

Das klassische Bahnmagnetische Moment und der quantenmechanische Operator entsprechen einander damit nach dem Korrespondenzprinzip.

Für schwache  $\vec{B}$ -Felder gilt also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B} \right] \psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \right] \psi \quad (7.2.12)$$

### 7.3 Normaler Zeeman-Effekt

Wir benutzen diese Überlegungen nun, um den Hamiltonoperator für ein Wasserstoffatom in einem schwachen, konstanten Magnetfeld in  $z$ -Richtung aufzustellen ( $B = |\vec{B}|$ ):

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} B L_z \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e_0^2}{r} \quad (7.3.1)$$

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 6 folgt damit

$$H\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \left[ -\frac{me_0^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{e\hbar}{2mc} m_l B \right] \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \quad (7.3.2)$$

Zur besseren Unterscheidung von der Masse  $m$  haben wir hier den Eigenwert von  $L_z$  mit  $m_l$  benannt. Die Eigenfunktionen mit externem Feld sind also identisch mit denen ohne Feld. Die Eigenwerte sind jedoch

$$E_{n,l,m_l} = -\frac{me_0^4}{2\hbar^2 n^2} + \hbar\omega_L m_l \quad (7.3.3)$$

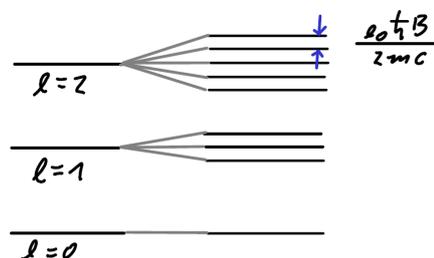
mit der **Larmor-Frequenz**

$$\omega_L = -\frac{eB}{2mc} = \frac{e_0 B}{2mc} \quad (7.3.4)$$

Das Magnetfeld hebt also die Energieentartung der Zustände mit gleichen  $n, l$  aber verschiedenen  $m_l$  auf.

Dies lässt sich in dem rechts abgebildeten Termschema skizzieren.

Es wird also das Auftreten von  $2l+1$  benachbarten Linien vorhergesagt. Stattdessen beobachtet man



- in Atomen mit ungeradem  $Z$  eine Aufspaltung in eine gerade Anzahl an Linien.  $\rightarrow$  Der Drehimpuls ist die Hälfte einer ganzen Zahl,
- dass die Linien nicht äquidistant sind.

Dieses reale Verhalten wird als **anomaler Zeeman-Effekt** bezeichnet. Theoretisch lässt sich dieser erklären, indem man den Elektronen einen Eigendrehimpuls – genannt Spin  $s$  – von  $s = \frac{1}{2}$  zuordnet [Goudsmit und Uhlenbeck (1925)]. Auch lässt sich damit das Stern-Gerlach Experiment (Kapitel 8) korrekt deuten.

## 7.4 Freie Bewegung im Magnetfeld

Wir betrachten wieder ein Magnetfeld in  $z$ -Richtung. Klassisch erzwingt dieses wegen der Lorentz-Kraft die Bewegung geladener Teilchen auf Kreisbahnen. Wir wählen:

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} Bx \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \quad (7.4.1)$$

Mit  $\Phi = 0$  folgt dann für den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p} - \frac{e}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_z^2) + \frac{1}{2m} \left( p_y - \frac{e}{c} Bx \right)^2 \quad (7.4.2)$$

Es gilt  $[p_z, H] = 0$  und  $[p_y, H] = 0$ . Mit dem Separationsansatz

$$\psi(\vec{x}) = \xi(x) e^{ik_y y + ik_z z} \quad (7.4.3)$$

ergibt sich für die Schrödingergleichung für  $\xi(x)$

$$\left[ \frac{p_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{1}{2m} \left( \hbar k_y - \frac{e}{c} B_x \right)^2 \right] \xi(x) = E \xi(x) \quad (7.4.4)$$

Mit der Zyklotronfrequenz  $\omega_c = \frac{eB}{mc}$  ist diese äquivalent zu folgender Darstellung

$$\left[ \frac{p_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_c^2 \left( x - \frac{\hbar k_y}{m \omega_c} \right)^2 \right] \xi(x) = E \xi(x) \quad (7.4.5)$$

Auf der linken Seite ist der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator mit Verschiebung der Grundzustandsenergie (Bewegung in  $z$ -Richtung) und des Koordinatenursprungs. Für die Energieeigenwerte ergibt sich

$$E_n = \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (\mathbf{Landau-Niveaus}) \quad (7.4.6)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen ergeben sich zu

$$\xi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi} x_0}} e^{-\frac{s^2}{2}} H_n(s) \quad \text{mit} \quad s = \frac{x}{x_0} \quad \text{und} \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega_c}} \quad (7.4.7)$$

## 7.5 Eichtransformation

Die klassische Bewegungsgleichung hängt nur von  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  ab, ist also eichinvariant. Die Schrödingergleichung hängt dagegen von den Vektorpotentialen ab. Es stellt sich also die Frage, wie sich die Lösungen unter Eichtransformationen  $\Lambda(\vec{x}, t)$  ändern.

Transformation der Eichpotentiale:

$$\vec{A} \mapsto \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \Lambda \quad (7.5.1)$$

$$\Phi \mapsto \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Lambda \quad (7.5.2)$$

Wir behaupten, dass die Wellenfunktionen folgendermaßen transformiert:

$$\psi(\vec{x}, t) \mapsto \psi'(\vec{x}, t) = e^{\frac{ie}{\hbar c} \Lambda(\vec{x}, t)} \psi(\vec{x}, t) \quad (7.5.3)$$

Zum Beweis gehen wir aus von der Schrödinger-Gleichung:

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right)^2 + e \Phi(\vec{x}, t) \right] \psi(\vec{x}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) \quad (7.5.4)$$

Multipliziere von links mit  $e^{\frac{ie}{\hbar c} \Lambda}$  und tausche den Faktor nach rechts durch unter zweimaliger Verwendung der Identität

$$e^{f(y)} \frac{\partial}{\partial y} = \left( \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial f(y)}{\partial y} \right) e^{f(y)} \quad (7.5.5)$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} - \frac{\hbar}{i} \frac{ie}{\hbar c} \vec{\nabla} \Lambda \right)^2 + e \Phi \right] e^{\frac{ie}{\hbar c} \Lambda} \psi(\vec{x}, t) = i \hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} - \frac{ie}{\hbar c} \frac{\partial \Lambda}{\partial t} \right) e^{\frac{ie}{\hbar c} \Lambda} \psi(\vec{x}, t)$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}' \right)^2 + e \Phi' \right] \psi'(\vec{x}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{x}, t) \quad (7.5.6)$$

Da  $|\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\psi'(\vec{x}, t)|^2$  ist, sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten unabhängig von der Wahl der Eichung.

## 7.6 Aharonov-Bohm Effekt

Betrachte ein zeitlich konstantes Magnetfeld, welches in einem bestimmten Gebiet verschwinden soll.

- Wegen  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{A}$  ist in diesem Gebiet rotationsfrei.
- $\vec{A}$  kann als Gradient eines skalaren Feldes geschrieben werden:

$$\vec{A} = \vec{\nabla} \Xi(\vec{x}) \quad \text{mit} \quad \Xi(\vec{x}) = \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s} \quad (7.6.1)$$

Wegen der Rotationsfreiheit von  $\vec{A}$  ist dieses Integral wegunabhängig.

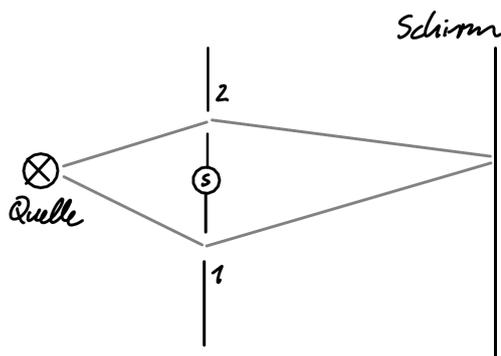
Es soll außerdem  $\vec{E}(\vec{x}) \equiv 0$  sein, was wir mit der Wahl  $\Phi(\vec{x}, t) \equiv 0$  und  $\dot{\vec{A}}(\vec{x}, t) = 0$  erreichen.

Mit der Wahl  $\Lambda = -\Xi$  ist  $\vec{A}'(\vec{x}, t) = 0$  im feldfreien Gebiet – Das Vektorpotential wurde wegge-eicht:

$$\psi' = \psi e^{-\frac{ie}{\hbar c} \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s}} \quad (7.6.2)$$

Das Aharonov-Bohm Interferenzexperiment hat nun den folgenden Aufbau:

Es ist das klassische Doppelspaltexperiment, bei welchem auf dem Schirm Interferenzmaxima und -minima auftreten. Hinzu kommt eine Spule, die sich im Gebiet, in dem die Wellenfunktion verschwindet (also z.B. zwischen den beiden Spalten), befindet. Durch die Spule soll ein magnetischer Fluss



$$\Phi_B = \int \vec{B} \cdot d\vec{A} = \int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{A} \quad (7.6.3)$$

fließen, welchen wir ein- und ausschalten können.

$\psi_{i,B}$ : Wellenfunktion durch Spalt  $i$  mit Magnetfeld,

$\psi_{i,0}$ : Wellenfunktion durch Spalt  $i$  ohne Magnetfeld.

Gemäß obiger Überlegungen gilt

$$\psi_{i,B}(\vec{x}) = \psi_{i,0}(\vec{x}) e^{\frac{ie}{\hbar c} \int_i \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s}} \quad (7.6.4)$$

wobei das Subskript  $i = 1, 2$  am Integrationssymbol für den Weg durch einen der Spalte steht. Sind beide Spalte geöffnet, ergibt sich die Wellenfunktion als folgende Superposition

$$\psi_B(\vec{x}) = \psi_{1,B}(\vec{x}) + \psi_{2,B}(\vec{x}) = \left( \psi_{1,0}(\vec{x}) e^{\frac{ie}{\hbar c} \Phi_B} + \psi_{2,0}(\vec{x}) \right) e^{\frac{ie}{\hbar c} \int_2 \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s}} \quad (7.6.5)$$

wobei wir benutzt haben

$$\int_1 \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s} - \int_2 \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s} = \oint \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s} = \int (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{A} = \Phi_B \quad (7.6.6)$$

Mit einer Änderung des Flusses  $\Phi_B$  ändert sich somit auch das Interferenzbild.

Etwas genauer können wir die von den Spalten ausgehenden Zylinderwellen betrachten:

$$\psi_{i,0}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{r_i}} e^{ikr_i} \quad r_i = |\vec{x} - \vec{x}_i| \quad (7.6.7)$$

wobei  $\vec{x}_i$  der Ort des Spaltes  $i$  ist und  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ . Interferenzmaxima treten dann auf für

$$kr_1 + \frac{e}{\hbar c} \Phi_B - kr_2 = 2\pi n \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{Z} \quad (7.6.8)$$

oder entsprechend

$$r_1 - r_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left( 2\pi n - \frac{q}{\hbar c} \Phi_B \right) \quad (7.6.9)$$

Während die Phasen von  $\psi_{i,B}$  eichabhängig sind, ist die relative Phase eichunabhängig, was daraus folgt, dass das geschlossene Wegintegral über  $\vec{\nabla} \Xi(\vec{x})$  verschwindet, oder äquivalent, dass der magnetische Fluss eichinvariant ist. Anders als in den Newton'schen Bewegungsgleichungen lassen sich in der Schrödinger-Gleichung die Eichpotentiale also nicht vermeiden und wir haben hier ein Beispiel für einen physikalischen Effekt von  $\vec{A}$  selbst in Regionen, in denen  $\vec{E} = 0$  und  $\vec{B} = 0$ .

Wir erinnern noch kurz an die Bedeutung magnetischer Flüsse durch ringförmige Supraleiter. Für diese muss gelten, dass

$$\psi_{i,B}(\vec{x}) = \psi_{i,0}(\vec{x}) e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}} \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s}} \quad (7.6.10)$$

periodisch ist. Hierbei liegt  $\vec{x}$  im supraleitenden Ring. Demnach muss gelten

$$\begin{aligned} \frac{q}{\hbar c} \oint \vec{A}(\vec{s}) \cdot d\vec{s} &= \frac{q}{\hbar c} \Phi = 2\pi n \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{Z} \quad \text{oder} \\ \Phi &= -n\Phi_0 \quad \text{mit} \quad \Phi_0 = -\frac{2\pi\hbar c}{q} \end{aligned} \quad (7.6.11)$$

Ein Cooper-Paar im Supraleiter besteht aus zwei Elektronen, also ist das Flussquantum

$$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{|e|} \quad (7.6.12)$$

Die Flussquantisierung ist wesentlich für die Funktionsweise von SQUID-Detektoren<sup>10</sup> zur Präzisionsmessung von Magnetfeldänderungen.

---

<sup>10</sup>superconducting quantum interference device

## 8 Spin und Addition von Drehimpulsen

### 8.1 Direktes Produkt

Haben wir es mit mehreren Teilchen zu tun, oder hat ein Teilchen neben seinem Ort weitere intrinsische Eigenschaften (z.B. Eigendrehimpuls), dann ist die Beschreibung durch die Ortswellenfunktion in  $n$  Dimensionen nicht mehr ausreichend.

Sind  $|\xi_i\rangle \in \mathcal{H}_i$  Hilbertraumvektoren, dann definieren wir das **Tensorprodukt**

$$|\xi_1\rangle \otimes |\xi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\xi_N\rangle \equiv |\xi_1\rangle|\xi_2\rangle\dots|\xi_N\rangle \equiv |\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N \quad (8.1.1)$$

Im Produktraum wirken die Operatoren folgendermaßen:

$$A_1 \otimes \dots \otimes A_N |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle = |A_1 \xi_1, \dots, A_N \xi_N\rangle \quad (8.1.2)$$

Das Skalarprodukt ist gegeben durch

$$\langle \xi_1, \dots, \xi_N | \zeta_1, \dots, \zeta_N \rangle = \langle \xi_1 | \zeta_1 \rangle \dots \langle \xi_N | \zeta_N \rangle \quad (8.1.3)$$

**Beispiel:** Zweiteilchenzustand

$\vec{u}$  und  $\vec{v}$  sind die Orte des ersten bzw. des zweiten Teilchens

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = |\psi_1, \psi_2\rangle \quad (8.1.4)$$

Die Zweiteilchen-Ortswellenfunktion ist dann gegeben durch

$$\psi(\vec{u}, \vec{v}) = (\langle \vec{u} | \otimes \langle \vec{v} |) |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = \psi_1(\vec{u}) \psi_2(\vec{v}) \quad (8.1.5)$$

Zu dem Beispiel der Kombination verschiedener Eigenschaften (Ort und Spin) kommen wir im Folgenden.

### 8.2 Intrinsischer Drehimpuls (Spin 1)

Gesucht:

- Effektive Beschreibung von Systemen mit Bahndrehimpuls als punktförmige Teilchen (z.B.  $\rho$ -Mesonen)
- oder die Beschreibung eines punktförmigen Elementarteilchens mit Drehimpuls als intrinsischer Eigenschaft: **Spin**

Die nichtrelativistische Quantenmechanik (ebenso wie die Mechanik) soll invariant unter Galilei-Transformation sein.

Wir benötigen also Größen, die kovariant transformieren: Skalare, Vektoren & Tensoren:

Skalar:  $S' = S$

Vektor:  $\vec{A}' = e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \vec{A}$

Tensor:  $T'_{ij\dots} = \sum_{i',j',\dots} \left[ e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \right]_{ii'} \left[ e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \right]_{jj'} \dots \cdot T_{i',j',\dots}$

Bisher: Wellenfunktion als skalare Größe

Nun: Vektoren

Wir erinnern dazu an die Drehimpulsalgebra

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad (8.2.1)$$

und daran, dass die  $L_i$  Erzeugende von Drehungen sind:

$$\psi'(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}}\psi(\vec{x}) \quad (8.2.2)$$

Für eine vektorwertige Wellenfunktion werden die Polarisationszustände  $|\varepsilon_i\rangle$  durch folgende Zuordnung definiert:

$$\vec{e}_i \leftrightarrow |\varepsilon_i\rangle \Rightarrow \langle \varepsilon_i | \varepsilon_j \rangle = \vec{e}_i^\dagger \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij} \quad (8.2.3)$$

Diese Basisvektoren spannen den Hilbertraum  $\mathbb{R}^3$  auf.

**Wellenfunktion:**

$$\psi(\vec{x}) = \sum_{i=x,y,z} \psi_i(\vec{x}) \vec{e}_i \quad (8.2.4)$$

**Zustand:**

$$|\vec{\psi}\rangle = \int \sum_{i=x,y,z} \psi_i(\vec{x}) \underbrace{|\vec{x}\rangle \otimes |\varepsilon_i\rangle}_{\substack{\text{direktes Produkt} \\ L^2 \otimes \mathbb{R}^3}} d^3x \quad (8.2.5)$$

**Transformation:**

$$\begin{aligned} \vec{e}' &= e^{\vec{\varphi}\cdot\vec{\Lambda}}\vec{e} = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot(i\hbar\vec{\Lambda})}\vec{e} \\ \vec{\psi}'(\vec{x}) &= \sum_{i=x,y,z} \left( e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot\vec{L}} \psi_i(\vec{x}) \right) \sum_j \left[ e^{\vec{\varphi}\cdot\vec{\Lambda}} \right]_{ij} \vec{e}_j \end{aligned} \quad (8.2.6)$$

Bezeichne

$$\mathcal{D}^{(\text{Spin})}(\vec{\varphi}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{\varphi}\cdot(i\hbar\vec{\Lambda})} \quad \text{und} \quad \mathcal{D}^{(\text{Bahn})}(\vec{\varphi}) = \mathcal{D}(\vec{\varphi}) \quad (8.2.7)$$

$$\Rightarrow |\vec{\psi}'\rangle = \mathcal{D}^{(\text{Bahn})}(\vec{\varphi}) \otimes \mathcal{D}^{(\text{Spin})}(\vec{\varphi}) |\vec{\psi}\rangle \quad (8.2.8)$$

Außerdem hatten wir bereits bemerkt, dass

$$[i\hbar\Lambda_i, i\hbar\Lambda_j] = \varepsilon_{ijk} (i\hbar)^2 \Lambda_k \quad (8.2.9)$$

die Drehimpulsalgebra erfüllt.

Wir postulieren nun, dass Operatoren, welche Drehungen erzeugen, Drehimpulsoperatoren sind. Der Beweis dafür lässt sich letztlich in der Quantenfeldtheorie mit Hilfe des Noether-Theorems führen. Wir werden aber nun sehen, dass dieses Postulat zu einer Beschreibung des Spins im Einklang mit den allgemeinen Eigenschaften des quantenmechanischen Drehimpuls führt.

Wir definieren den **Spinoperator** für ein Vektorteilchen

$$\vec{S}_v = i\hbar\vec{\Lambda} \quad (8.2.10)$$

Wir erinnern an die explizite form

$$\Lambda_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \Lambda_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \Lambda_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.2.11)$$

$$\Rightarrow \vec{S}_v^2 = 2\hbar^2 \mathbb{1} = \hbar^2 s_v (s_v + 1) \Rightarrow s_v = 1 \quad (8.2.12)$$

⇒ Vektorteilchen haben einen Drehimpuls vom Betrag  $\hbar s_v = \hbar$ , man sagt auch „Spin-1“

Insbesondere gilt dies auch für Photonen, wobei allerdings das hier geführte Argument relativistisch verallgemeinert werden muss.

Die Eigenwerte von

$$S_{v_z} = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.2.13)$$

sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \pm\hbar \quad (m_v = \pm 1) & \quad \text{mit Eigenvektoren} \quad \frac{\vec{e}_1 \pm \vec{e}_2}{\sqrt{2}} \\ 0 \quad (m_v = 0) & \quad \text{mit Eigenvektor} \quad \vec{e}_3 \end{aligned} \quad (8.2.14)$$

Mit  $-s_v \leq m_v \leq s_v$  und  $m_v \in \mathbb{Z}$  wie für den Bahndrehimpuls.

### 8.3 Stern-Gerlach-Experiment

Die Energie eines magnetischen Dipols im Feld ist gegeben durch

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (8.3.1)$$

Diese Energie führt zu einer Kraft auf den Dipol, welche durch

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} H = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) \quad (8.3.2)$$

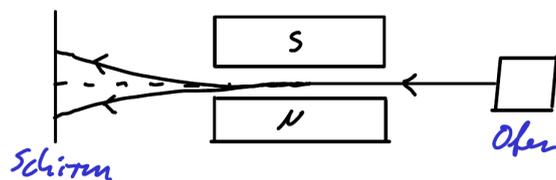
gegeben ist. Im Versuch von Stern & Gerlach (1922) wurde ein inhomogenes Feld mit einem Magneten mit asymmetrischen Polen erzeugt.

Durch dieses Feld werden längs (in die Papierebene) Silberatome gesendet. Neben abgeschlossenen Schalen haben diese Atome ein Elektron im s-Orbital ( $l = 0, m = 0$ ).

Aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses erwarten wir  $\vec{\mu} = \vec{0}$  und damit keine Ablenkung im Feld.



Stattdessen wird eine Aufspaltung in zwei Linien gefunden. Dies kann mit einem intrinsischen



Spin des Elektrons erklärt werden – allerdings nicht mit Spin 1, da die Linie ohne Ablenkung für  $m_v = 0$  nicht auftritt.

- Man benötigt stattdessen  $s_v = \frac{1}{2}$ , so dass mit  $-s_v \leq m_v \leq s_v$  und  $\Delta m_v \in \mathbb{Z}$  nur  $m_v = \pm \frac{1}{2}$  erlaubt ist.
- Dies würde auch das Auftreten einer geraden Zahl an Linien im anomalen Zeeman-Effekt erklären.

## 8.4 Spin 1/2

Gesucht ist Spinoperator  $\vec{S}$ ,

- welcher die Drehimpulsalgebra erfüllt
- mit Eigenwerten  $\hbar s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar$  ( $\rightarrow s = \frac{1}{2}$ ) von  $\vec{S}^2$
- mit Eigenwerten  $\pm \frac{\hbar}{2}$  von  $S_i$

Wir lösen dieses Problem mit einem konstruktiven Ansatz. Dazu betrachten wir o.B.d.A. Eigenzustände von  $S_z$  mit der Eigenschaft

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \quad S_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \quad (8.4.1)$$

Da  $S_z$  hermitesch ist, müssen die Eigenzustände orthogonal sein. Desweiteren sollen diese Zustände auf 1 normiert sein

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1 \quad (8.4.2)$$

Diese Forderungen lassen sich realisieren mit der konkreten Spinor-Repräsentation

$$|\uparrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m = +\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow\rangle = |s = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.4.3)$$

und

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.4.4)$$

Die Leiteroperatoren sind dann gegeben durch

$$\begin{aligned} |l, m \pm 1\rangle &= \frac{L_{\pm} |l, m\rangle}{\hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}} \\ \Rightarrow |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle &= \frac{1}{\hbar} S_{\pm} |\frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (8.4.5)$$

Da außerdem für die Leiteroperatoren des Spins gilt

$$S_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \quad S_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (8.4.6)$$

folgt für die in Gleichung (8.4.3) gegebene Spinor-Repräsentation

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\hbar} S_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{\hbar} S_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar} \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.4.7)$$

Für die Leiteroperatoren des Drehimpulses gilt

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (8.4.8)$$

Die gesuchten Matrizen  $S_x$  und  $S_y$  ergeben sich damit zu

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.4.9)$$

$$S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (8.4.10)$$

Wir führen nun die **Pauli-Matrizen** ein:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.4.11)$$

Mit diesen lässt sich der Spin-Operator schreiben als

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (8.4.12)$$

In der Tat ist damit die Drehimpulsalgebra erfüllt

$$[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k \quad (8.4.13)$$

z.B. folgt dies aus dem Kommutator der Pauli-Matrizen, welchen wir gemeinsam mit weiteren nützlichen Eigenschaften notieren

- $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1}$
- $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$  und zyklisch  $\Leftrightarrow [\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$
- $\{\sigma_x, \sigma_y\} = 0$  und zyklisch
- $\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i \cdot \mathbb{1}$
- $\text{Tr}\sigma_x = \text{Tr}\sigma_y = \text{Tr}\sigma_z = 0$
- $\det \sigma_x = \det \sigma_y = \det \sigma_z = -1$
- $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + \varepsilon_{ijk}\sigma_k$

Der Zusammenhang zwischen einem allgemeinen Spin-Ket  $|\alpha\rangle$  und den Spinoren ist gegeben durch

$$|\alpha\rangle = \alpha_+ |\uparrow\rangle + \alpha_- |\downarrow\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \chi_\alpha = \chi_+ \langle \uparrow | \alpha \rangle + \chi_- \langle \downarrow | \alpha \rangle$$

$$|\alpha\rangle = |\uparrow\rangle \chi_+^\dagger \cdot \chi_\alpha + |\downarrow\rangle \chi_-^\dagger \cdot \chi_\alpha \quad (8.4.14)$$

Entsprechend dem Fall für Spin-1 schreiben wir den Produktzustand als

$$|\Psi\rangle = \int [\psi_+(\vec{x})|\vec{x}\rangle \otimes |\uparrow\rangle + \psi_-(\vec{x})|\vec{x}\rangle \otimes |\downarrow\rangle] d^3x \quad (8.4.15)$$

Nützlich ist die konkrete Darstellung der Wellenfunktion als Spinor

$$\Psi(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = \chi_+ \langle \vec{x}, \uparrow | \Psi \rangle + \chi_- \langle \vec{x}, \downarrow | \Psi \rangle$$

$$\Leftrightarrow |\Psi\rangle = \int [\chi_+^\dagger \Psi(\vec{x})|\vec{x}, \uparrow\rangle + \chi_-^\dagger \Psi(\vec{x})|\vec{x}, \downarrow\rangle] d^3x \quad (8.4.16)$$

Die Normierung des Zustandes hat dann die Form

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int (|\psi_+(\vec{x})|^2 + |\psi_-(\vec{x})|^2) d^3x = 1 \quad (8.4.17)$$

## 8.5 Magnetisches Moment

Zur Erklärung des Stern-Gerlach Versuchs muss der Spin an das Magnetfeld koppeln. In Kapitel 7 haben wir für den Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  folgenden Zusammenhang mit dem magnetischen Moment gefunden

$$\vec{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{e}{2mc} \vec{L} \quad (8.5.1)$$

Analog ist hier

$$\vec{\mu}_{\text{Spin}} = g \frac{e}{2mc} \vec{S} \quad (8.5.2)$$

wobei  $g$  der gyromagnetische Faktor (Landé-Faktor) ist. Die Dirac-Gleichung sagt für das Elektron  $g = 2$  voraus und die experimentelle Bestätigung dieser Vorhersage ist ein wesentlicher Erfolg der **relativistischen** Quantenmechanik.

Tatsächlich ist  $g = 2 \cdot (1 + O(\alpha))$ , mit der Sommerfeldkonstante  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ . Der Vergleich der Korrekturen mit der Rechnung aus der Quantenelektrodynamik führt zum genauesten Test dieser Theorie.

Für die Wechselwirkung im Magnetfeld haben wir also den folgenden Beitrag zum Hamiltonoperator

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{2mc} (\underbrace{\vec{L} \otimes \mathbb{1}}_{\text{Spinorraum}} + g \cdot \underbrace{\mathbb{1} \otimes \vec{S}}_{\text{Ortsraum}}) \cdot \vec{B} \equiv \frac{e}{2mc} (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (8.5.3)$$

Dabei wird wie angedeutet die eigentlich erforderliche Produktschreibweise unterdrückt, da klar ist, in welchem Hilbertraum  $\vec{L}$  bzw.  $\vec{S}$  wirken.

Schließlich merken wir noch an, dass  $g_{\text{Proton}} = 5,59$ , während für das Neutron  $\vec{\mu}_{\text{Neutron}} = -3,83 \frac{e_0}{2m_n c}$  ist – selbst neutrale Teilchen können also ein magnetisches Moment haben.

## 8.6 Drehungen von Spinoren

Spinoren werden mittels folgender Operatoren gedreht

$$\mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\vec{\varphi}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{S}} \quad (8.6.1)$$

Da  $\vec{S}$  hermitesch ist, ist  $\mathcal{D}$  unitär. Außerdem gilt für diagonalisierbares  $A$

$$\text{Tr}[\ln(A)] = \ln[\det(A)] \quad (8.6.2)$$

$$\ln[\det(A)] = \ln[\det(S^{-1} \underbrace{A_D}_{\text{diagonal}} S)] = \ln \left( \underbrace{\det(S^{-1}) \det(S)}_{=1} \prod_i A_{Dii} \right) = \sum_i \ln(A_{Dii}) = \text{Tr}[\ln(A_{Dii})]$$

$$\begin{aligned} &= \text{Tr}[\ln(A)] \Rightarrow \det(A) = e^{\text{Tr}[\ln(A)]} \\ &\uparrow \\ &\text{Spur zyklisch, } \dots A_D A_D \dots = S A S^{-1} S A S^{-1} \dots \Rightarrow \text{Tr}[A_D^n] = \text{Tr}[A^n] \end{aligned}$$

Mit  $A = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\varphi} \cdot \vec{S}}$  folgt damit für die Determinante von  $\mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\vec{\varphi})$

$$\det \left[ \mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\vec{\varphi}) \right] = e^{-\frac{i}{\hbar} \text{Tr}[\vec{\varphi} \cdot \vec{S}]} = e^{-\frac{i}{2} \cdot 0} = 1 \quad (8.6.3)$$

Die  $\mathcal{D}^{(\frac{1}{2})}(\vec{\varphi})$  bilden also die Gruppe der unitären  $2 \times 2$  Matrizen mit Einheitsdeterminante, genannt  $SU(2)$ .

Es stellt sich die Frage, ob diese Gruppe isomorph zur Drehgruppe  $SO(3)$  ist. Wir betrachten dazu die Drehung eines Spin-Kets  $|\alpha\rangle$  um den Winkel  $2\pi$  um die  $z$ -Achse

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{i}{\hbar}S_z 2\pi}|\alpha\rangle &= |\uparrow\rangle\chi_+^\dagger \underbrace{e^{-\frac{i}{2}\sigma_z 2\pi}}_{=e^{-i\pi\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}=-\mathbb{1}}\chi_\alpha + |\downarrow\rangle\chi_-^\dagger e^{-\frac{i}{2}\sigma_z 2\pi}\chi_\alpha \\
 &= -|\uparrow\rangle\chi_+^\dagger\chi_\alpha - |\downarrow\rangle\chi_-^\dagger\chi_\alpha = -|\alpha\rangle
 \end{aligned}
 \tag{8.6.4}$$

Bei einer Drehung um  $2\pi$  geht also  $|\alpha\rangle$  in  $-|\alpha\rangle$  über. Für  $|\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$  ist dagegen ein Vielfaches von  $4\pi$  nötig.

Die Gruppen  $SU(2)$  und  $SO(3)$  sind also nur lokal isomorph, d.h. die Abbildung

$$\mathcal{D}^{(\text{Spin } \frac{1}{2})}(\vec{\varphi}) \longrightarrow \mathcal{D}^{(\text{Spin } 1)}(\vec{\varphi})
 \tag{8.6.5}$$

ist nur ein lokaler Isomorphismus, da

$$\mathcal{D}^{(\text{Spin } \frac{1}{2})}(\vec{\varphi}) \neq \mathcal{D}^{(\text{Spin } \frac{1}{2})}\left(\vec{\varphi} + 2\pi\frac{\vec{e}}{|\vec{\varphi}|}\right)
 \tag{8.6.6}$$

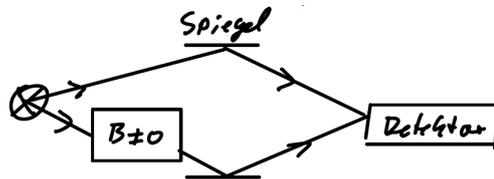
beide jedoch auf das gleiche Element in  $SO(3)$  abbilden.

Der Effekt ist tatsächlich physikalisch: Neutronen lassen sich aufgrund ihres magnetischen Moments mittels Spin Präzession im Magnetfeld drehen.

Präzessionsfrequenz:

$$\omega = g_n \frac{e_0 B}{\hbar m_n c} \quad \text{mit} \quad g_n = -1,91
 \tag{8.6.7}$$

Seit  $T$  die Zeit, welche die Neutronen benötigen, die  $B \neq 0$  Region zu durchlaufen. Variiert man das Magnetfeld, dann findet man zwischen zwei Interferenzmaxima:



$$\Delta\omega T = g_n \frac{e_0 \Delta B}{\hbar m_n c} = 4\pi \Rightarrow \Delta B = \frac{4\pi \hbar m_n c}{e_0 g_n}
 \tag{8.6.8}$$

Entsprechende Experimente wurden 1975 tatsächlich durchgeführt und sind eine glänzende Bestätigung von Paulis Spinorentheorie.

Neben dreidimensionalen Vektoren und aus diesen gebildeten Tensoren, welche schon aus der klassischen Physik bekannt sind, gibt es in der Quantenmechanik zusätzlich Spinoren (und daraus gebildete Tensoren, welche wir in dieser Vorlesung nicht behandeln). Diese sind auch in der Natur realisiert. Als komplexe Objekte tauchen diese in der klassischen Physik nicht auf. Vektoren, Spinoren und daraus abgeleitete Objekte (Tensoren) erschöpfen die Darstellungen der Drehgruppe.

## 8.7 Drehmatrizen

Sei nun  $\vec{J}$  ein allgemeiner Drehimpulsoperator (Spin, Bahn oder eine Kombination aus diesen) mit Eigenwerten und -zuständen

$$\vec{J}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle \quad J_z|j, m\rangle = \hbar m|j, m\rangle
 \tag{8.7.1}$$

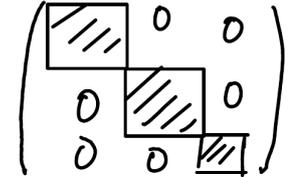
Dann definieren wir die Wigner- $\mathcal{D}$ -Matrix als

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R(\vec{\varphi})) = \langle j, m' | e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{\varphi}} | j, m \rangle \quad (8.7.2)$$

Da  $[\vec{J}, \vec{J}^2] = 0$  lassen Drehungen  $j$  unverändert, weshalb Matrixelemente zu verschiedenen  $j$  automatisch verschwinden.  $\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}$  ist eine  $(2j+1) \times (2j+1)$  Matrix.

Wirkt der Drehoperator nicht wie hier angenommen auf Drehimpulseigenzustände, dann kann man gruppentheoretisch zeigen, dass sich die Matrixelemente durch eine Basistransformation auf eine blockdiagonale Form bringen lassen:

Die Blöcke entsprechen dabei den  $\mathcal{D}^{(j)}$  und lassen sich nicht weiter in kleinere Blöcke transformieren. Man sagt: Die  $\mathcal{D}^{(j)}$  sind  $(2j+1)$ -dimensionale **irreduzible Darstellungen** der Drehgruppe.



## Kugelflächenfunktionen und Drehmatrizen

Betrachte die Drehung des Einheitsvektors  $|\hat{z}\rangle$  zunächst um den Winkel  $\vartheta$  um die  $y$ -Achse und dann um den Winkel  $\varphi$  um die  $z$ -Achse (vgl. Skizze in Abschnitt 5.4).

$$\Rightarrow |\hat{z}\rangle \rightarrow |\hat{n}\rangle = \mathcal{D}(R(\vartheta, \varphi))|\hat{z}\rangle = \sum_l \sum_m \mathcal{D}(R(\vartheta, \varphi))|l, m\rangle \langle l, m|\hat{z}\rangle \quad (8.7.3)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\langle l, m'|\hat{n}\rangle}_{=Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi)} = \sum_m \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R(\vartheta, \varphi))|l, m\rangle \langle l, m|\hat{z}\rangle \quad (8.7.4)$$

$$\langle l, m|\hat{z}\rangle = Y_{lm}^*(\vartheta=0, \varphi \text{ beliebig}) \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos(\vartheta)) \Big|_{\vartheta=0} \delta_{m0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0} \quad (8.7.5)$$

$Y_{lm}(0, \varphi)=0$  für  $m \neq 0$        $P_{l0}=P_l$

Dabei haben wir benutzt, dass  $L_z|\hat{z}\rangle = 0|\hat{z}\rangle$ , d.h.  $|\hat{z}\rangle$  ist Eigenvektor von  $L_z$  zum Eigenwert  $m=0$ .

$$\Rightarrow \mathcal{D}_{m'0}^{(l)}(R(\vartheta, \varphi)) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm'}^*(\vartheta, \varphi) \quad (8.7.6)$$

## 8.8 Addition von Drehimpulsen: Problemstellung

Klassisch addieren sich Drehimpulse vektoriell. Quantenmechanisch jedoch gilt:

$$[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k \quad (8.8.1)$$

Es lassen sich also nicht alle Vektorkomponenten simultan festlegen. Man muss also eine Basistransformation zwischen den Basissystemen der einzelnen Drehimpulse und dem Basissystem für den Gesamtdrehimpuls bestimmen.

Konkret verdeutlichen wir die Problemstellung am Fall von Spin  $\frac{1}{2}$  & Bahndrehimpuls.

Da wir  $s = \frac{1}{2}$  wählen, unterdrücken wir die Notation von  $s$  und schreiben die Spineigenzustände als

$$|s, m_s\rangle = |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \quad |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle \equiv |\uparrow\rangle, \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |\downarrow\rangle \quad (8.8.2)$$

also

$$\begin{aligned}\vec{S}^2|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle &= \hbar^2\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \\ S_z|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle &= \pm\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = \hbar m_s|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle\end{aligned}\quad (8.8.3)$$

Ort/Spin-Produktzustand:

$$|\vec{x}\rangle \otimes |\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = |\vec{x}; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle \quad (8.8.4)$$

Gesamtdrehimpuls:

$$\vec{J} = \vec{L} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S} \equiv \vec{L} + \vec{S} \quad (8.8.5)$$

wobei wir im letzten Ausdruck die Notation der Identitätsoperatoren unterdrücken.

Drehoperator:

$$\mathcal{D}(R) = \mathcal{D}^{(\text{Bahn})}(R) \otimes \mathcal{D}^{(\text{Spin } \frac{1}{2})}(R) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{L}\cdot\vec{\varphi}} \otimes e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{S}\cdot\vec{\varphi}} \quad (8.8.6)$$

Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}\psi_{\pm}(\vec{x}) = \langle \vec{x}; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2} | \Psi \rangle &= \sum_{n,l,m} \langle \vec{x}; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2} | n, l, m; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2} \rangle \langle n, l, m; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{n,l,m} \psi_{n,l,m}(\vec{x}) \langle n, l, m; \frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2} | \Psi \rangle\end{aligned}\quad (8.8.7)$$

Problemstellung:

Entwickle statt in  $|l, m; s, m_s\rangle$  in  $|j, m_j, l, s\rangle$ , oder allgemein: Wenn

$$\vec{J} = \vec{J}_1 \otimes 1 + 1 \otimes \vec{J}_2 \equiv \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (8.8.8)$$

dann entwickle statt in  $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$  in  $|j, m_j, j_1, j_2\rangle$ , wobei gilt:

$$\begin{aligned}J_{1,2z}|j_{1,2}, m_{1,2}\rangle &= \hbar m_{1,2}|j_{1,2}, m_{1,2}\rangle \\ \vec{J}_{1,2}^2|j_{1,2}, m_{1,2}\rangle &= \hbar^2 j_{1,2}(j_{1,2} + 1)|j_{1,2}, m_{1,2}\rangle \\ \text{und } J_z|j, m_j, j_1, j_2\rangle &= \hbar m_j|j, m_j, j_1, j_2\rangle \\ \vec{J}^2|j, m_j, j_1, j_2\rangle &= \hbar^2 j(j + 1)|j, m_j, j_1, j_2\rangle\end{aligned}\quad (8.8.9)$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle \quad (8.8.10)$$

nennt man **Clebsch-Gordan Koeffizienten**.

Dabei bilden  $\vec{J}_1^2, J_{1z}$  und  $\vec{J}_2^2, J_{2z}$  eine vollständigen Satz, da dies für die jeweiligen Paare gilt und die entsprechenden Unterräume unabhängig sind.

Andererseits kommutieren  $\vec{J}^2, J_z, \vec{J}_1^2$  und  $\vec{J}_2^2$  untereinander, da  $[J_z, \vec{J}_{1,2}^2] = [J_{1z} + J_{2z}, \vec{J}_{1,2}^2] = 0$  und  $[\vec{J}^2, \vec{J}_{1,2}^2] = 0$ , wie man sieht anhand von

$$\vec{J}^2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + 2\vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2 = \vec{J}_1^2 + \vec{J}_2^2 + J_{1z}J_{2z} + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} \quad (8.8.11)$$

Wir werden sehen, dass wir jeden Basisvektor  $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$  in den Zuständen  $|j, m_j, j_1, j_2\rangle$  entwickeln können, so dass auch  $\vec{J}^2, J_z, \vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2$  einen vollständigen Satz bilden.

Wichtig ist allerdings in Erinnerung zu behalten, dass trotz  $[\vec{J}^2, J_z] = 0$  i.A.  $[\vec{J}^2, J_{1,2z}] \neq 0$

Bevor wir die allgemeine Lösung angehen, betrachten wir den Fall  $\vec{J}_1 = \vec{S}_1$  und  $\vec{J}_2 = \vec{S}_2$ , wobei  $\vec{S}_{1,2}$  zwei Spin  $\frac{1}{2}$  Operatoren sind.

$$\Rightarrow \vec{J} \equiv \vec{S} = \vec{S}_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S}_2 \equiv \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (8.8.12)$$

Mit der Notation  $J \rightarrow S, j \rightarrow s$

$$\begin{aligned} \Rightarrow |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= |s_1, m_1; s_2, m_2\rangle \\ |j, m_j, j_1, j_2\rangle &= |s, m_s, s_1, s_2\rangle \end{aligned} \quad (8.8.13)$$

Dies beschreibt z.B. zwei-Elektronen-Systeme wie das Heliumatom.

Da  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$  und  $m_{1,2} = \pm\frac{1}{2}$ , ist die Basis  $|s_1, m_1; s_2, m_2\rangle$  vierdimensional.

In der Basis  $|s, m_s, s_1, s_2\rangle$  existieren folgende Möglichkeiten:

$$s = \begin{cases} 0 & \longrightarrow m_s = 0 \\ 1 & \longrightarrow m_s = -1, 0, 1 \end{cases} \quad (8.8.14)$$

Das heißt, auch diese Basis ist vierdimensional.

Der Zustand mit minimalem  $m_s$  ist offenbar

$$|1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (8.8.15)$$

Wir erzeugen daraus  $m_s = 0, 1$  mit dem Leiteroperator

$$S_+ = S_x + iS_y = S_{1x} + iS_{1y} + S_{2x} + iS_{2y} = S_{1+} + S_{2+} \equiv S_{1+} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes S_{2+} \quad (8.8.16)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar} S_+ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \quad (8.8.17)$$

Mit der korrekten Normierung folgt also

$$|1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle) \quad (8.8.18)$$

Die nochmalige Anwendung des Leiteroperators ergibt dann

$$\frac{1}{\hbar} S_+ |1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} 2 |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \quad (8.8.19)$$

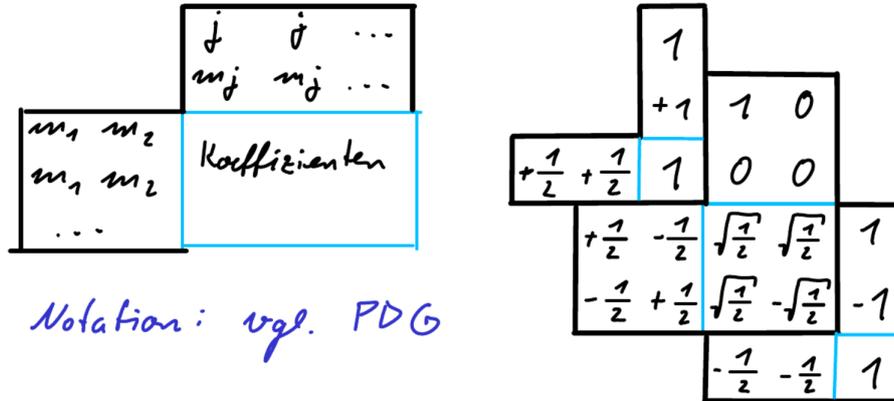
Auch hier folgt dann mit der korrekten Normierung

$$|1, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \quad (8.8.20)$$

Der Zustand zu  $s = 0$  wird orthogonal zu diesen dreien gewählt

$$|0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle) \quad (8.8.21)$$

Wir können nun für dieses Beispiel explizit die nichtverschwindenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten angeben:



## 8.9 Addition allgemeiner Drehimpulse und Bestimmung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Die Entwicklung der Zustände in der Gesamtdrehimpulsbasis durch Zustände in der Basis der beiden Einzeldrehimpulse ist gegeben durch

$$|j, m_j, j_1, j_2\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \underbrace{\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizienten}} \quad (8.9.1)$$

Dabei ist

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2| = \mathbb{1} \quad (8.9.2)$$

im Unterraum der Zustände mit gegebenen  $j_1$  &  $j_2$ .

**Behauptung:** Für  $m_j \neq m_1 + m_2$  verschwinden die Clebsch-Gordan-Koeffizienten.

**Beweis:** Offenbar gilt

$$\underbrace{(J_z - J_{1z} - J_{2z})}_{=0} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = 0 \quad (8.9.3)$$

Linksmultiplikation ergibt:

$$\begin{aligned} \langle j, m_j, j_1, j_2 | (J_z - J_{1z} - J_{2z}) |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= 0 \\ \Rightarrow (m_j - m_1 - m_2) \langle j, m_j, j_1, j_2 | j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (8.9.4)$$

woraus die Behauptung folgt.

**Behauptung:** Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten verschwinden, außer wenn  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ .

Identifizieren wir  $j$  und  $j_{1,2}$  mit der Länge klassischer Vektoren, dann ist dies genau die Dreiecksungleichung.

Quantenmechanisch ist der Beweis etwas mühseliger. Wir übergangen diesen daher an dieser Stelle, zeigen aber als Konsequenz obiger Bedingung, dass beide Basen die gleiche Dimension haben:

$$\text{Dimension der Basis } |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle : N = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$$

$$\text{Dimension der Basis } |j, m_j, j_1, j_2\rangle : N = \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (8.9.5)$$

Zur Bestimmung der Summe nehmen wir hierbei o.B.d.A.  $j_1 \geq j_2$  an.

$$\begin{aligned} \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) &= 2 \left( \frac{(j_1+j_2)(j_1+j_2+1)}{2} - \frac{(j_1-j_2-1)(j_1-j_2)}{2} \right) + j_1 + j_2 - (j_1-j_2) + 1 \\ &= (4j_1j_2 + 2j_1) + 2j_2 + 1 = (2j_1+1)(2j_2+1) \end{aligned}$$

Zusammen mit der Tatsache, dass  $\vec{J}^2$ ,  $J_z$ ,  $\vec{J}_1^2$ ,  $\vec{J}_2^2$  kommutieren, ist nun also klar, dass dieser Satz vollständig ist, da der vollständige Satz  $\vec{J}_1^2$ ,  $J_{1z}$ ,  $\vec{J}_2^2$ ,  $J_{2z}$  ein Basissystem gleicher Größe besitzt, welches den gleichen Unterraum aufspannt.

Entsprechend der Eigenschaften von Transformationen zwischen Basissystemen (Kapitel 3.5) bilden die Clebsch-Gordan-Koeffizienten eine unitäre Matrix. Darüberhinaus ergibt sich aus den im Folgenden besprochenen Rekursionsrelationen, dass die Koeffizienten reell gewählt werden können, so dass sie insgesamt eine orthogonale Matrix bilden. Es ergeben sich daraus folgende Relationen:

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_{m_j} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle \langle j_1, m'_1; j_2, m'_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \\ \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j', m'_j, j_1, j_2 \rangle &= \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \end{aligned} \quad (8.9.6)$$

Mit  $j' = j$  und  $m'_j = m_j = m_1 + m_2$  erhalten wir die nützliche Normierungsbedingung

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle^2 = 1 \quad (8.9.7)$$

An Stelle der Clebsch-Gordan-Koeffizienten werden manchmal die **Wigner-3-j-Symbole** verwendet:

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle = (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (8.9.8)$$

### Rekursionsrelationen für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Wir gehen aus von

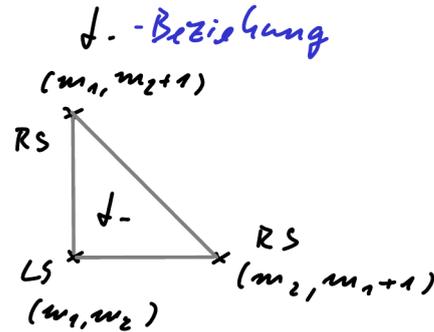
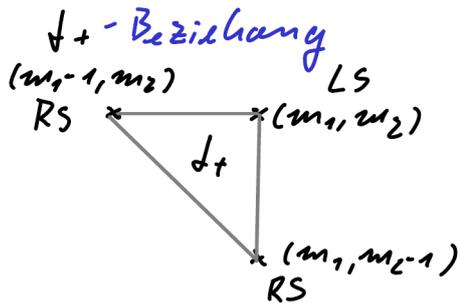
$$\begin{aligned} J_{\pm} |j, m_j, j_1, j_2\rangle &= (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1} \sum_{m_2} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m_j + 1)} |j, m_j \pm 1, j_1, j_2\rangle \\ &= \sum_{m'_1} \sum_{m'_2} \left( \sqrt{(j_1 \mp m'_1)(j_1 \pm m'_1 + 1)} |j_1, m'_1 \pm 1; j_2, m'_2\rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{(j_2 \mp m'_2)(j_2 \pm m'_2 + 1)} |j_1, m'_1; j_2, m'_2 \pm 1\rangle \right) \cdot \langle j_1, m'_1; j_2, m'_2 | j, m_j, j_1, j_2\rangle \end{aligned} \quad (8.9.9)$$

Diese Gleichung multiplizieren wir nun von links mit  $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{LS} &= \hbar \sqrt{(j \mp m_j)(j \pm m_j + 1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j \pm 1, j_1, j_2\rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \langle j_1, m_1 \mp 1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2\rangle \\ &\quad + \hbar \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 \mp 1 | j, m_j, j_1, j_2\rangle = \text{RS} \end{aligned} \quad (8.9.10)$$

Dabei haben wir im ersten Term rechts  $m'_1 = m_1 \mp 1$ ,  $m'_2 = m_2$  gesetzt und im zweiten Term  $m'_1 = m_1$ ,  $m'_2 = m_2 \mp 1$ .

Betrachte nun diese Rekursionsrelationen in der  $m_1, m_2$ -Ebene:

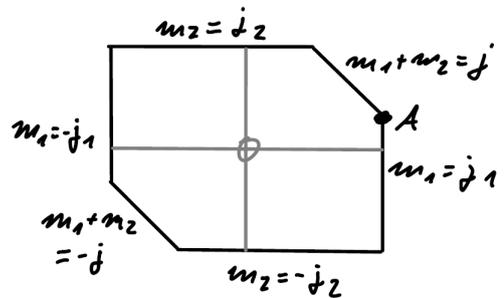


Zeichne nun die Grenzen der erlaubten Region, gegeben durch

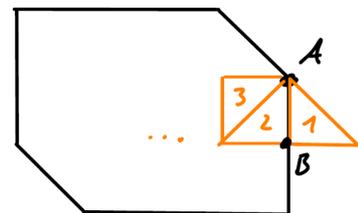
$$|m_1| \leq j_1 \quad |m_2| \leq j_2 \quad -j \leq m_1 + m_2 \leq j \quad (8.9.11)$$

NB: Für  $j_1 + j_2 = j$  haben wir ein Rechteck. Die hier beispielhaft dargestellten Verhältnisse entsprechen

$$j_2 = 3 \quad j_1 = 4 \quad j = 5$$



Wählen wir als Ausgangspunkt  $A$ , so wählen wir als erste Rekursionsrelation ein  $J_-$ -Dreieck, wodurch wir den Koeffizienten  $B$  erhalten, da der dritte Eckpunkt einem verschwindenden verbotenen Koeffizienten entspricht. Es lassen sich dann mit den Rekursionsrelationen aus jeweils zwei bekannten Koeffizienten ein dritter konstruieren.



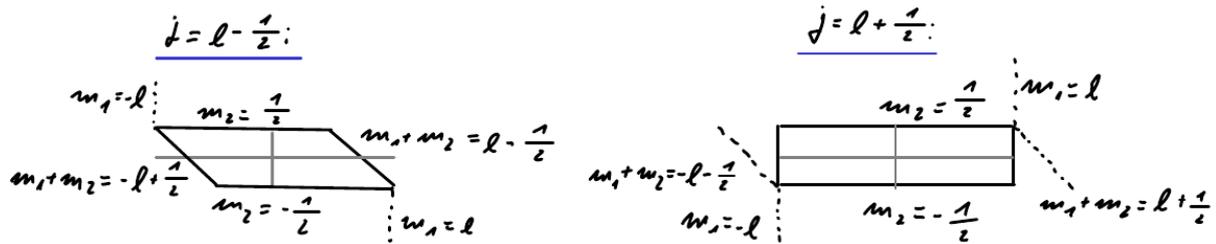
Nutzt man dann die obige Normierungsbedingung für die  $m_1, m_2$  Summe, dann sind die Koeffizienten bis auf einen Faktor gegeben. Es ist klar, dass sofern der Koeffizient am Punkt  $A$  reell ist, dies wie oben behauptet auch für alle anderen Koeffizienten gilt.

Ein einfaches und wichtiges praktisches Beispiel ist die Addition von Spin  $\frac{1}{2}$  zu einem Bahndrehimpuls ( $\rightarrow l$  ganzzahlig), also die Situation im Wasserstoffatom. In obiger allgemeiner Diskussion identifizieren wir dazu

$$j_1 = l \in \mathbb{N} \quad m_1 = m_l \quad j_2 = s = \frac{1}{2} \quad m_2 = m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (8.9.12)$$

$$\text{Erlaubte } j : \begin{cases} j = l \pm \frac{1}{2} & \text{für } l > 0 \\ j = \frac{1}{2} & \text{für } l = 0 \end{cases} \quad (8.9.13)$$

Wir gehen zunächst aus vom Fall  $j = l + \frac{1}{2}$  und benutzen in der Reihe  $m_2 = +\frac{1}{2}$  die  $J_-$ -Relationen. Dies hat den Vorteil, dass nur Beziehungen zwischen je zwei Koeffizienten verwendet werden müssen.



$$\begin{aligned} & \hbar \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} - m_j\right) \left(l + \frac{1}{2} - m_j + 1\right)} \langle l, m_j; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j - 1, l, \frac{1}{2} \rangle \\ & = \hbar \sqrt{\left(l + m_1 + 1\right) \left(l - m_1\right)} \langle l, m_1 + 1; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle \end{aligned} \quad (8.9.14)$$

mit  $m_1 = m_j - \frac{3}{2}$

$$\begin{aligned} & \Rightarrow \hbar \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} + m_j\right) \left(l + \frac{1}{2} - m_j + 1\right)} \langle l, m_j - \frac{3}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j - 1, l, \frac{1}{2} \rangle \\ & = \hbar \sqrt{\left(l + m_j - \frac{1}{2}\right) \left(l - m_j + \frac{3}{2}\right)} \langle l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle \end{aligned} \quad (8.9.15)$$

Ersetze nun  $m_j \rightarrow m_j + 1$

$$\Rightarrow \langle l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{l + m_j + \frac{3}{2}}} \langle l, m_j + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j + 1, l, \frac{1}{2} \rangle \quad (8.9.16)$$

Von einem bestimmten  $m_j$  ausgehend lässt sich dies iterieren, bis auf der rechten Seite  $m_j + 1 = l + \frac{1}{2}$  erreicht wird:

$$\begin{aligned} & \langle l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \\ & = \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{l + m_j + \frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{3}{2}}{l + m_j + \frac{5}{2}}} \cdots \sqrt{\frac{2l}{2l + 1}} \langle l, l; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l, \frac{1}{2} \rangle \end{aligned} \quad (8.9.17)$$

Es ist aber klar, dass  $m_l = l$  und  $m_s = +\frac{1}{2}$  für  $m_j = l + \frac{1}{2}$  sein muss. Das Matrixelement auf der rechten Seite ist also 1 (wobei wir eine bestimmte Phase gewählt haben).

$$\Rightarrow \langle l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1}} = \cos(\alpha) \quad (8.9.18)$$

Ein gegebener Zustand in der Gesamtdrehimpulsbasis setzt sich aus höchstens zwei Zuständen in der Einzeldrehimpulsbasis zusammen ( $m_j = m_1 \pm \frac{1}{2}$ ). Aufgrund der Orthonormalitätsrelation ergibt sich also

$$|l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle = \cos(\alpha) |l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sin(\alpha) |l, m_j + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (8.9.19)$$

Hierzu ist orthogonal

$$|l - \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle = -\sin(\alpha) |l, m_j - \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \cos(\alpha) |l, m_j + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \quad (8.9.20)$$

Zu begründen ist noch, dass das relative Vorzeichen im Einklang mit der Rekursionsrelation ist.

$$\langle l, m_j + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle > 0 \quad (8.9.21)$$

da  $|l + \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle$  durch wiederholte Anwendung von  $J_-$  auf  $|l + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}, l, \frac{1}{2}\rangle$  erzeugt werden kann, wobei die Matrixelemente von  $J_-$  größer oder gleich Null sind. Mit

$$\sin^2(\alpha) = 1 - \frac{l + m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} = \frac{l - m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} \quad (8.9.22)$$

ergibt sich folgende Tabelle:

		$j \quad j \quad \dots$ $m_j \quad m_j \quad \dots$		
$m_1 \quad m_5$ $m_1 \quad m_5$ $\dots$	$l + \frac{1}{2}$ $m_j$	$l - \frac{1}{2}$ $m_j$	Koeffizienten	
	$m_j - \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}$	$-\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}$
	$m_j + \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}$	$\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}$

Wir geben noch explizit die Spin-Kugelflächenfunktionen (Eigenfunktionen von  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  und  $J_z$ ) an:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}_l^{j=l\pm\frac{1}{2}, m_j} &= \pm \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_1=m_j-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \chi_+ + \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m_1=m_j+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \chi_- \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{l \pm m_j + \frac{1}{2}} Y_l^{m_j-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{l \mp m_j + \frac{1}{2}} Y_l^{m_j+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix} \quad (8.9.23)
 \end{aligned}$$

Diese sind wichtig für die Lösung der Dirac-Gleichung im Zentralpotential, welche zur quantitativ korrekten Erklärung der Feinstruktur durch die Spin-Bahn-Kopplung führt. In der Tat sind dies auch Eigenfunktionen von

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad (8.9.24)$$

mit den Eigenwerten

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \begin{cases} l & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (8.9.25)$$

Wir merken noch an, dass sich mehr als zwei Drehimpulse addieren lassen, indem man die hier vorgestellten Methoden sukzessive anwendet, d.h. zum Beispiel durch die Addition von  $\vec{J}_1$ ,  $\vec{J}_2$ ,  $\vec{J}_4$  und  $\vec{J}_5$  werden folgende Eigenzustände gebildet

$$|((j_1, j_2)j_3, (j_4, j_5)j_6)j_9 m_9\rangle \quad (8.9.26)$$

Die dabei auftretenden Matrixelemente werden Racah-Koeffizienten bzw. Wigner-3nj-Symbole genannt.

## 8.10 Tensoroperatoren

Wir haben bereits gesehen, dass eine Wellenfunktion, die wie ein dreidimensionaler Vektor transformiert, ein Teilchen mit Spin-1 beschreibt. Welcher Spin ist nun Tensoren zuzuordnen?

Diese Frage ist von Bedeutung

- bei der Auswertung von Matrixelementen in der Atom- und Kernphysik
- in der Quantenfeldtheorie bei der Beschreibung von Elementarteilchen mit Spin
- aber auch in der klassischen Fluidodynamik, wo eine Entwicklung in sphärischen Multipolmomenten sinnvoll sein kann (z.B. beim Problem der Strukturformierung im frühen Universum).

Wir erinnern wieder an die Transformationseigenschaft von kartesischen Vektoren und Tensoren unter Drehungen:

$$\begin{aligned} \text{Vektor: } \quad A'_i &= \left[ e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \right]_{ii'} A_{i'} \\ \text{Tensor: } \quad T'_{ij\dots} &= \sum_{i'j'\dots} \left[ e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \right]_{ii'} \left[ e^{-\vec{\varphi} \cdot \vec{\Lambda}} \right]_{jj'} \cdot \dots \cdot T_{i'j'\dots} \end{aligned} \quad (8.10.1)$$

Betrachten wir als Beispiel einen Tensor 2. Stufe  $T_{ij}$ . Da einem Tensoren höherer Stufe selten begegnen, ist dies bereits von einiger allgemeiner Bedeutung.

Zerlegen wir nun  $T_{ij}$  in

- seine (normierte) Spur  $E = \frac{1}{3} \sum_i T_{ii} = \frac{1}{3} \text{Tr}(T)$
- seinen antisymmetrischen Anteil  $A_{ij} = \frac{1}{2}(T_{ij} - T_{ji})$
- seinen spurfreien, symmetrischen Anteil  $S_{ij} = \frac{1}{2}(T_{ij} + T_{ji}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \sum_k T_{kk}$

Anzahl der Freiheitsgrade:

$$T \longrightarrow 9 \quad E \longrightarrow 1 \quad A \longrightarrow 3 \quad S \longrightarrow 5 \quad (\text{NB } 1 + 3 + 5 = 9)$$

Unter Drehungen ist  $E$  invariant, während  $A$  und  $S$  wiederum auf symmetrische bzw. antisymmetrische Tensoren abbilden:

$$T'_{ij} = R_{ir} R_{js} T_{rs} \quad (8.10.2)$$

$$E' = \frac{1}{3} R_{ir} R_{is} T_{rs} = \frac{1}{3} \text{Tr}[R T R^{-1}] = \frac{1}{3} \text{Tr}(T) \quad (8.10.3)$$

$$S'_{ij} = R_{ir} R_{js} S_{rs} \quad \Rightarrow \quad S'_{ji} = R_{jr} R_{is} S_{rs} = R_{jr} R_{is} S_{sr} = R_{js} R_{ir} S_{rs} = S'_{ij} \quad (8.10.4)$$

$$A'_{ij} = R_{ir} R_{js} A_{rs} \quad \Rightarrow \quad A'_{ji} = R_{jr} R_{is} A_{rs} = -R_{jr} R_{is} A_{sr} = -R_{js} R_{ir} A_{rs} = -A'_{ij} \quad (8.10.5)$$

Wir behaupten, dass der antisymmetrische Tensor durch einen Vektor  $\vec{V}$  dargestellt werden kann

$$A_{ij} = \varepsilon_{ijk} V_k \quad \Rightarrow \quad V_k = \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ijl} V_l = \delta_{kl} V_l = \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} A_{ij} \quad (8.10.6)$$

wobei  $V'_i = R_{ij} V_j$  ist. Dies folgt in der Tat aus dem Transformationsverhalten von

$$A'_{ij} = R_{i'i'} R_{j'j'} A_{i'j'} \quad (8.10.7)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow V'_k &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijk} R_{ir} R_{js} \varepsilon_{rst} V_t = \frac{1}{2} \varepsilon_{ijl} R_{ir} R_{js} \delta_{lk} \varepsilon_{rst} V_t \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_{ijl} R_{ir} R_{js} R_{lm} R_{mk}^{-1} \varepsilon_{rst} V_t = \frac{1}{2} \det(R) \underbrace{\varepsilon_{rsm} \varepsilon_{rst}}_{=2\delta_{mt}} R_{mk}^{-1} V_t \\ &= \det(R) R_{kt} V_t = R_{kt} V_t \end{aligned} \quad (8.10.8)$$

Dabei haben wir benutzt

$$\varepsilon_{ijk} M_{ir} M_{js} M_{kt} = \det(M) \varepsilon_{rst} \quad (8.10.9)$$

$E$  transformiert also wie ein Skalar und  $A$  wie ein Vektor. Die Zahl der Freiheitsgrade entspricht also der  $2j + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe mit  $j = 0$  bzw.  $j = 1$ . Es liegt nun nahe zu vermuten, dass  $\delta_{ij}$  mit fünf Freiheitsgraden gemäß der  $l = 2$  Darstellung transformiert.

Um dies zu sehen, gehen wir von kartesischen zu sphärischen Tensoren über.

Sphärische Tensoren lassen sich allgemein über ihre Transformationseigenschaften definieren. Es gibt aber folgenden Zusammenhang mit den Kugelflächenfunktionen:

$$T_q^{(k)} = Y_{l=k}^{m=q}(\vec{V}) \quad (8.10.10)$$

ist ein sphärischer Tensor  $k$ -ter Stufe. Dabei ist

$$\vec{V} = \vec{V}(|\vec{V}|, \vartheta, \varphi) \quad \text{und} \quad Y_l^m(\vec{V}) = |\vec{V}| Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (8.10.11)$$

Allerdings hat umgekehrt nicht jeder sphärische Tensor die Form einer Kugelflächenfunktion.

**Beispiele:**

$$x = r \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \quad y = r \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \quad z = r \cos(\vartheta) \quad (8.10.12)$$

$$\cos(\vartheta) = \frac{z}{r} \quad \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} = \frac{x \pm iy}{r} \quad (8.10.13)$$

$$\vec{V} = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (8.10.14)$$

$$\begin{aligned} Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} & \Rightarrow T_0^{(1)} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} V_z \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x \pm iy}{r} & \Rightarrow T_{\pm 1}^{(1)} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (V_x \pm iV_y) \\ Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2(\vartheta) e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2} & \Rightarrow T_{\pm 2}^{(2)} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (V_x \pm iV_y)^2 \end{aligned} \quad (8.10.15)$$

Die  $T_q^{(k)}$  transformieren in der  $2k + 1$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung der Drehgruppe, ebenso wie die  $Y_{l=k}^m$ .

Daher betrachten wir das Transformationsverhalten der Kugelflächenfunktionen nun etwas genauer. Mit der Definition eines Einheitsvektors  $\hat{n} = \hat{n}(\vartheta, \varphi)$  und des zugehörigen Eigenkets  $|\hat{n}\rangle$  schreiben wir

$$Y_l^m(\hat{n}) = \langle \hat{n} | l, m \rangle \quad (8.10.16)$$

Die Transformation von  $|\hat{n}\rangle$  sowie von  $\langle \hat{n} |$  ist gegeben durch

$$|\hat{n}'\rangle = \mathcal{D}(R)|\hat{n}\rangle \quad \text{und} \quad \langle \hat{n}' | = \langle \hat{n} | \mathcal{D}(R^{-1}) \quad (8.10.17)$$

Wir notieren die Definition der Drehmatrix für Bahndrehimpulseigenzustände

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R) = \langle l, m' | \mathcal{D}(R) | l, m \rangle \quad (8.10.18)$$

$$\Rightarrow \mathcal{D}(R^{-1}) | l, m \rangle = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R^{-1}) | l, m' \rangle \quad (8.10.19)$$

Die Linksmultiplikation davon mit  $\langle \hat{n}' |$  liefert

$$Y_l^m(\hat{n}') = \sum_{m'} Y_l^{m'}(\hat{n}) \mathcal{D}_{m'm}^{(l)}(R^{-1}) \quad (8.10.20)$$

Wir erinnern an das Transformationsverhalten von Operatoren

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \psi' | A' | \varphi' \rangle = \langle \psi | \mathcal{D}^\dagger(R) A' \mathcal{D}(R) | \varphi \rangle \Rightarrow A' = \mathcal{D}(R) A \mathcal{D}^\dagger(R) \quad (8.10.21)$$

Wir definieren daher einen Tensoroperator  $k$ -ter Stufe durch das Transformationsverhalten

$$\mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{qq'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)} \quad (8.10.22)$$

oder äquivalent dazu

$$\mathcal{D}(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}^\dagger(R) = \sum_{q'=-k}^k \mathcal{D}_{q'q}^{(k)}(R) T_{q'}^{(k)} \quad (8.10.23)$$

Man beachte, dass mit dieser Definition klar ist, dass die  $Y_l^m(\vec{V})$  als sphärische Tensoren aufgefasst werden können – allerdings haben umgekehrt nicht alle sphärischen Tensoren die Gestalt von Kugelflächenfunktionen.

Infinitesimal ergibt sich

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{i\vec{J} \cdot \hat{n} \varepsilon}{\hbar}\right) T_q^{(k)} \left(1 + \frac{i\vec{J} \cdot \hat{n} \varepsilon}{\hbar}\right) &= \sum_{q'=-k}^k T_{q'}^{(k)} \langle kq' | 1 - \frac{i\vec{J} \cdot \hat{n} \varepsilon}{\hbar} | kq \rangle \\ \Rightarrow [\vec{J} \cdot \hat{n}, T_q^{(k)}] &= \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} \langle kq' | \vec{J} \cdot \hat{n} | kq \rangle \end{aligned} \quad (8.10.24)$$

Wählen wir nun  $\hat{n} = \vec{e}_z$  sowie  $\hat{n} = \vec{e}_x \pm i\vec{e}_y$ , dann folgt

$$\begin{aligned} [J_z, T_q^{(k)}] &= \hbar q T_q^{(k)} \\ [J_\pm, T_q^{(k)}] &= \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q\pm 1}^{(k)} \end{aligned} \quad (8.10.25)$$

wobei wir folgenden Zusammenhang benutzt haben

$$|j, m \pm 1\rangle = \frac{J_\pm |j, m\rangle}{\hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}} \quad (8.10.26)$$

Diese Kommutatorrelationen können als alternative Definition sphärischer Tensoren aufgefasst werden. Sphärische Tensoroperatoren haben damit die vorteilhafte Eigenschaft, in einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Drehgruppe zu transformieren.

### Tensor 1. Stufe

Ein kartesischer Tensoroperator 1. Stufe ist ein Vektoroperator, d.h. es gilt

$$[J_i, V_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} V_k \quad (8.10.27)$$

$$\Rightarrow [J_z, V_x] = i\hbar V_y \quad [J_z, V_y] = -i\hbar V_x \quad [J_z, V_z] = 0 \quad (8.10.28)$$

Ansatz für sphärischen Tensor:

$$V_q^{(1)} = a_{qx} V_x + a_{qy} V_y + a_{qz} V_z \quad (8.10.29)$$

$$[J_z, V_0^{(1)}] = \hbar q V_0^{(1)} \xrightarrow{q=0} V_0^{(1)} = V_z \Leftrightarrow a_{0z} = 1, a_{0x} = a_{0y} = 0 \quad (8.10.30)$$

$$\begin{aligned} [J_z, V_\pm^{(1)}] &= a_{\pm x} i\hbar V_y - a_{\pm y} i\hbar V_x = \pm \hbar (a_{\pm x} V_x + a_{\pm y} V_y) \\ \Rightarrow a_{\pm x} &= \mp i a_{\pm y} \Leftrightarrow a_{\pm y} = \pm i a_{\pm x}, a_{\pm z} = 0 \end{aligned} \quad (8.10.31)$$

$$[J_{\pm}, V_0^{(1)}] = \hbar\sqrt{2}V_{\pm}^{(1)} = \hbar\sqrt{2}a_{\pm x}(V_x \pm V_y) = [J_x \pm iJ_y, V_z] = -i\hbar V_y \mp \hbar V_x = \mp \hbar(V_x \pm iV_y)$$

$$\Rightarrow a_{\pm x} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (8.10.32)$$

$$\Rightarrow V_+^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(V_x + iV_y) \quad V_-^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(V_x - iV_y) \quad (8.10.33)$$

Bis auf die Normierung stimmen diese Resultate mit den Kugelflächenfunktionen als sphärischen Tensoren überein.

### Tensor 2. Stufe

Man kann  $T_q^{(k)}$  wieder mit zunächst unbekanntem Koeffizienten als Summe aus Komponenten des kartesischen Tensors ausdrücken und dann aus den Kommutatorrelationen Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten herleiten. Für den allgemeinen Tensor 2. Stufe findet man

$$T_0^{(0)} = -\sqrt{3}E \quad T_0^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}}S_{zz}$$

$$T_0^{(1)} = -i\sqrt{2}A_{xy} \quad T_{\pm 1}^{(2)} = \mp(S_{zx} \pm iS_{zy})$$

$$T_{\pm 1}^{(1)} = \pm i(A_{yz} \pm iA_{zx}) \quad T_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2}(S_{xx} - S_{yy} \pm 2iS_{xy}) \quad (8.10.34)$$

Dieses Resultat ist allgemeiner als die entsprechenden Kugelflächenfunktionen, schließt diese aber bei bestimmter Wahl von  $T^{ij}$  mit ein (siehe unten).

## 8.11 Produkte Sphärischer Tensoren

### Clebsch-Gordan-Reihe

Das Produkt  $\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)}$  ist reduzibel, da

$$\mathcal{D}^{(j_1)} \otimes \mathcal{D}^{(j_2)} = \begin{pmatrix} \mathcal{D}^{(j_1+j_2)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)} & \ddots & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \mathcal{D}^{(j_1-j_2)} \end{pmatrix}$$

$$= \mathcal{D}^{(j_1+j_2)} \oplus \mathcal{D}^{(j_1+j_2-1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}^{(j_1-j_2)} \quad (8.11.1)$$

Dabei haben wir die direkte Summe orthogonaler Teilräume eingeführt als

$$A \oplus B = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} \quad (8.11.2)$$

Wir können das Tensorprodukt daher in der Clebsch-Gordan-Reihe entwickeln

$$\mathcal{D}_{m_1 m_1'}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m_2'}^{(j_2)}(R) =$$

$$= \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_m \sum_{m'} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle \langle j_1, m_1'; j_2, m_2' | j, m', j_1, j_2 \rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(R) \quad (8.11.3)$$

Zum Beweis drücken wir die linke Seite zunächst folgendermaßen aus

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | \mathcal{D}(R) | j_1, m'_1; j_2, m'_2 \rangle &= \langle j_1, m_1 | \mathcal{D}(R) | j_1, m'_1 \rangle \langle j_2, m_2 | \mathcal{D}(R) | j_2, m'_2 \rangle \\ &= \mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(R) \end{aligned} \quad (8.11.4)$$

Andererseits folgt die rechte Seite ebenfalls aus diesem Matrixelement

$$\begin{aligned} &\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | \mathcal{D}(R) | j_1, m'_1; j_2, m'_2 \rangle \\ &= \sum_j \sum_m \sum_{j'} \sum_{m'} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle \langle j, m, j_1, j_2 | \mathcal{D}(R) | j', m', j_1, j_2 \rangle \langle j', m', j_1, j_2 | j_1, m'_1; j_2, m'_2 \rangle \\ &= \sum_j \sum_m \sum_{j'} \sum_{m'} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle \mathcal{D}_{mm'}^{(j)}(R) \delta_{jj'} \langle j', m', j_1, j_2 | j_1, m'_1; j_2, m'_2 \rangle \end{aligned} \quad (8.11.5)$$

Womit die Behauptung bewiesen ist.

Wir kommen nun zur Hauptaussage dieses Abschnitts über Produkte Sphärischer Tensoren:

**Theorem:**

Seien  $X_{q_1}^{(k_1)}$  und  $Z_{q_2}^{(k_2)}$  irreduzible sphärische Tensoren vom Rang  $k_1$  bzw.  $k_2$ .

$$\Rightarrow T_q^{(k)} = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1, q_1; k_2, q_2 | k, q, k_1, k_2 \rangle X_{q_1}^{(k_1)} Z_{q_2}^{(k_2)} \quad (8.11.6)$$

ist ein irreduzibler sphärischer Tensor der Stufe  $k$

**Beweis:**

Zu berechnen ist das Transformationsverhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^\dagger(R) T_q^{(k)} \mathcal{D}(R) &= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1, q_1; k_2, q_2 | k, q, k_1, k_2 \rangle \mathcal{D}^\dagger(R) X_{q_1}^{(k_1)} \mathcal{D}(R) \mathcal{D}^\dagger(R) Z_{q_2}^{(k_2)} \mathcal{D}(R) \\ &= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \langle k_1, q_1; k_2, q_2 | k, q, k_1, k_2 \rangle X_{q'_1}^{(k_1)} \mathcal{D}_{q'_1 q_1}^{(k_1)}(R^{-1}) Z_{q'_2}^{(k_2)} \mathcal{D}_{q'_2 q_2}^{(k_2)}(R^{-1}) \\ &= \sum_{k''} \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{q''} \sum_{q'} \langle k_1, q_1; k_2, q_2 | k, q, k_1, k_2 \rangle \langle k_1, q'_1; k_2, q'_2 | k'', q', k_1, k_2 \rangle \\ &\quad \times \langle k_1, q_1; k_2, q_2 | k'', q'', k_1, k_2 \rangle \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')}(R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \\ &= \sum_{k''} \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \sum_{q''} \sum_{q'} \delta_{kk''} \delta_{qq''} \langle k_1, q'_1; k_2, q'_2 | k'', q', k_1, k_2 \rangle \mathcal{D}_{q' q''}^{(k'')}(R^{-1}) X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \\ &= \sum_{q'} \left( \sum_{q'_1} \sum_{q'_2} \langle k_1, q'_1; k_2, q'_2 | k, q', k_1, k_2 \rangle X_{q'_1}^{(k_1)} Z_{q'_2}^{(k_2)} \right) \mathcal{D}_{q' q}^{(k)}(R^{-1}) \\ &= \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} \mathcal{D}_{q' q}^{(k)}(R^{-1}) = \sum_{q'} \mathcal{D}_{q q'}^{(k)*}(R) T_{q'}^{(k)} \end{aligned} \quad (8.11.7)$$

Dabei haben wir die Clebsch-Gordan-Reihe und die folgende Orthonormalitätsrelation benutzt

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m_j, j_1, j_2 \rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j', m'_j, j_1, j_2 \rangle = \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (8.11.8)$$

Ein einfaches Beispiel für ein kartesisches Tensorprodukt ist gegeben durch  $T_{ij} = U_i V_j$  mit zwei Vektoren  $\vec{U}$  und  $\vec{V}$ . Dieses kann wie folgt zerlegt werden

$$U_i V_j = \frac{\vec{U} \cdot \vec{V}}{3} \delta_{ij} + \underbrace{\frac{U_i V_j - V_j U_i}{2}}_{=\varepsilon_{ijk}(\vec{U} \times \vec{V})_k} + \left( \frac{U_i V_j + U_j V_i}{2} - \frac{\vec{U} \cdot \vec{V}}{3} \delta_{ij} \right) \quad (8.11.9)$$

1. Term:	Skalar (rotationsinvariant)	-1 Freiheitsgrad
2. Term:	Vektor	-3 Freiheitsgrade
Term in Klammern:	Symmetrischer spurfreier Tensor	-5 Freiheitsgrade

Kurz lässt sich dieses Beispiel für die Zerlegung eines kartesischen in einen sphärischen Tensor ausdrücken als

$$3 \otimes 3 = 1 \oplus 3 \oplus 5 \quad (8.11.10)$$

Die sphärischen Komponenten sind nun

$$\begin{aligned} T_0^{(0)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(U_x V_x + U_y V_y + U_z V_z) \\ T_0^{(1)} &= -i\frac{1}{\sqrt{2}}(U_x V_y - V_y U_x) \\ T_{\pm 1}^{(1)} &= \pm \frac{i}{2}(U_y V_z - U_z V_y \pm iU_z V_x \pm iU_x V_z) \\ T_0^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_z V_z - U_x V_x - U_y V_y) \\ T_{\pm 1}^{(2)} &= \mp \frac{1}{2}(U_x V_z + U_z V_x \pm iU_z V_y \pm iU_y V_z) \\ T_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{2}(U_x V_x - U_y V_y \pm iU_x V_y \pm iU_y V_x) \end{aligned} \quad (8.11.11)$$

Offenbar ist dies ein Spezialfall der oben angegebenen Zerlegung eines allgemeinen kartesischen Tensors 2. Stufe.

Auch wenn die Behandlung von Quantenfeldern die Verallgemeinerung von der Drehgruppe zur Lorentzgruppe voraussetzt, merken wir bereits folgendes an:

- Photonen haben als Vektorteilchen den Spin 1, was sowohl ausgehend von der Darstellung durch das Vektorpotential, als auch durch den antisymmetrischen Feldstärketensor klar ist. Die Spineigenzustände sind durch  $V_{\pm}^{(1)}$  als Polarisationsvektoren gegeben und entsprechen genau zirkular polarisiertem Licht.
- Gravitationswellen werden durch einen symmetrischen Tensor 2. Stufe beschrieben, so dass Gravitonen Spin 2 haben.

## 8.12 Das Wigner-Eckart-Theorem

**Theorem:**

$$\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle = \langle j, m; k, q | j', m', j, k \rangle \frac{\langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle}{\sqrt{2j' + 1}} \quad (8.12.1)$$

Das Matrix Element zerfällt also in zwei Faktoren:

- einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten (geometrischer Faktor) entsprechend der Addition der Drehimpulse von  $|j, m\rangle$  und  $|k, q\rangle$ .
- und einen dynamischen Faktor, welcher nur vom Gesamtdrehimpuls und weiteren Quantenzahlen  $\alpha$  (z.B. Radialquantenzahl) abhängt, aber unabhängig von den Magnetquantenzahlen  $m, m'$  und  $q$  ist.

Der Ausdruck  $\langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle$  wird durch obige Relation also definiert. Man bezeichnet diesen als **reduziertes** Matrixelement. Um  $\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle$  zu berechnen, genügt also die Kenntnis eines dieser Matrixelemente. Aus diesem und aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten ergeben sich die Elemente für weitere  $m, m'$  und  $q$ .

**Beweis:**

Wir gehen aus von

$$\left[ J_{\pm}, T_q^{(k)} \right] = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} T_{q \pm 1}^{(k)} \quad (8.12.2)$$

$$\Rightarrow \langle \alpha'; j', m' | \left[ J_{\pm}, T_q^{(k)} \right] | \alpha; j, m \rangle = \hbar \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle \quad (8.12.3)$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs

$$|j, m \pm 1\rangle = \frac{J_{\pm} |j, m\rangle}{\hbar \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)}} \quad (8.12.4)$$

folgt daraus

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m + 1)} \langle \alpha'; j', m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \rangle \\ &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha; j, m \pm 1 \rangle \\ &+ \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle \end{aligned} \quad (8.12.5)$$

Wir vergleichen dies mit der Rekursionsrelation für die Clebsch-Gordan-Koeffizienten

$$\begin{aligned} & \hbar \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle j, m; k, q | j', m' \mp 1, j, k \rangle \\ &= \hbar \sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)} \langle j, m \pm 1; k, q | j', m', j, k \rangle \\ &+ \hbar \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)} \langle j, m; k, q \pm 1 | j', m', j, k \rangle \end{aligned} \quad (8.12.6)$$

Diese Gleichungen haben die Form homogener, linearer Gleichungssysteme, um bei gegebenem  $j'$  sämtliche Clebsch-Gordan-Koeffizienten bei Addition der Drehimpulse von  $|j, m\rangle$  und  $|k, q\rangle$  wie in Abschnitt 8.9 diskutiert zu erzeugen. Das Resultat ist bis auf die Normierung eindeutig, also

$$\frac{\langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle}{\langle \alpha'; j', \tilde{m}' | T_{\tilde{q} \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, \tilde{m} \rangle} = \frac{\langle j, m; k, q \pm 1 | j', m', j, k \rangle}{\langle j, \tilde{m}; k, \tilde{q} \pm 1 | j', \tilde{m}', j, k \rangle} \quad (8.12.7)$$

$$\Rightarrow \frac{\langle \alpha'; j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha; j, m \rangle}{\langle j, m; k, q \pm 1 | j', m', j, k \rangle} = f(\alpha, \alpha', j, j') \quad (8.12.8)$$

$$\text{mit } f(\alpha, \alpha', j, j') = \frac{\langle \alpha'; j' || T^{(k)} || \alpha; j \rangle}{\sqrt{2j' + 1}} \quad (8.12.9)$$

Die Behauptung ist damit bewiesen.

**Beispiel:** Dipolübergänge

Angeregte atomare Zustände zerfallen häufig unter Emission eines Photons in sogenannten elektrischen Dipolübergängen. Die Rate ist dabei proportional zu  $\langle n', l', m' | \vec{x} | n, l, m \rangle$ . Wir können also benutzen, dass

$$\langle n', l', m' | T_q^{(1)} | n, l, m \rangle \propto \langle l, m; 1, q | l', m', l, 1 \rangle \quad \text{mit} \quad q = 0, \pm 1 \quad (8.12.10)$$

Mit  $m' = m + q$  folgt damit

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \quad (8.12.11)$$

**Auswahlregel für die Magnetquantenzahl bei Dipolübergängen**

Weiterhin folgt mit der Dreiecksrelation

$$l - 1 \leq l' \leq l + 1 \quad (8.12.12)$$

Die Paritätstransformation  $\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$  entspricht

$$(\vartheta, \varphi) \longrightarrow (\pi - \vartheta, \pi + \varphi) \quad (8.12.13)$$

Wir sehen dann an der Definition der Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \longrightarrow Y_{lm}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (8.12.14)$$

Für  $l' = l$  hat der für das Matrixelement auszuwertende Integrand also ungerade Parität, so dass

$$\langle n', l' = l, m' | \vec{x} | n, l, m \rangle = 0 \quad (8.12.15)$$

Insgesamt folgt damit

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (8.12.16)$$

**Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl bei Dipolübergängen**

### 8.13 Elektrische Multipolmomente

#### Integral über drei Kugelflächenfunktionen

Da sphärische Tensoroperatoren die Gestalt von Kugelflächenfunktionen haben können, ist es für Anwendungen des Wigner-Eckart Theorems von Nutzen, eine Formel für Matrixelemente von diesen Funktionen herzuleiten.

Wir gehen dazu aus von der Clebsch-Gordan-Reihe

$$\mathcal{D}_{m_1 m'_1}^{(j_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 m'_2}^{(j_2)}(R) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_m \sum_{m'} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle \langle j_1, m'_1; j_2, m'_2 | j, m', j_1, j_2 \rangle \mathcal{D}_{m m'}^{(j)}(R) \quad (8.13.1)$$

und setzen  $j_1 \rightarrow l_1, j_2 \rightarrow l_2, j \rightarrow l', m \rightarrow m', m'_1 \rightarrow 0$  und  $m'_2 \rightarrow 0$ :

$$\mathcal{D}_{m_1 0}^{(l_1)}(R) \mathcal{D}_{m_2 0}^{(l_2)}(R) = \sum_{l'} \sum_{m'} \langle l_1, m_1; l_2, m_2 | l', m', l_1, l_2 \rangle \langle l_1, 0; l_2, 0 | l', 0, l_1, l_2 \rangle \mathcal{D}_{m' 0}^{(l')}(R) \quad (8.13.2)$$

Wir ersetzen dann

$$\mathcal{D}_{m' 0}^{(l)}(R(\vartheta, \varphi)) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^{m'*}(\vartheta, \varphi) \quad (8.13.3)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Y_{l_1}^{m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\vartheta, \varphi) &= \frac{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}}{4\pi} \sum_{l'} \sum_{m'} \langle l_1, m_1; l_2, m_2 | l', m', l_1, l_2 \rangle \\ &\times \langle l_1, 0; l_2, 0 | l', 0, l_1, l_2 \rangle \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (8.13.4)$$

Wir multiplizieren nun mit  $Y_l^{m*}(\vartheta, \varphi)$  und integrieren über die Kugelfläche, wobei wir die Orthogonalitätsrelation ausnutzen:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^{m*}(\vartheta, \varphi) Y_{l_1}^{m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\vartheta, \varphi) \sin(\vartheta) \, d\vartheta \, d\varphi \\ = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle l_1, 0; l_2, 0 | l, 0, l_1, l_2 \rangle \langle l_1, m_1; l_2, m_2 | l, m, l_1, l_2 \rangle \end{aligned} \quad (8.13.5)$$

### Entwicklung in elektrischen Multipolen

- Neben den Energieniveaus geben elektrische Multipolmomente Auskunft über die Struktur von Kernen, Atomen und Molekülen.
- Multipolmomente sind eine Konsequenz der **internen** Ladungsverteilung, welche im **externen** Feld gemessen werden kann.

Die potentielle Energie ist gegeben durch

$$V(\vec{r}) = qU(\vec{r}) \quad (8.13.6)$$

Die Entwicklung von  $U(\vec{r})$  lautet

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (8.13.7)$$

Das externe Potential soll von Quellen weit entfernt von der Testladungsverteilung erzeugt werden  $\rightarrow \Delta U(\vec{r}) = 0$

Wir erinnern an den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten (Abschnitt 6.1)

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (8.13.8)$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f_{lm}(r) = 0 \quad (8.13.9)$$

$$\Rightarrow f_{lm}(r) = Ar^l + Br^{-(l+1)} \quad (8.13.10)$$

Damit  $U(\vec{r})$  endlich ist für  $\vec{r} = \vec{0}$  wählen wir  $B = 0$  und schreiben

$$f_{lm}(r) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} c_{lm} r^l \quad (8.13.11)$$

$$\Rightarrow V(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Q_l^m \quad \text{mit} \quad Q_l^m(\vec{r}) = q \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (8.13.12)$$

Quantenmechanisch definieren wir den Operator

$$\langle \vec{r} | \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Operator}}}{Q_l^m} | \vec{r}' \rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Funktion}}}{Q_l^m(\vec{r})} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') = q \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (8.13.13)$$

Die Operatoren  $Q_l^m$  nennt man elektrische Multipoloperatoren. Es ist offensichtlich, dass es sich um irreduzible sphärische Tensoroperatoren handelt, auf welche sich das Wigner-Eckart-Theorem anwenden lässt

$$\langle \alpha'; l_1, m_1 | Q_l^m | \alpha; l_2, m_2 \rangle = \langle l_2, m_2; l, m | l_1, m_1, l_2, l \rangle \frac{\langle \alpha'; l_1 || Q_l || \alpha; l_2 \rangle}{\sqrt{2l_1 + 1}} \quad (8.13.14)$$

Explizit berechnen wir die linke Seite als

$$\begin{aligned} \langle \alpha'; l_1, m_1 | Q_l^m | \alpha; l_2, m_2 \rangle &= \\ &= q \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1*}(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\vartheta, \varphi) R_{\alpha'l_1}^*(r) R_{\alpha l_2}(r) r^l r^2 \sin(\vartheta) d\varphi d\vartheta dr \\ &= q \sqrt{\frac{2l_2+1}{2l_1+1}} \langle l, 0; l_2, 0 | l_1, 0, l, l_2 \rangle \langle l, m; l_2, m_2 | l_1, m_1, l, l_2 \rangle \int_0^\infty r^{l+2} R_{\alpha'l_1}^*(r) R_{\alpha l_2}(r) dr \quad (8.13.15) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle \alpha'; l_1 || Q_l || \alpha; l_2 \rangle = q \sqrt{2l_2+1} \langle l, 0; l_2, 0 | l_1, 0, l, l_2 \rangle \int_0^\infty r^{l+2} R_{\alpha'l_1}^*(r) R_{\alpha l_2}(r) \quad (8.13.16)$$

Ohne Beweis merken wir folgende Symmetrieeigenschaft der Clebsch-Gordan-Koeffizienten an

$$\langle j_1, -m_1; j_2, -m_2 | j, -m, j_1, j_2 \rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | j, m, j_1, j_2 \rangle \quad (8.13.17)$$

Sind alle Magnetquantenzahlen gleich Null, dann verschwindet der Koeffizient. Dies ist dann der Fall, wenn  $j_1 + j_2 - j$  ungerade ist. Für die obige Beziehung bedeutet dies, dass das reduzierte Matrixelement verschwindet wenn  $l + l_2 - l_1$  bzw.  $l + l_2 + l_1$  ungerade ist.

Es gilt weiterhin die Dreiecksungleichung

$$|l - l_2| \leq l_1 \leq l + l_2 \quad (8.13.18)$$

für nichtverschwindende Matrixelemente. Wird ein bestimmtes System (Atom, Molekül oder Kern) betrachtet, dann ist  $l_1 = l_2$  und es folgt  $l \leq 2l_1$ . Alle Multipolmomente mit  $l > 2l_1$  verschwinden also.

- Mit  $l_1 + l_2 + l$  gerade und  $l_1 = l_2$  folgt, dass elektrische Multipolmomente für Drehimpulzeigenzustände nur für gerade  $l$  nicht verschwinden.
- Das Deuteron (Kern aus einem Proton & einem Neutron) hat im Grundzustand ein elektrisches Quadrupolmoment. Der Grundzustand hat deshalb einen nichtverschwindenden Bahndrehimpuls.

## 8.14 Fermionen und Bosonen

Wir betrachten das Tensorprodukt für Vielteilchensysteme

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_i\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_j\rangle \otimes \dots \quad (8.14.1)$$

und vertauschen zwei **identische** Teilchen mit dem Permutationsoperator

$$P_{ij}|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_j\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_i\rangle \otimes \dots \quad (8.14.2)$$

Hierbei fordern wir identische Teilchen, damit der Permutationsoperator in den gleichen Produkt-Hilbertraum abbildet. Es gilt

$$P_{ij}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (8.14.3)$$

Da beim Vertauschen zweier identischer Teilchen nur ein irrelevanter Phasenfaktor  $\lambda \in \mathbb{C}$  mit  $|\lambda| = 1$  auftreten kann folgt damit

$$P_{ij}^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad P_{ij} \text{ hat die Eigenwerte } \lambda = \pm 1 \quad (8.14.4)$$

Wir betrachten jetzt

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle = |\psi_1, \psi_2\rangle \quad \text{und} \quad |\psi'\rangle = |\psi'_1\rangle \otimes |\psi'_2\rangle = |\psi'_1, \psi'_2\rangle \quad (8.14.5)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \psi | P_{12} P_{12}^\dagger | \psi' \rangle &= \int \langle \psi_1, \psi_2 | P_{12} | \vec{x}_1, \vec{x}_2 \rangle \langle \vec{x}_1, \vec{x}_2 | P_{12}^\dagger | \psi'_1, \psi'_2 \rangle d^3x_1 d^3x_2 \\ &= \int \langle \psi_1, \psi_2 | \vec{x}_2, \vec{x}_1 \rangle \langle \vec{x}_2, \vec{x}_1 | \psi'_1, \psi'_2 \rangle d^3x_1 d^3x_2 \end{aligned} \quad (8.14.6)$$

$$\Rightarrow P_{12} P_{12}^\dagger = \mathbb{1} \Leftrightarrow P_{12}^\dagger = P_{12} \quad (8.14.7)$$

Für den Erwartungswert eines hermiteschen Operators  $O$  muss bei ununterscheidbaren Teilchen gelten

$$\langle \psi | O | \psi \rangle = \langle P_{12} \psi | O | P_{12} \psi \rangle = \langle \psi | P_{12}^\dagger O P_{12} | \psi \rangle = \langle \psi | P_{12} O P_{12} | \psi \rangle \quad (8.14.8)$$

Da sich das Skalarprodukt  $\langle \varphi | O | \psi \rangle$  zweier Zustände  $|\varphi\rangle$  und  $|\psi\rangle$  zerlegen lässt zu

$$\langle \varphi | O | \psi \rangle = \frac{1}{4} \{ \langle \varphi + \psi | O | \varphi + \psi \rangle - \langle \varphi - \psi | O | \varphi - \psi \rangle + i \langle \varphi - i\psi | O | \varphi - i\psi \rangle - i \langle \varphi + i\psi | O | \varphi + i\psi \rangle \} \quad (8.14.9)$$

und jeder dieser Terme die Identität in (8.14.8) erfüllt, ergibt sich allgemein

$$O = P_{12} O P_{12} \Leftrightarrow [O, P_{12}] = 0 \quad (8.14.10)$$

Für einen Zustand  $|\psi\rangle$ , mit

$$P_{ij}|\psi\rangle = \pm|\psi\rangle \quad (8.14.11)$$

sagt man, die Wellenfunktion ist symmetrisch bzw. antisymmetrisch unter Vertauschung des  $i$ -ten mit dem  $j$ -ten Teilchen.

Zustände, welche unter der Vertauschung zweier beliebiger Paare identischer Teilchen immer symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind, heißen **total symmetrisch** bzw. **total antisymmetrisch**.

### Spin-Statistik-Theorem

- Identische Teilchen mit ganzzahligem Spin nehmen immer total symmetrische Zustände an und heißen **Bosonen**.
- Identische Teilchen mit halbzahligem Spin nehmen immer total antisymmetrische Zustände an und heißen **Fermionen**.

Der Beweis kann unter Voraussetzung der Kausalität in der Speziellen Relativitätstheorie in der Quantenfeldtheorie geführt werden.

Es folgt das für den Bau der Atome mit mehr als einem Elektron wesentliche

### Pauli-Verbot

Zwei Fermionen können nicht gleichzeitig im selben Einteilchenzustand sein. Für  $|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |\psi\rangle$  folgt nämlich

$$|\psi\rangle \otimes |\psi\rangle = P_{12}|\psi\rangle \otimes |\psi\rangle = -|\psi\rangle \otimes |\psi\rangle = 0 \quad (8.14.12)$$

Energieentartete Orbitale werden zunächst mit einzelnen Elektronen besetzt und anschließend mit jeweils einem zweiten Elektron mit entgegengesetztem Spin. Ein bestimmtes Orbital kann nicht mehr als zwei Elektronen enthalten.

## 9 Näherungsverfahren

Im Allgemeinen sind quantenmechanische Systeme nicht exakt lösbar. Sind sie es doch, dann stellen sie eine mehr oder weniger starke Idealisierung des tatsächlichen physikalischen Systems dar.

Von Interesse und großer Wichtigkeit sind dabei zum einen Situationen, bei denen das zu untersuchende System durch eine kleine Perturbation aus einem exakt gelösten Problem hervorgeht. Geeigneterweise verwendet man dann störungstheoretische Methoden, wobei wir hier die zeitunabhängige Störungstheorie vorstellen und anwenden. Für den schwierigeren und allgemeineren Fall, dass keine exakten Näherungen bekannt sind (und dafür kann es eine Vielzahl verschiedener Gründen geben) existiert eine ganze Reihe von Verfahren, von denen wir hier beispielhaft die Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Methode und das Ritz'sche Variationsprinzip behandeln.

### 9.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Gegeben sei der Hamiltonoperator

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (9.1.1)$$

wobei die Eigenwerte und Eigenzustände von  $H_0$  exakt bekannt sind:

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad (9.1.2)$$

Gesucht sind die Eigenwerte  $E_n$ , sowie die Eigenzustände  $|n\rangle$  als Lösung der vollständigen zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (9.1.3)$$

Der Beitrag  $\lambda H_1$  sei dabei ein kleiner Störterm. Den expliziten Faktor  $\lambda$ , welcher auch in  $H_1$  absorbiert werden könnte, führen wir zu Zwecken der Variation und der Buchführung ein. Nämlich wählen wir als Lösungsansatz die Entwicklungen

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \\ |n\rangle &= |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (9.1.4)$$

Möglicherweise sind die Ausgangszustände  $|n^{(0)}\rangle$  energieentartet. Zunächst betrachten wir den

#### nicht entarteten Fall:

Die Schrödinger-Gleichung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (9.1.5)$$

Diese soll für beliebige  $\lambda$  erfüllt sein. Also erhalten wir durch Koeffizientenvergleich:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad & H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 : \quad & H_0 |n^{(1)}\rangle + H_1 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle \\ \lambda^2 : \quad & H_0 |n^{(2)}\rangle + H_1 |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle \\ & \dots \end{aligned} \quad (9.1.6)$$

Während wir üblicherweise  $\langle n|n\rangle = 1$  wählen würden, ist es stattdessen an dieser Stelle bequemer, folgende Normierung zu wählen

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = 1 \quad (9.1.7)$$

Weiterhin gilt für die ungestörten Zustände

$$\langle n^{(0)} | m^{(0)} \rangle = \delta_{nm} \quad (9.1.8)$$

Dagegen ist die Normierung der  $|n^{(i)}\rangle$  mit  $i \geq 1$  zunächst noch nicht bekannt.

$$\Rightarrow \lambda \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \dots = 0 \quad (9.1.9)$$

Soll dies für beliebige  $\lambda$  gelten, so folgt

$$\langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \dots = 0 \quad (9.1.10)$$

Multipliziere nun die  $\lambda^1$ -Gleichung mit  $\langle n^{(0)} |$  und verwende die  $\lambda^0$ -Gleichung

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle \quad (9.1.11)$$

**Energiekorrektur  
erster Ordnung**

Wir entwickeln nun in den ungestörten Zuständen, welche eine vollständige Orthonormalbasis von  $H$  sind:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^{(0)}\rangle \quad \text{mit} \quad c = \langle m^{(0)} | n^{(1)} \rangle \quad (9.1.12)$$

Multipliziere nun die  $\lambda^1$ -Gleichung mit  $\langle m^{(0)} | \neq \langle n^{(0)} |$

$$\Rightarrow \langle m^{(0)} | H_0 | n^{(1)} \rangle + \langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle = \langle m^{(0)} | E_n^{(0)} | n^{(1)} \rangle$$

$$E_m^{(0)} c_m + \langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} c_m \quad (9.1.13)$$

$$\Rightarrow c_m = \frac{\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (9.1.14)$$

Wir erhalten so

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle \quad (9.1.15)$$

**erste Korrektur  
zum Zustand  $|n^{(0)}\rangle$**

Multipliziere nun die  $\lambda^2$ -Gleichung mit  $\langle n^{(0)} |$

$$\langle n^{(0)} | H_1 | n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)} \quad (9.1.16)$$

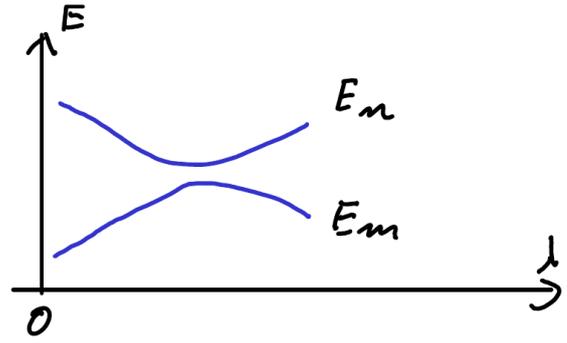
$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | H_1 | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (9.1.17)$$

**Energiekorrektur  
zweiter Ordnung**

Wir merken hier an, dass zwei Energieniveaus, welche zunächst nahe beieinanderliegen, durch die Korrektur zweiter Ordnung voneinander weiter separiert werden.

Schematisch skizzieren wir:

Die Korrektur zweiter Ordnung verhindert offenbar, dass sich die Energieniveaus bei einer Variation der Störung überschneiden. Es kommt also zu keinem „Level-Crossing“, was sowohl zum Verständnis atomarer Spektren, als auch für Neutrinooszillationen von Bedeutung ist.



Offenbar sind obige Resultate nicht gültig, falls  $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$  für mindestens ein  $m \neq n$  ist. Wir kommen daher nun zum

**entarteten Fall:**

Seien nun  $|n_a^{(0)}\rangle, |n_b^{(0)}\rangle, \dots, |n_k^{(0)}\rangle$  entartet, d.h.

$$H_0 |n_i^{(0)}\rangle = \varepsilon |n_i^{(0)}\rangle \quad (9.1.18)$$

Um für die Korrekturen erster Ordnung zu den Zuständen bzw. zweiter Ordnung zu den Energieeigenwerten verschwindende Nenner zu vermeiden, verwenden wir ein Basissystem mit

$$\langle n_\alpha^{(0)} | H_1 | n_\beta^{(0)} \rangle = H_1^{(n,\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \quad (9.1.19)$$

Dies ist immer möglich, da

$$H_{1ij}^{(n)} = \langle n_i^{(0)} | H_1 | n_j^{(0)} \rangle \quad (9.1.20)$$

eine hermitesche Matrix ist, welche wir mit einer unitären Matrix  $C^{-1} = C^\dagger$  auf Diagonalgestalt bringen können

$$C^\dagger \left( H_{1ij}^{(n)} \right) C = \text{diag} \left( H_1^{(n,\alpha)}, H_1^{(n,\beta)}, \dots, H_1^{(n,\kappa)} \right) \quad (9.1.21)$$

Die für die Störungstheorie geeigneten Zustände sind daher

$$\begin{aligned} |n_\alpha^{(0)}\rangle &= \sum_i C_{i\alpha} |n_i^{(0)}\rangle \\ \Rightarrow \sum_{i,j} \langle n_i^{(0)} | C_{\alpha i}^\dagger H_1 C_{j\beta} |n_j^{(0)}\rangle &= \sum_{i,j} C_{\alpha i}^\dagger H_{1ij}^{(n)} C_{j\beta} = H_1^{(n,\alpha)} \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (9.1.22)$$

Schließlich erinnern wir daran, dass die Spaltenvektoren von  $C$  Eigenvektoren von  $H_1$  sind

$$\sum_j H_{1ij}^{(n)} C_{j\beta} = H_1^{(n,\beta)} C_{i\beta} \quad (9.1.23)$$

Für eine unitäre Matrix sind die Spaltenvektoren weiterhin orthogonal und normiert, so dass damit  $C$  konstruiert werden kann.

## 9.2 Stark-Effekt

Als Beispiel für die zeitunabhängige Störungstheorie betrachten wir das Wasserstoffatom in einem homogenen externen elektrischen Feld in  $z$ -Richtung, beschrieben durch

$$H_1 = -(-e_0)\vec{E} \cdot \vec{x} = e_0 E z \quad (9.2.1)$$

Zu betrachten sind die Matrixelemente

$$\langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle \quad (9.2.2)$$

In Abschnitt 8.10 haben wir gesehen, dass  $z$  einem Dipoloperator  $V_0^{(1)}$  entspricht (also Magnetquantenzahl Null hat). Damit folgt mit dem Wigner-Eckart Theorem, dass  $m = m'$  sein muss für nichtverschwindende Matrixelemente.

Weiterhin folgt aus Abschnitt 8.13  $|l - l'| \leq 1$  sowie dass  $l + l' + 1$  gerade sein muss. Es kommt damit nur  $l' = l \pm 1$  in Frage.

Für den Grundzustand  $|1, 0, 0\rangle$  verschwindet damit das Matrixelement für den Beitrag 1. Ordnung in der Störungstheorie. Unter Berücksichtigung der gerade diskutierten Auswahlregeln ergibt sich zur 2. Ordnung

$$E_1^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e_0^2 E^2 \frac{|\langle n, 1, 0 | z | 1, 0, 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n} = -\frac{9}{4} a_B^3 E^2 \quad (9.2.3)$$

Das Resultat der Summe führen wir dabei ohne Rechnung an. Das Feld polarisiert den Grundzustand also zunächst und erst dann wird durch das induzierte Dipolmoment die Energie verschoben, wodurch der Effekt quadratisch in der Feldstärke ist.

Sofern keine Entartung vorliegt, ist aus der Auswahlregel für  $l$  auch direkt ersichtlich, dass  $E_1^{(1)}$  verschwindet, es also nur induzierte Dipolmomente geben kann.

Anders gelagert ist der entartete Fall. Dazu betrachten wir  $|2, 0, 0\rangle$ ,  $|2, 1, -1\rangle$ ,  $|2, 1, 0\rangle$  und  $|2, 1, 1\rangle$ .

Wegen der Auswahlregel für  $m$  &  $m'$  haben die Zustände  $|2, 1, \pm 1\rangle$  keine Nichtdiagonalelemente mit den übrigen Zuständen und wegen der Regel für  $l$  ist  $\langle 2, 1, \pm 1 | z | 2, 1, \pm 1 \rangle = 0$ . Es gibt also nur einen quadratischen Stark-Effekt.

Zur Diagonalisierung des Störoperators ist also folgende Eigenwertgleichung zu lösen

$$e_0 E \begin{pmatrix} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \\ \langle 2, 1, 0 | z | 2, 0, 0 \rangle & \langle 2, 1, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{2,0,0} \\ C_{2,1,0} \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} C_{2,0,0} \\ C_{2,1,0} \end{pmatrix} \quad (9.2.4)$$

Die Diagonalelemente verschwinden und auszuwerten bleibt:

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle &= 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 r^2 R_{20}(r) R_{21}(r) Y_{10}(\cos(\vartheta)) Y_{00}(\cos(\vartheta)) r \cos(\vartheta) d\cos(\vartheta) dr \\ &= \frac{1}{12a_B^4} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r}{a_B}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) dr = \frac{a_B}{12} \left(\Gamma(5) - \frac{1}{2}\Gamma(6)\right) = -3a_B \end{aligned} \quad (9.2.5)$$

Hierbei wurde verwendet:

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

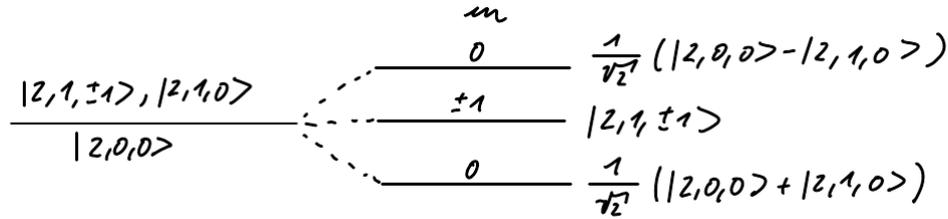
$$Y_{10}(\cos(\vartheta)) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) \quad Y_{00}(\cos(\vartheta)) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Es ergibt sich also die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} 0 & -3a_B e_0 E \\ -3a_B e_0 E & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{2,0,0} \\ C_{2,1,0} \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} C_{2,0,0} \\ C_{2,1,0} \end{pmatrix} \quad (9.2.6)$$

mit den zugehörigen Eigenwerten  $E^{(1)} = \pm 3a_B e_0 E$  und den Eigenvektoren  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

Die Energieaufspaltung ist hier also linear und es ergibt sich das Termschema



### 9.3 Relativistische Korrekturen

Auch ohne externe Felder beobachtet man eine Aufhebung der Entartung. Das bekannteste Beispiel ist dabei das Dublett der Natrium- $D$ -Linien in den Übergängen  $3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2}$  bzw.  $3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}$  (in der Notation  $nl_j$ ). Die Aufspaltung der Niveaus  $3p$  und  $3s$  ist dabei ein Bahneffekt aufgrund der Wechselwirkung mit der inneren Elektronenhülle (bei Wasserstoff nicht vorhanden). Die kleinere Aufhebung der Entartung zwischen  $3p_{3/2}$  und  $3p_{1/2}$  ist dagegen eine Folge der relativistischen Spin-Bahn-Kopplung.

Aus der Betrachtung zum Virialsatz in Abschnitt 6.2 folgt

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{mc^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{2\langle E_{\text{kin}} \rangle}{m}} = \frac{Z}{n} \alpha c \quad (9.3.1)$$

Für kleine  $Z$  sind also relative Korrekturen von der Größenordnung der Sommerfeldkonstante  $\alpha \approx \frac{1}{137}$  zu erwarten. Man kann diese durch eine Lösung der Dirac-Gleichung im Zentralpotential bestimmen. Ein intuitives und halbquantitatives Verständnis ergibt sich aber bereits aus der Betrachtung relativistischer Störoperatoren.

#### Relativistische Kinetische Energie

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2} + \dots \quad (9.3.2)$$

Damit tritt zum Hamiltonoperator  $H_0$  der zusätzliche Störterm  $H_1$ :

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \quad H_1 = -\frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2} \quad (9.3.3)$$

Dieser ist um einen Faktor  $\sim \frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} \sim \frac{v^2}{c^2} \sim Z^2 \alpha^2$  gegenüber  $H_0$  unterdrückt.

Wir schreiben nun

$$H_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left( H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \quad (9.3.4)$$

und berechnen zur 1. Ordnung:

$$\Delta E_{n,l,m} = \langle n, l, m | H_1 | n, l, m \rangle = -\frac{1}{2mc^2} \left( E_n^2 + 2E_n Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,l} + Z^2 e^4 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n,l} \right) \quad (9.3.5)$$

Da  $H_1$  ein skalarer Operator ist, folgt aus dem Wigner-Eckart-Theorem, dass  $\langle n, l, m | H_1 | n, l', m' \rangle = 0$  ist, es sei denn  $l = l'$  und gleichzeitig  $m = m'$ . Da  $H_1$  damit schon diagonal ist, ist keine weitere Basistransformation zur Anwendung der entarteten Störungstheorie notwendig.

Aus Abschnitt 6.2 wissen wir

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,l} = \frac{Z}{n^2 a_B} = \frac{\alpha m c Z}{n^2 \hbar} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \quad \text{und} \quad a_B = \frac{\hbar}{\alpha m c} \quad (9.3.6)$$

Zur Bestimmung von  $\langle r^{-2} \rangle_{n,l}$  können wir die Kramers-Relation aber nicht verwenden. Wir leiten diesen Erwartungswert folgendermaßen her:

$$\langle r^{-k} \rangle_{n,l} = \int_0^\infty r^2 \frac{1}{r^k} R_{n,l}^2 dr = \int_0^\infty u_{n,l} \frac{1}{r^k} u_{n,l} dr \quad (9.3.7)$$

Die radiale Schrödinger-Gleichung (Abschnitt 6.1)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = E u(r) \quad (9.3.8)$$

transformieren wir mit der Variablen  $y = \frac{r}{a_B}$  und Multiplikation mit  $\frac{2a_B}{e_0^2}$  zu<sup>11</sup>

$$H u(y) = \varepsilon u(y) \quad (9.3.9)$$

mit

$$H = -\frac{d^2}{dy^2} + \frac{l(l+1)}{y^2} - \frac{2Z}{y} \quad \text{und} \quad \varepsilon = -\frac{Z^2}{(N+l+1)^2} \quad (9.3.10)$$

Die Ableitung nach  $l$  ergibt

$$\frac{\partial H}{\partial l} u + H \frac{\partial u}{\partial l} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} u + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial l} \quad (9.3.11)$$

Das Skalarprodukt mit  $u$  liefert dann

$$\int_0^\infty \left\{ u \frac{\partial H}{\partial l} u + \underbrace{u H \frac{\partial u}{\partial l}}_{\rightarrow \varepsilon u \frac{\partial u}{\partial l}} \right\} dy = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} + \varepsilon \int_0^\infty u \frac{\partial u}{\partial l} dy \quad (9.3.12)$$

Nun sind

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial l} &= \frac{2l+1}{y^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial l} = \frac{2Z^2}{n^3} \\ \Rightarrow \langle r^{-2} \rangle &= \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3 a_B^2} = \frac{2\alpha^2 m^2 c^2 Z^2}{(2l+1)\hbar^2 n^3} \end{aligned} \quad (9.3.13)$$

Wir erhalten damit

$$\Delta E_{n,l,m} = -\frac{m c^2 (Z\alpha)^4}{2n^4} \left( \frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \quad (9.3.14)$$

## 9.4 Spin-Bahn-Kopplung

Wir betrachten den Störoperator

$$H_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) \quad (9.4.1)$$

Dieser Operator kann heuristisch begründet werden. Im Ruhesystem des Elektron wird das  $\vec{E}$ -Feld des Kerns teilweise in ein  $\vec{B}$ -Feld transformiert. In der klassischen Elektrodynamik kann diese Wechselwirkung unter Berücksichtigung der Thomas-Präzession hergeleitet werden. In der relativistischen Quantenmechanik ist der Störterm wiederum eine Konsequenz der Dirac-Gleichung.

<sup>11</sup>  $a_B = \frac{\hbar^2}{m e_0^2}$ ,  $E_n = -\frac{(Z e_0)^2}{2 a_B n^2} = -\frac{m c^2 \alpha^2 Z^2}{2 n^2}$ ,  $n = N + l + 1$ ,  $V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r}$

Wir verwenden den Gesamtdrehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Leftrightarrow \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \quad (9.4.2)$$

da die Zustände  $|j, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle = |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l\rangle$  anders als  $|l, m_l, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$  den Operator  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  diagonalisieren. Die Eigenwertgleichung hat dabei die Form

$$\begin{aligned} \vec{S} \cdot \vec{L} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} (l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} \\ (l - \frac{1}{2})(l + \frac{1}{2}) - l(l+1) - \frac{3}{4} \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l - 1 \end{pmatrix} |l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \quad (9.4.3)$$

Wir merken dabei an, dass die Eigenfunktionen explizit durch die Spin-Kugelflächenfunktionen in Abschnitt 8.9 gegeben sind.

$$\langle n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} | H_2 | n, l \pm \frac{1}{2}, m_j, l, \frac{1}{2} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \begin{pmatrix} l \\ -l - 1 \end{pmatrix} \underbrace{\frac{Ze_0^2}{2m^2c^2}}_{=\frac{Z\hbar\alpha}{2m^2c}} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,l} \quad (9.4.4)$$

Den Erwartungswert erhalten wir aus der Kramers-Relation für  $k = -1$ :

$$\begin{aligned} \frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{n,l} - (2k+1) \frac{a_B}{Z} \langle r^{k-1} \rangle_{n,l} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{n,l} &= 0 \\ \frac{a_B}{Z} \langle r^{-2} \rangle_{n,l} &= \frac{1}{4} [(2l+1)^2 - 1] \frac{a_B^2}{Z^2} \langle r^{-3} \rangle_{n,l} \\ \Rightarrow \langle r^{-3} \rangle_{n,l} &= \frac{\alpha^3 Z^3 m^3 c^3}{\hbar^3 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \Rightarrow \langle H_2 \rangle_{n;l \pm \frac{1}{2}, l} = \frac{(\alpha Z)^4 m c^2}{4 n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \begin{pmatrix} l \\ -l - 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9.4.5)$$

Wir merken hier an, dass die Rechnung damit für  $l = 0$  nicht gültig ist. In diesem Fall aber ist klar, dass der Spin nicht mit dem Bahndrehimpuls wechselwirkt, was die volle relativistische Rechnung bestätigt.

Addieren wir die beiden bisher betrachteten relativistischen Störungen, dann ergibt sich das bemerkenswert simple Resultat

$$\langle H_1 + H_2 \rangle_{n;j=l \pm \frac{1}{2}, l} = \frac{m c^2 (Z\alpha)^4}{2n^2} \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) \quad (9.4.6)$$

### Darwin-Term

$$H_3 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \underset{\nabla^2 \frac{1}{4\pi|\vec{x}|} = \delta^3(\vec{x})}{=} \frac{\pi \hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} \delta^3(\vec{x}) \quad (9.4.7)$$

Im einem halbklassischen Bild wird diese Korrektur durch die „Zitterbewegung“ motiviert, wonach das Elektron ein effektiv um seinen Ort gemitteltes Potential spürt.

Nur für die  $s$ -Wellenfunktion ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern nichtverschwindend.

$$\langle H_3 \rangle_{n,j,l} = \frac{\pi \hbar^2 Z e_0^2}{2m^2c^2} |\psi_{n,l}(\vec{0})|^2 = \frac{\pi \hbar^3 Z \alpha}{2m^2c} \frac{1}{\pi} \frac{Z^3 \alpha^3 m^3 c^3}{n^3 \hbar^3} \delta_{l0} = \frac{m c^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l0} \quad (9.4.8)$$

Dabei haben wir benutzt

$$\psi_{n,0}(\vec{0}) = 2 \underbrace{\left(\frac{Z}{na_B}\right)^{\frac{3}{2}}}_{=R_{n,0}(0)} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}_{=Y_{00}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z\alpha mc}{n\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.4.9)$$

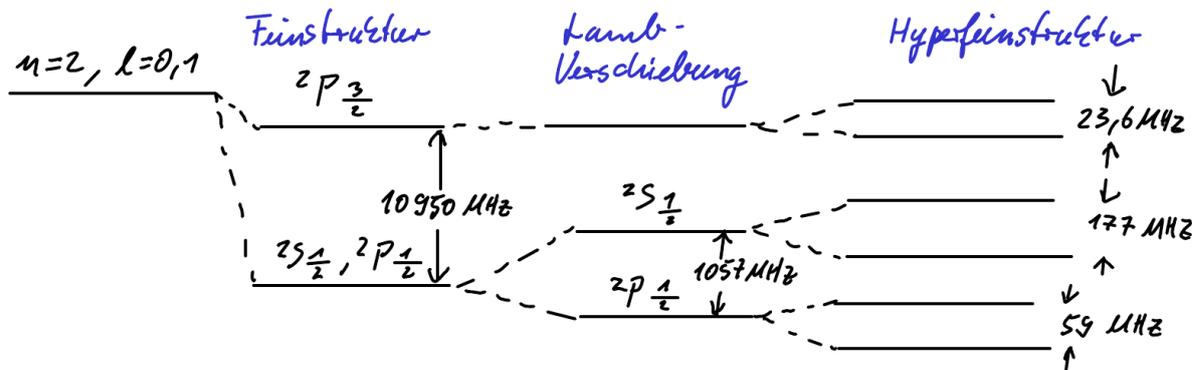
Alle drei Beiträge lassen sich damit zusammenfassen als

$$\langle H_1 + H_2 + H_3 \rangle_{n,j,l} = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + \frac{1}{2}}\right) \quad (9.4.10)$$

In der Herleitung mittels der Dirac-Gleichung wird klarer deutlich, wieso die Korrektur genau von  $n$  und  $j$  abhängt.

Aus der Quantenelektrodynamik ergibt sich noch die Lamb-Verschiebung, welche  $O(\alpha^5)$  ist. Die Wechselwirkung mit dem Kernspin nennt man Hyperfeinstruktur – diese ist  $O\left(\alpha^4 \frac{m}{m_p}\right)$ .

Wir skizzieren das Termschema für die  $n = 2$  Niveaus von Wasserstoff: Für  $n = 1$  ergibt sich



eine Hyperfeinaufspaltung der Spineigenzustände von 1420 MHz, was einer Wellenlänge von  $\lambda = 21,4$  cm entspricht. Die Zerfallsrate ist dabei  $2,9 \cdot 10^{-15}$  1/s, was einer Lebensdauer von etwa  $10^7$  Jahren entspricht. Während man diese Übergänge im Labor wohl nie beobachten kann, wird die 21 cm Linie in der Radioastronomie sehr wohl beobachtet. In der Kosmologie gibt sie zusammen mit ihrer Rotverschiebung Informationen über das „dunkle Zeitalter“ zwischen der Rekombination und der Reionisierung des Wasserstoffs, also ungefähr von 380 000 bis einer Milliarde Jahre nach dem Urknall.

## 9.5 Ritz'sches Variationsprinzip

Wir gehen aus von folgender Ungleichung:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | H | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \geq \sum_n E_0 |\langle \psi | n \rangle|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \\ \Rightarrow E_0 &\leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \end{aligned} \quad (9.5.1)$$

Wähle nun  $|\psi(\mu)\rangle$  als Funktion eines oder mehrerer Parameter  $\mu$ . Dann ist das Minimum von folgendem Ausdruck eine obere Schranke für  $E_0$ :

$$E = \frac{\langle \psi(\mu) | H | \psi(\mu) \rangle}{\langle \psi(\mu) | \psi(\mu) \rangle} \quad (9.5.2)$$

Wir merken an, dass sofern der Fehler in der Wellenfunktion linear ist, der Fehler in der Energie quadratisch ist:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= |n\rangle + \varepsilon|\alpha\rangle \quad \text{mit} \quad \langle n|\alpha\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle n|n\rangle = 1 \quad \text{sowie} \quad \langle \alpha|\alpha\rangle = 1 \\ \Rightarrow \frac{\langle \psi|H|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} &= \frac{E_n + |\varepsilon|^2 \langle \alpha|H|\alpha\rangle}{\langle n|n\rangle + |\varepsilon|^2} = E_n + O(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (9.5.3)$$

## 9.6 WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)-Methode

Betrachte große Energien. Dann ist die Wellenlänge sehr viel kleiner, als die Gradienten des Potentials  $\left(\frac{|\vec{\nabla}V(\vec{x})|}{V(\vec{x})}\right)^{-1}$

—→ Semiklassischer Grenzfall, für den die Wellenfunktion durch eine ortsabhängige Wellenzahl charakterisiert werden kann.

Wir betrachten die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = (E - V(x))\psi(x) \quad (9.6.1)$$

und wählen als Ansatz für die Wellenfunktion  $\psi(x)$

$$\psi(x) = \sum_{\pm} \frac{\alpha_{\pm}}{\sqrt{W(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x W(x') dx'} \quad (9.6.2)$$

Einsetzen liefert damit (mit  $W'(x) \equiv \frac{\partial}{\partial x} W(x)$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) &= \sum_{\pm} \left( -\frac{1}{2} \frac{W'}{W^{\frac{3}{2}}} \pm \frac{i}{\hbar} W^{\frac{1}{2}} \right) \alpha_{\pm} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x W(x') dx'} \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) &= \sum_{\pm} \left( -\frac{1}{2} \frac{W''}{W^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{4} \frac{W'^2}{W^{\frac{5}{2}}} \mp \frac{1}{2} \frac{i W'}{\hbar W^{\frac{1}{2}}} \pm \frac{1}{2} \frac{i W'}{\hbar W^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\hbar^2} W^{\frac{3}{2}} \right) \alpha_{\pm} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x W(x') dx'} \end{aligned} \quad (9.6.3)$$

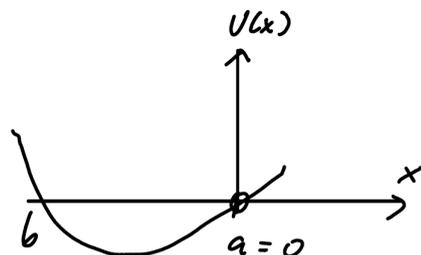
$$\Rightarrow W^2 + \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{W''}{W} - \frac{3}{4} \hbar^2 \frac{W'^2}{W^2} = 2m(E - V) \quad (9.6.4)$$

Adiabatische Entwicklung:  $W = W^{(0)} + W^{(1)} + \dots$

$$\begin{aligned} W^{(0)} &= \sqrt{2m(E - V)} \\ 2W^{(0)}W^{(1)} &= \frac{3}{4} \hbar^2 \frac{W^{(0)'}2}{W^{(0)2}} - \frac{1}{2} \hbar^2 \frac{W^{(0)''}}{W^{(0)}} \\ W^{(1)} &= \frac{3}{8} \hbar^2 \frac{W^{(0)'}2}{W^{(0)3}} - \frac{1}{4} \hbar^2 \frac{W^{(0)''}}{W^{(0)2}} \\ &\dots \end{aligned} \quad (9.6.5)$$

Das heißt jede Ordnung zählt wie zwei Ordnungen in den Ableitungen.

Durch eine Verschiebung der Nullpunktenergie können wir o.B.d.A.  $E = 0$  wählen, so dass an den klassischen Umkehrpunkten  $V(b) = V(a) = 0$  gilt. Außerdem wählen wir  $a = 0$ , so dass in der Nähe von  $a$  gilt:  $V = V'x$  mit  $V' > 0$ .



In der Nähe von  $b$  wird die Schrödinger-Gleichung damit zu

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi = c^2 x \psi \quad \text{mit} \quad c = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mV'} \quad (9.6.6)$$

Die normierbaren Lösungen dieser Gleichung sind

$$\psi(x) \propto A_i \left( c^{\frac{2}{3}} x \right) \quad (9.6.7)$$

mit den Airy-Funktionen  $A_i(z)$ . Diese stehen im Zusammenhang mit den Bessel-Funktionen, wozu wir folgende Identitäten aus Gradshteyn & Ryzhik (GR) angeben:

$$\begin{aligned} A_i(z) &= \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{z}{3}} K_{\frac{1}{3}} \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} \right) \\ A_i(-z) &= \frac{\sqrt{z}}{3} \left\{ J_{\frac{1}{3}} \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} \right) + J_{-\frac{1}{3}} \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (9.6.8)$$

Für  $x \gg 0$  ist

$$K_\nu(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} \left( 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right) \quad (\text{GR 8.451.6}) \quad (9.6.9)$$

$$\Rightarrow A_i(z) \approx \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{z}{3}} \sqrt{\frac{3\pi}{4z^{\frac{3}{2}}}} e^{-\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}}} = \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{2\sqrt{\pi}} e^{-\frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}}} \quad \text{für} \quad z \gg 0 \quad (9.6.10)$$

Andererseits ist für  $|x| \gg 0$

$$J_{\pm\nu}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos \left( x \mp \frac{\pi}{2} \nu - \frac{\pi}{4} \right) \cdot \left( 1 + O\left(\frac{1}{|x|}\right) \right) \quad (\text{GR 8.451.1}) \quad (9.6.11)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow A_i(-z) &\approx \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{3\pi}} \left\{ \cos \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6} \right) + \cos \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6} \right) \right\} \\ &= \frac{z^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{\pi}} \cos \left( \frac{2}{3} z^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned} \quad (9.6.12)$$

Dabei haben wir benutzt:

$$\cos(x+a) + \cos(x-a) = 2 \cos(a) \cos(x) \quad \text{und} \quad \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (9.6.13)$$

$$\Rightarrow A_i \left( c^{\frac{2}{3}} (x-a) \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c^{-\frac{1}{6}}}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} \cos \left( \frac{2}{3} c (a-x)^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{4} \right) \quad \text{für} \quad x < a \quad (9.6.14)$$

Andererseits ist

$$W^{(0)} = \sqrt{2m(E-V)} \approx \sqrt{-2mV'(x-a)} = \hbar c \sqrt{a-x} \quad (9.6.15)$$

und damit

$$\int_a^x W^{(0)} dx' = \hbar c \int_a^x \sqrt{a-x'} dx' = -\frac{2}{3} \hbar c (a-x)^{\frac{3}{2}} \quad (9.6.16)$$

Die Wellenfunktion im inneren Bereich ist damit nach dem Vergleich mit der Lösung in der Nähe von  $a$  von der Form

$$\psi(x) \propto \sum_{\pm} \frac{\alpha_{\pm}}{(a-x)^{\frac{1}{4}}} e^{\mp i \frac{2}{3} c (a-x)^{\frac{3}{2}}} \quad (9.6.17)$$

Durch die Wahl von  $\alpha_{\pm}$  erhalten wir folgende Form, welche mit der genäherten Lösung aus der asymptotischen Entwicklung der Airy-Funktion übereinstimmt

$$\psi(x) = \frac{c_a}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a W^{(0)}(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) \quad (9.6.18)$$

Entsprechend folgt aus der Betrachtung des Umkehrpunktes  $b$ , dass die Wellenfunktion auch folgende Form haben muss

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{c_b}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x W^{(0)}(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= \frac{c_b}{\sqrt{W^{(0)}(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a W^{(0)}(x') dx' - \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^a W^{(0)}(x') dx' - \frac{\pi}{4}\right)\right) \end{aligned} \quad (9.6.19)$$

Diese beiden Wellenfunktionen stimmen überein, wenn  $c_a = \pm c_b$  und

$$\int_a^b W^{(0)}(x) dx' = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (9.6.20)$$

Dabei ist  $n$  gerade für  $c_a = c_b$  und ungerade für  $c_a = -c_b$ . Die WKB Näherung ist dabei wie oben diskutiert für große Knotenzahlen  $n$  brauchbar.