

Quantentheorie und Statistische Physik für LaG

Michael Buballa

Sommersemester 2017

Inhaltsverzeichnis

I	Quantenmechanik	4
1	Teilchen, Wellen und Wahrscheinlichkeitsamplituden	5
1.1	Teilchen und Wellen	5
1.1.1	Teilchen in der klassischen Mechanik	5
1.1.2	(Klassische) Wellen	6
1.2	Grenzen der klassischen Physik	9
1.3	Das Doppelspalt-Experiment	11
1.4	Die quantenmechanische Wellenfunktion	13
1.4.1	Statistische Interpretation	13
1.4.2	Die Schrödinger-Gleichung	14
1.4.3	Normierung der Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitserhaltung	17
1.5	Freie Teilchen	19
1.5.1	Ebene Wellen	20
1.5.2	Wellenpakete	21
1.6	Wellenfunktion im Impulsraum	25
1.7	Interpretation der Wellenfunktion	26
2	(Etwas formale) Grundlagen der Quantenmechanik	28
2.1	Erwartungswerte und Unschärfe	28
2.1.1	Erwartungswerte	28
2.1.2	Unschärfe	32
2.1.3	Ehrenfest-Theorem	33
2.2	Stationäre Lösungen und die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	34
2.3	Der eindimensionale unendlich hohe Potenzialtopf	37
2.4	Nicht-stationäre Wellenfunktionen	41
2.5	Mathematische Struktur der Quantenmechanik	44
2.5.1	Der quantenmechanische Hilbert-Raum	44
2.5.2	Zustände	47
2.5.3	Operatoren	48

2.6	Reine und gemischte Zustände	50
2.7	Energie-, Orts- und Impulsraumdarstellung	53
2.7.1	Eigenzustände des Hamilton-Operators	54
2.7.2	Eigenzustände des Ortsoperators	54
2.7.3	Eigenzustände des Impulsoperators	56
2.8	Vertauschende und nichtvertauschende Operatoren	57
3	Einfache Beispiele in einer Dimension	62
3.1	Der Tunneleffekt	63
3.2	Der eindimensionale harmonische Oszillator	68
3.3	Allgemeines eindimensionales Potenzial	73
4	Das Wasserstoffatom	75
4.1	Die Schrödinger-Gleichung für Zentralpotenziale	76
4.1.1	Der Winkelanteil	77
4.1.2	Die Radialgleichung	81
4.2	Elektron im Coulomb-Potenzial	82
5	Drehimpuls und Spin	90
5.1	Eigenwerte und -funktionen des Drehimpulsoperators	90
5.2	Spin	96
5.3	Addition von Drehimpulsen am Beispiel des Spins	102
II	Statistische Physik	103
6	Identische Teilchen in der Quantenmechanik	104
6.1	Zweiteilchen-Systeme	104
6.1.1	Identische Teilchen	105
6.1.2	Berücksichtigung des Spins	109
6.2	Mehrteilchen-Systeme	110
7	Statistische Quantenmechanik	111
7.1	Grundlagen am Beispiel des harmonischen Oszillators	111
7.2	Abzählen von N -Teilchen-Zuständen	115
7.2.1	Identische Fermionen	115
7.2.2	Identische Bosonen	116
7.2.3	Unterscheidbare Teilchen	117
7.3	Die wahrscheinlichste Konfiguration	117
7.3.1	Identische Bosonen	118
7.3.2	Identische Fermionen	119
7.3.3	Unterscheidbare Teilchen	119

7.4	Physikalische Bedeutung von α und β	120
7.5	Schwarzkörperstrahlung	123
A	Vektorraumaxiome	124

Teil I
Quantenmechanik

Kapitel 1

Teilchen, Wellen und Wahrscheinlichkeitsamplituden

1.1 Teilchen und Wellen

Historische Frage: Was ist die Natur des Lichts?

- Newton: Licht besteht aus Teilchen.
- Huygens: Licht ist eine Welle.

Worin besteht der Unterschied?

1.1.1 Teilchen in der klassischen Mechanik

- Idealisertes Konzept: *Punkt-Teilchen* mit Masse m_i
Die Teilchen besitzen zu jeder Zeit t genau bestimmte Positionen $\vec{r}_i(t)$ und damit genau bestimmte Geschwindigkeiten $\dot{\vec{r}}_i(t)$, Impulse $\vec{p}_i(t) = m_i \dot{\vec{r}}_i(t)$, ...
- Die klassische Mechanik ist *deterministisch*:
Wenn alle Positionen und Impulse (oder Geschwindigkeiten) zu einer Zeit $t = t_0$ exakt bekannt sind, dann sind sie für alle Zeiten eindeutig festgelegt.

Beispiel:

N Teilchen unter dem Einfluss ihrer gegenseitigen Gravitationskräfte

$$m \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = G \sum_{j \neq i} \frac{m_j m_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|^3} (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \quad (1.1)$$

(G = Gravitationskonstante).

Mathematisch ist das im dreidimensionalen Raum ein System von $3N$ gekoppelten gewöhnlichen Differenzialgleichungen 2. Ordnung, das bei Vorgabe von $6N$ Anfangsbedingungen, also z.B. $\vec{r}_1(t_0), \dots, \vec{r}_N(t_0), \dot{\vec{r}}_1(t_0), \dots, \dot{\vec{r}}_N(t_0)$ eine eindeutige Lösung besitzt.

- Ausgedehnte Körper:

Die Ergebnisse für klassische Punkt-Teilchen lassen sich auch auf ausgedehnte Körper übertragen. Insbesondere sind Schwerpunkt, Begrenzungsflächen und Dichteverteilungen als Funktion der Zeit exakt gegeben und durch vorgegebene Anfangsbedingungen für alle Zeiten eindeutig festgelegt.

1.1.2 (Klassische) Wellen

Wellen werden durch ein Feld $\psi(\vec{r}, t)$, der so genannten *Wellenfunktion*, charakterisiert, das die Amplitude einer Schwingung am Ort \vec{r} zur Zeit t angibt.

Beispiele:

- Wasserwelle: Höhe $z(\vec{r}, t)$ der Wasseroberfläche als Funktion der zweidimensionalen Ortskoordinaten $\vec{r} = (x, y)$ und der Zeit
- Schallwelle: Druck $p(\vec{r}, t)$ oder Dichte $\rho(\vec{r}, t)$
- Elektromagnetische Welle: elektrische Feldstärke $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und magnetische Induktion $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Hier sind die Wellenfunktionen also Vektorfelder.

Die Wellenfunktion ergibt sich dabei als Lösung einer partiellen Differenzialgleichung, deren genaue Gestalt vom jeweiligen System abhängt.

Beispiel: *freie elektromagnetische Welle*

Mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen ergibt sich für das elektrische Feld \vec{E} im ladungs- und stromfreien Vakuum

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (1.2)$$

und eine analoge Gleichung für das \vec{B} -Feld (c = Lichtgeschwindigkeit).

Lösungsansatz:¹

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.3)$$

¹Obwohl das elektrische Feld natürlich reellwertig ist, machen wir hier – analog zum üblichen Vorgehen beim harmonischen Oszillator – einen komplexwertigen Ansatz. Um die

mit Konstanten \vec{E}_0 , \vec{k} („Wellenvektor“) und ω („Kreisfrequenz“). Daraus folgt

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}, \quad (1.4)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = -\vec{k}^2 \vec{E} \quad (1.5)$$

und damit nach Einsetzen in Gl. (1.2)

$$\left(\vec{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \vec{E} = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega = |\vec{k}|c. \quad (1.6)$$

Um die Lösungen zu interpretieren, betrachten wir im Folgenden Flächen gleicher Phase

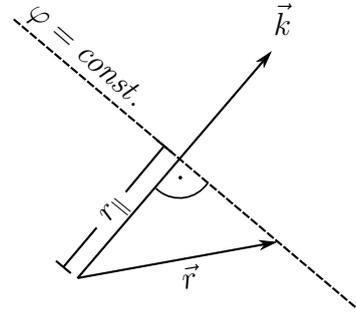
$$\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t = \varphi = \text{const.} \quad (1.7)$$

Beispielsweise ergibt sich $\vec{E} = \vec{E}_0$ für $\varphi = 2n\pi$ und $\vec{E} = -\vec{E}_0$ für $\varphi = (2n+1)\pi$, $n \in \mathbb{Z}$, was für reelle \vec{E}_0 und nach Bildung des Realteils von \vec{E} den Wellenbergern bzw. Wellentälern entspricht.

Zunächst betrachten wir die Wellenfronten zu einer festgehaltenen Zeit t_0 . Für die Orte der Phase φ gilt dann

$$r_{\parallel} := \frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{r} = \frac{1}{k} (\varphi + \omega t_0) = \text{const.}, \quad (1.8)$$

d.h. die Punkte gleicher Phase liegen in einer Ebene, die im Abstand r_{\parallel} vom Ursprung senkrecht zu \vec{k} verläuft.



Die *Wellenlänge* λ ist der Abstand Δr_{\parallel} zweier Wellenfronten mit Phasendifferenz 2π , d.h.

$$2\pi = \Delta\varphi = \vec{k} \cdot \Delta\vec{r} = k\Delta r_{\parallel} = k\lambda. \quad (1.9)$$

Daraus ergibt sich

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}. \quad (1.10)$$

physikalische Lösung zu bekommen, bildet man dann am Ende einfach den Realteil. Das ist möglich, weil der Realteil einer gefundenen Lösung ebenfalls die Differenzialgleichung löst.

Als nächstes gehen wir nun an einen festen Ort $\vec{r} = \vec{r}_0$ und betrachten die Phase φ als Funktion der Zeit. Die Schwingungsperiode τ ist dann dadurch gegeben, dass sich der Betrag von φ gerade um 2π ändert, also

$$2\pi = |\Delta\varphi| = \omega\tau \quad \Leftrightarrow \quad \tau = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (1.11)$$

Für die Schwingungsfrequenz ν ergibt sich damit

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi} \quad \Leftrightarrow \quad \omega = 2\pi\nu. \quad (1.12)$$

Als letztes betrachten wir Orte konstanter Phase φ_0 als Funktion der Zeit:

$$\vec{k} \cdot \vec{r}(t) - \omega t = kr_{\parallel}(t) - \omega t = \varphi_0 = \text{const.} \quad (1.13)$$

Daraus folgt für den Abstand der Wellenfront vom Ursprung

$$r_{\parallel}(t) = \frac{1}{k}(\omega t + \varphi_0) \quad (1.14)$$

und damit für die *Phasengeschwindigkeit*, d.h. für die Geschwindigkeit, mit der sich die Ebenen gleicher Phase fortbewegen,

$$\dot{r}_{\parallel}(t) = \frac{\omega}{k} \stackrel{(1.6)}{=} c. \quad (1.15)$$

Insgesamt finden wir also: Die Lösungen entsprechen *ebenen Wellen* mit Wellenfronten senkrecht zu \vec{k} und Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, die sich mit konstanter Geschwindigkeit c in Richtung \vec{k} ausbreiten.

Interferenz:

Wellen können sich überlagern und dadurch verstärken, aber auch abschwächen oder sogar auslöschen:

$$\psi_{\text{gesamt}}(\vec{r}, t) = \sum_i \psi_i(\vec{r}, t) \quad \text{„Superpositionsprinzip“} \quad (1.16)$$

Beispiel: entgegengesetzt laufende ebene Wellen gleicher Amplitude A

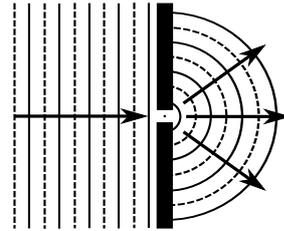
$$\begin{aligned} \psi_{\text{gesamt}}(\vec{r}, t) &= A \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{i(-\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right) \\ &= 2A \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Das entspricht einer *stehenden Welle* mit Knoten bei $\vec{k} \cdot \vec{r} = (2n + 1)\frac{\pi}{2}$ und Bäuchen bei $\vec{k} \cdot \vec{r} = n\pi$, $n \in \mathbb{Z}$.

Huygens'sches Prinzip:

Jeder Punkt einer Wellenfront kann als Ausgangspunkt einer (kugel- oder kreisförmigen) Elementarwelle angesehen werden. Die neue Lage der Wellenfront ergibt sich dann als Überlagerung aller Elementarwellen.

Konsequenz: Beugung von Wellen,
z.B. am Spalt, Doppelspalt, Gitter, ...



1.2 Grenzen der klassischen Physik

Die Konzepte klassischer Teilchen und Wellen haben ihren Ursprung in unserer Alltagserfahrung, z.B. die Flugbahn eines Balls oder die Planetenbewegung (Teilchen) oder Wasserwellen (Wellen). Dabei schließen sie sich gegenseitig aus: Teilchen können nicht miteinander interferieren, Wellen haben, wie wir noch genauer besprechen werden, nicht gleichzeitig einen genauen Ort oder Impuls (z.B. haben ebene Wellen gar keinen definierten Ort: Sie sind überall gleichzeitig).

Kommen wir noch einmal auf die Frage nach der Natur des Lichts zurück. Zunächst zeigten sich klare Beweise, dass Licht eine Welle ist:

- Beugung von Licht am Doppelspalt (Young, 1802)
- Licht ist polarisierbar.
- Theoretische Beschreibung von Licht als elektromagnetische Welle (Maxwell, 1864)

Ende des 19. Jahrhunderts tauchten aber Phänomene auf, die sich nicht mit den Welleneigenschaften des Lichts erklären ließen:

- Licht-elektrischer Effekt („Photoeffekt“)
Erzeugung von Elektronen durch Bestrahlung einer Metallplatte mit UV-Licht

Beobachtung (Hertz, 1887):

- Die Elektronen werden sofort nach Einschalten des Lichts nachgewiesen.

- Die kinetische Energie der Elektronen hängt linear von der Frequenz ν des Lichts ab:

$$T_{e^-} \sim \nu - \nu_0, \quad \nu_0 : \text{Materialkonstante} \quad (1.18)$$

- Die Zahl der Elektronen ist proportional zur Lichtintensität.

Deutung (Einstein, 1905):

- Licht besteht aus Teilchen („Lichtquanten“, „Photonen“)!
 - Energie eines Photons:

$$\boxed{E = h\nu \equiv \hbar\omega} \quad (1.19)$$

$h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ „Planck’sches Wirkungsquantum“

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{Js} \quad (1.20)$$

- höhere Frequenz \Rightarrow höhere Energie der einzelnen Photonen
 \Rightarrow höhere Energie der Elektronen
- höhere Intensität bei gleicher Frequenz \Rightarrow mehr Photonen
 \Rightarrow mehr Elektronen

- Planck’sches Strahlungsgesetz (1900)

Das Wärmestrahlungs-Spektrum schwarzer Körper lässt sich ebenfalls nur verstehen, wenn Licht aus Photonen mit Energie $E = h\nu$ besteht (s. Ende der Vorlesung).

- Compton-Effekt (1922/23)

Bei der Streuung von Röntgenstrahlung an Elektronen entspricht die Frequenz der gestreuten Strahlung als Funktion des Streuwinkels einem elastischen Stoß von Photonen mit Energie $E = h\nu$ an ruhenden Elektronen.

- Photonen können im Detektor einzeln nachgewiesen werden.

Neben diesen widersprüchlichen Hinweisen zur Natur des Lichts tauchten Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts weitere Probleme mit der klassischen Physik auf. Das vielleicht wichtigste betrifft die

- Stabilität der Atome

Naives Bild:

Die Elektronen umkreisen den Atomkern auf „Planetenbahnen“.

Problem:

Nach der Maxwell-Theorie strahlen beschleunigte Ladungen elektromagnetische Wellen und damit Energie ab. Dies würde dazu führen, dass die Elektronen immer mehr an Energie verlieren und daher auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Qualitative Lösung im Rahmen der Quantentheorie (quantitativ folgt später):

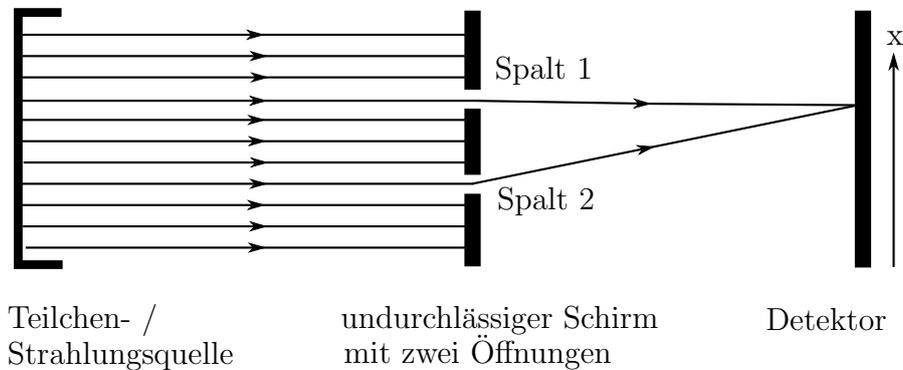
Elektronen haben ebenfalls Welleneigenschaften. Im Atom sind daher nur solche „Bahnen“ erlaubt, bei denen Wellenlänge und Bahnumfang so zusammenpassen, dass sich eine stehende Welle ausbildet. Andernfalls löscht sich das Elektron durch destruktive Interferenz selbst aus.

Fazit:

Sowohl Licht als auch Materie weisen sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften auf. Dieser Welle-Teilchen-Dualismus steht im krassen Widerspruch zu unserer Anschauung.

1.3 Das Doppelspalt-Experiment

Nach diesem kurzen historischen Überblick wollen wir uns nun etwas näher mit dem Doppelspalt-Experiment befassen. Das Doppelspalt-Experiment ist gewissermaßen ein Prototyp, an dem alle wesentlichen Aspekte, worin die Realität unserer klassischen Anschauung widerspricht, deutlich werden. Darauf aufbauend werden wir dann im nächsten Abschnitt das Konzept für eine „funktionierende“ quantenmechanische Beschreibung entwickeln.



Beim Doppelspalt-Experiment wird ein Teilchen- oder Lichtstrahl auf einen undurchlässigen Schirm geleitet, in dem sich zwei Öffnungen (Spalte) befinden. Hinter dem Schirm befindet sich ein Detektor, an dem die Intensität $I(x)$ (= Teilchenzahl oder Energie pro Zeit- und Flächeneinheit) als Funktion der Ortskoordinate x gemessen wird (siehe Bild). Wenn die Spalte 1 oder 2 jeweils einzeln geöffnet werden, misst der Detektor die Intensitäten $I_1(x)$ bzw. $I_2(x)$. Wie sieht dann $I(x)$ aus, wenn beide Spalte gleichzeitig geöffnet sind?

- a) Die Quelle sendet „makroskopische“ Teilchen aus (z.B. Schrotkugeln):
Die Auswirkungen der beiden Spalte sind unabhängig.

$$\Rightarrow I(x) = I_1(x) + I_2(x) \quad (1.21)$$

- b) Die Quelle sendet Licht aus:

Eine elektromagnetische Welle mit der Amplitude A besitzt die Intensität

$$I \sim |A|^2. \quad (1.22)$$

(Genauer gesagt gilt $I \sim |\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2$, aber das macht im Folgenden keinen entscheidenden Unterschied.) Die Amplituden addieren sich:

$$A(x) = A_1(x) + A_2(x) \quad (1.23)$$

Daraus folgt

$$|A(x)|^2 = |A_1(x) + A_2(x)|^2 = |A_1(x)|^2 + |A_2(x)|^2 + \underbrace{2\text{Re}A_1^*(x)A_2(x)}_{\text{Interferenz}} \quad (1.24)$$

und somit

$$I(x) = I_1(x) + I_2(x) + I_{\text{Interferenz}}(x) \quad (1.25)$$

- c) Die Quelle sendet nacheinander einzelne Photonen aus:
- Der Detektor „sieht“ einzelne Teilchen, d.h. er registriert nacheinander das Eintreffen von Energie-Portionen $E = h\nu$ an lokalisierten Orten x (Ortsauflösung nur durch die Detektorgenauigkeit begrenzt).
 - Die einzelnen Auftrefforte sind nicht vorhersagbar.
 - Aber: Nach und nach ergeben die addierten Teilchenzahlen an den einzelnen Orten das Interferenzmuster einer Welle.
 - Das Interferenzmuster stellt sich nicht ein, wenn zusätzlich gemessen wird, durch welchen Spalt das Photon fliegt.
- d) Die Quelle sendet „mikroskopische“ Materieteilchen aus (z.B. Elektronen):
Es zeigt sich das gleiche Verhalten wie in den Fällen b) und c).

1.4 Die quantenmechanische Wellenfunktion

1.4.1 Statistische Interpretation

Das Doppelspalt-Experiment lässt sich mit unserer klassischen Anschauung nicht „verstehen“. Man hat aber gelernt, damit „umzugehen“. Betrachten wir dazu noch einmal die Fälle c) und d): Die Auftrefforte der Teilchen (Elektronen, Photonen, ...) können im Einzelfall nicht vorhergesagt werden, die Verteilung der Auftrefforte vieler Teilchen entspricht aber dem Interferenzmuster einer Welle. Somit ist immerhin eine *statistische Vorhersage* möglich: Das Interferenzmuster gibt die *Wahrscheinlichkeit* an, ein Teilchen an einem bestimmten Ort zu messen.

In diesem Sinne ordnet man in der Quantenmechanik jedem Teilchen eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ zu. Ihr Betragsquadrat

$$\rho(\vec{r}, t) := |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.26)$$

gibt dann die *Wahrscheinlichkeitsdichte* an, das Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} zu finden, d.h. das Integral

$$\int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.27)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t im Volumen \mathcal{V} zu finden. Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ ist dann die zugehörige *Wahrscheinlichkeitsamplitude*.

Im Gegensatz zu den Amplituden \vec{E} und \vec{B} der klassischen elektromagnetischen Wellen, die eigenständige physikalische Bedeutung als Feldstärken besitzen, sind die Wellenfunktionen in der Quantenmechanik *grundsätzlich nicht messbar*. Wie wir noch sehen werden, kommt das formal auch dadurch zum Ausdruck, dass letztere i.A. komplexwertige Funktionen sind, während Messgrößen immer reell sind. Wahrscheinlichkeiten sind dagegen positive reelle Größen (oder null). Dies wird dadurch gewährleistet, dass man das Betragsquadrat der Wellenfunktion bildet.²

1.4.2 Die Schrödinger-Gleichung

Um in der oben skizzierten Weise Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Aufenthalt eines Teilchens am Ort \vec{r} zur Zeit t machen zu können, müssen wir also die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ kennen. Ähnlich wie bei den klassischen elektromagnetischen Wellen wird die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion durch eine partielle Differenzialgleichung beschrieben. Für nichtrelativistische Teilchen, auf die wir uns im Folgenden beschränken werden, lautet sie

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t)} \quad \text{„Schrödinger-Gleichung“} \quad (1.28)$$

und wurde 1926 von Erwin Schrödinger gefunden. Dabei ist m die Masse des Teilchens und

$$\Delta = \vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.29)$$

der Laplace-Operator. $V(\vec{r}, t)$ entspricht der potenziellen Energie des Teilchens am Ort \vec{r} zur Zeit t und hängt vom betrachteten physikalischen System ab. Die Kombination

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \quad (1.30)$$

²Wie wir bereits diskutiert haben, ist es oft bequem, klassische elektromagnetische Wellen mittels komplexer Amplituden zu beschreiben, von denen jedoch nur die Realteile den physikalischen Feldstärken entsprechen. In diesem Fall ist die Intensität dann ebenfalls durch die Betragsquadrate gegeben, $I \sim |\vec{E}|^2 + |\vec{B}|^2$. Dies ist jedoch nur ein „Rechentrick“, während für die eigentlichen reellen Feldstärken $I \sim \vec{E}^2 + \vec{B}^2$ gilt. Im Gegensatz dazu sind die quantenmechanischen Wellenfunktionen immer komplexwertig.

bezeichnet man als „Hamilton-Operator“. Die Schrödinger-Gleichung wird daher häufig auch in der Form

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi} \quad (1.31)$$

geschrieben.

Wie alle Grundgleichungen der Physik, z.B. die Newton'schen Gesetze, ist die Schrödinger-Gleichung ein Postulat, das nicht hergeleitet werden kann³ sondern sich durch den Vergleich seiner Vorhersagen mit dem Experiment bewähren muss. Man kann die Schrödinger-Gleichung aber auf verschiedene Weisen motivieren, von denen wir eine Variante diskutieren wollen:

Dazu betrachten wir eine ebene Welle $\psi(\vec{r}, t) \sim e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$. Nach der speziellen Relativitätstheorie bilden

$$\begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} E \\ \vec{p}c \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \omega \\ \vec{k}c \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

Vierervektoren. Das legt nahe, dass analog zur Einstein-Beziehung $E = \hbar\omega$ auch folgende Beziehung gilt,

$$\boxed{\vec{p} = \hbar\vec{k}} \quad (1.33)$$

die 1924 von de Broglie vorgeschlagen und später experimentell bestätigt wurde. Gemäß Gl. (1.10) entspricht einem Teilchen mit Impuls p dann eine Welle mit Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}, \quad (1.34)$$

die man als *de Broglie-Wellenlänge* bezeichnet.

Die Einstein- und de Broglie-Beziehungen ergeben sich automatisch, wenn man der Energie und dem Impuls folgende *Differenzialoperatoren* zuordnet

$$\boxed{E \rightarrow \hat{E} := i\hbar \frac{\partial}{\partial t}} \quad (1.35a)$$

$$\boxed{\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} := \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}} \quad (1.35b)$$

³Außer als Spezial- oder Grenzfall einer noch fundamentaleren Theorie, die dann ihrerseits postuliert werden muss. Umgekehrt sollte sich die klassische Mechanik, die sich ja im Bereich der makroskopischen Physik bewährt hat, als ein Grenzfall der Quantenmechanik ergeben („Korrespondenzprinzip“).

und auf die ebene Welle anwendet:

$$\hat{E} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = \hbar\omega e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad (1.36)$$

$$\hat{\vec{p}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = \hbar\vec{k} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad (1.37)$$

Wenn man nun annimmt, dass die Ersetzungen (1.35a) und (1.35b) allgemein gelten, und fordert, dass die Wellenfunktionen den nicht-relativistischen Energiesatz

$$\hat{E} \psi = \left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) \psi \quad (1.38)$$

erfüllen sollen, dann ergibt sich

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + \hat{V} \right) \psi, \quad (1.39)$$

also genau die Schrödinger-Gleichung, wenn den Potenzial-Operator $\hat{V}(\vec{r}, t)$ einfach mit der Potenzial-Funktion $V(\vec{r}, t)$ identifiziert.

Für eine vorgegebene Anfangsbedingung $\psi(\vec{r}, t_0)$, d.h. wenn die Wellenfunktion zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 für alle Orte \vec{r} bekannt ist, ist $\psi(\vec{r}, t)$ zu allen anderen Zeiten eindeutig durch die Schrödinger-Gleichung festgelegt. Im Unterschied zu einer deterministischen Theorie wie der klassischen Mechanik erlaubt uns das jedoch i.A. nicht, aus einer „perfekten Messung“ zur Zeit t_0 alle späteren Messergebnisse vorherzusagen:

- Wie schon angesprochen, ist die Wellenfunktion eine komplexe Wahrscheinlichkeitsamplitude und als solche grundsätzlich nicht messbar. Wenn wir die Wellenfunktion in der „Polarform“

$$\psi(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)| e^{i\varphi(\vec{r}, t)} \quad (1.40)$$

schreiben, liefert uns eine Messung zur Zeit t_0 daher bestenfalls Aufschlüsse über den Betrag $|\psi(\vec{r}, t_0)|$ (als Wurzel der Wahrscheinlichkeitsdichte), nicht aber über die Phase $\varphi(\vec{r}, t_0)$.

- Selbst wenn wir die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ zur Zeit t kennen, lässt sich daraus ja wieder nur die Wahrscheinlichkeit der Messergebnisse extrahieren.

Etwas genauer lässt sich das so zusammenfassen: Aus den Messergebnissen zur Zeit t_0 lassen sich nicht die Ergebnisse *aller möglichen* Messungen zu

einem späteren Zeitpunkt t mit Sicherheit vorhersagen. Wie wir noch sehen werden, gibt es jedoch Situationen, bei denen *bestimmte* Messergebnisse mit Sicherheit vorhergesagt werden können.

Eine weitere Komplikation stellt der Messprozess selbst dar:

Nehmen wir an, wir kennen die Wellenfunktion eines Teilchens und damit seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit an verschiedenen Orten als Funktion der Zeit. Wenn wir nun jedoch das Teilchen an einem bestimmten Ort nachweisen, kennen wir seinen Aufenthaltsort zu diesem Zeitpunkt natürlich genau (oder zumindest viel genauer). Durch die Messung ändert sich die Wellenfunktion somit schlagartig, während die Schrödinger-Gleichung die zeitliche Entwicklung von ψ nur beschreibt, solange *nicht* gemessen wird (vgl. Doppelspalt-Experiment).⁴

1.4.3 Normierung der Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitserhaltung

Sei ψ die Wellenfunktion eines Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen irgendwo im gesamten Raum befindet, ist natürlich gleich eins, d.h. für die Wahrscheinlichkeitsdichte muss gelten

$$\int d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 \stackrel{!}{=} 1. \quad (1.41)$$

Diese physikalisch motivierte Forderung wird von den Lösungen der Schrödinger-Gleichung jedoch nicht automatisch erfüllt, so dass die Wellenfunktionen noch entsprechend *normiert* werden müssen. Eine wichtige Feststellung in diesem Zusammenhang ist, dass die Schrödinger-Gleichung die Multiplikation ihrer Lösungen mit konstanten Faktoren erlaubt. Hat man also zunächst eine Lösung ψ_0 der Schrödinger-Gleichung gefunden, für die sich die Norm

$$\int d^3r |\psi_0|^2 = \lambda \in \mathbb{R}^+ \quad (1.42)$$

ergibt, dann ist

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \psi_0 \quad (1.43)$$

⁴Das ist zumindest ein pragmatischer Standpunkt, dem wir in dieser Vorlesung folgen wollen. Es gibt jedoch auch Versuche einer einheitlichen Beschreibung unter Einbeziehung der Physik des Messprozesses. Die Idee dahinter ist, dass jede Messung ja ein Eingriff in das zu untersuchende System ist, was insbesondere im Potenzial V in der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt werden müsste. In der Praxis ist das jedoch sehr schwierig, weil wir es dann nicht mehr mit isolierten Einteilchen-Systemen zu tun haben, sondern im Prinzip alles, was miteinander in Kontakt steht (einschließlich der Personen, die das Experiment durchführen!), quantenmechanisch beschrieben werden müssten.

ebenfalls eine Lösung der Schrödinger-Gleichung und korrekt auf 1 normiert, d.h. im Einklang mit der Forderung (1.41).

Offensichtlich ist dieses Vorgehen jedoch nur dann möglich, wenn λ endlich ist. Dies stellt eine – wie wir noch sehen werden: nicht-triviale – Zusatzbedingung dar, die wir an die Lösungen der Schrödinger-Gleichung stellen müssen:

Die unnormierten Lösungen ψ_0 müssen *quadrat-integrabel* sein, d.h. das Integral $\int d^3r |\psi_0|^2$ darf nicht divergieren.

Insbesondere bedeutet das, dass $|\psi_0(\vec{r}, t)|$ für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ schnell genug abfallen muss.

Bislang haben wir einen Aspekt jedoch noch nicht bedacht: Der Normierungsfaktor, mit dem wir die unnormierte Wellenfunktion multiplizieren, darf nicht von der Zeit abhängen, da das Resultat sonst keine Lösung der Schrödinger-Gleichung mehr wäre. Wenn wir die Wellenfunktion also zur Zeit $t = t_0$ auf 1 normieren, bleibt die Normierung dann für alle Zeiten erhalten?

Man kann zeigen, dass das tatsächlich der Fall ist. Betrachten wir dazu die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi \quad (1.44)$$

und bilden daraus die komplex konjugierte Gleichung

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi^*. \quad (1.45)$$

Dann folgt für die Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \\ &= \left[\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi^* \right] \psi + \psi^* \left[-\frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} [(\Delta \psi^*) \psi - \psi^* (\Delta \psi)] \end{aligned} \quad (1.46)$$

$$= -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \right]. \quad (1.47)$$

Mit der Definition

$$\vec{j}(\vec{r}, t) := \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) \quad (1.48)$$

ergibt sich daraus die folgende *Kontinuitätsgleichung*:

$$\boxed{\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0,} \quad (1.49)$$

Sie hat genau die gleiche Form wie die Kontinuitätsgleichung in der Elektrodynamik, bei der ρ und \vec{j} die Ladungs- bzw. Stromdichte sind und die eine Konsequenz der Ladungserhaltung ist. Entsprechend können wir \vec{j} mit einer *Wahrscheinlichkeitsstromdichte* identifizieren, und die Kontinuitätsgleichung hängt mit der *Wahrscheinlichkeitserhaltung* zusammen, die wiederum eine Konsequenz der Teilchenzahlerhaltung ist.

Völlig analog zur Elektrodynamik sieht man das, wenn man die Zeitableitung der Wahrscheinlichkeit bildet, das Teilchen in einem Volumen \mathcal{V} zu finden:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} d^3r \rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathcal{V}} d^3r \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \int_{\mathcal{V}} d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = - \int_{\partial \mathcal{V}} d\vec{\sigma} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (1.50)$$

Im letzten Schritt haben wir dabei den Gauß'schen Satz verwendet, wobei $\partial \mathcal{V}$ die Oberfläche von \mathcal{V} bezeichnet und $d\vec{\sigma}$ das (nach außen) gerichtete Flächenelement.

So wie in der Elektrodynamik die Änderung der in \mathcal{V} enthaltenen Ladung gerade durch das Negative des Gesamtstroms durch die Oberfläche gegeben ist, entspricht nun also die Änderung der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in \mathcal{V} zu finden, dem Negativen des Wahrscheinlichkeitsstroms durch die Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, bleibt dadurch erhalten:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \rho(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.51)$$

da ψ und damit auch \vec{j} im Unendlichen verschwinden. Insbesondere bleibt also die Norm der Wellenfunktion zeitlich erhalten, d.h. wenn die Wellenfunktion zu einem beliebigen Zeitpunkt auf 1 normiert ist, dann ist sie es für alle Zeiten.

1.5 Freie Teilchen

Als erstes konkretes Beispiel wollen wir nun die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen lösen, also für den Fall $V(\vec{r}) = 0$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (1.52)$$

1.5.1 Ebene Wellen

Da klassische freie Teilchen einen konstanten Impuls und eine konstante Energie haben, die nach de Broglie und Einstein ebenen Wellen mit Wellenvektor $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ und Kreisfrequenz $\omega = E/\hbar$ entsprechen, machen wir für die Wellenfunktion den Lösungsansatz

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}. \quad (1.53)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert:

$$i\hbar(-i\omega)e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = -\frac{\hbar^2}{2m}(i\vec{k})^2 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad (1.54)$$

$$\Leftrightarrow \quad \hbar\omega = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}, \quad (1.55)$$

was unter Verwendung der Einstein- und de Broglie-Beziehungen genau der Energie eines freien Teilchens

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (1.56)$$

entspricht.

Die unnormierten Ebene-Welle-Lösungen sind also gegeben durch

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} \quad \text{mit} \quad \omega_{\vec{k}} := \frac{\hbar\vec{k}^2}{2m}, \quad (1.57)$$

wobei der Wellenvektor \vec{k} ein frei wählbarer Parameter ist.

Ein Problem ergibt sich allerdings, wenn wir versuchen, die Welle zu normieren: Aus

$$|\psi_{\vec{k}}|^2 = 1 \quad (1.58)$$

folgt

$$\int d^3r |\psi_{\vec{k}}|^2 \rightarrow \infty, \quad (1.59)$$

wenn wir über den gesamten Raum integrieren, d.h. die ebene Welle ist nicht normierbar! Um dennoch erst einmal weiterzukommen, beschränken wir die Lösung daher vorläufig auf ein endliches Volumen V . Das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann ebenfalls gleich V , und die normierten Lösungen lauten daher

$$\psi_{\vec{k},V}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)}. \quad (1.60)$$

Interpretation:

- Das Teilchen hat einen exakt bestimmten Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.
- Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\rho_{\vec{k},V}(\vec{r}, t) = |\psi_{\vec{k},V}(\vec{r}, t)|^2 = \frac{1}{V} = \text{const.} \quad (1.61)$$

Innerhalb des vorgegebenen Volumens ist der Aufenthaltsort des Teilchens also überall gleich wahrscheinlich und damit völlig unbekannt. Da wir das Volumen nur hilfsweise eingeführt haben und eigentlich den Limes $V \rightarrow \infty$ betrachten müssen,⁵ befindet sich das Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendwo im Raum.

- Das ist ein Spezialfall der *Heisenberg'schen Unschärferelation*

$$\Delta r_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (1.62)$$

die besagt, dass Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden können: Je genauer man den Ort kennt, desto ungenauer den Impuls und umgekehrt. In unserem Fall haben wir $\Delta p_i = 0$ und $\Delta r_i \rightarrow \infty$.

1.5.2 Wellenpakete

Ebene Wellen sind physikalisch unrealistische Idealisierungen: Impulsmessungen sind nie exakt, statt dessen kennt man aber auch ungefähr den Ort des Teilchens (im Detektor, mit dem man den Impuls misst). Um eine solche Situation zu beschreiben, müssen wir mehrere ebene Wellen mit verschiedenen Impulsen überlagern. Dass wir das machen können, liegt an der *Linearität der Schrödinger-Gleichung*:

Sind ψ_1 und ψ_2 Lösungen der Schrödinger-Gleichung, dann ist es auch $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ mit beliebigen Konstanten $c_{1,2} \in \mathbb{C}$.

(Beweis: Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung.)

Ein *Wellenpaket* ist eine kontinuierliche Überlagerung ebener Wellen der Form

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^{3/2}} \phi(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}} t)}. \quad (1.63)$$

⁵Um das Teilchen wirklich auf ein endliches Volumen zu begrenzen, müssten wir ein Potenzial einführen und Randbedingungen berücksichtigen, s. später „unendlicher Potenzialtopf“.

Der Faktor $(2\pi)^{3/2}$ ist dabei lediglich eine gängige Konvention, man könnte ihn auch in die Definition von $\phi(\vec{k})$ hineinziehen.

Durch die Überlagerung von ebenen Wellen mit unterschiedlichen Impulsen $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, kann man dem Wellenpaket keinen eindeutigen Impuls mehr zuordnen: Der Impuls ist „unscharf“. Auf der anderen Seite kann man die Welle durch eine geeignete Wahl von $\phi(\vec{k})$ räumlich begrenzen.

Um das genauer auszuarbeiten, greifen wir auf eine sehr nützliche Darstellung der Dirac'schen δ -Funktion zurück. In einer Dimension lautet sie

$$\int dx e^{i(k-q)x} = 2\pi \delta(k-q) \quad (1.64)$$

und analog in mehreren Dimensionen, insbesondere also

$$\int d^3r e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}} = (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\vec{k}-\vec{q}). \quad (1.65)$$

Daraus folgt nun für die Fourier-Transformierte des Wellenpakets zur Zeit $t = 0$:

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3r}{(2\pi)^{3/2}} \psi(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} &= \int \frac{d^3r}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^{3/2}} \phi(\vec{k}') e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{r}} \\ &= \int d^3k' \phi(\vec{k}') \delta^{(3)}(\vec{k}'-\vec{k}) = \phi(\vec{k}), \end{aligned} \quad (1.66)$$

d.h. $\phi(\vec{k})$ ist die Fourier-Transformierte von $\psi(\vec{r}, 0)$.

Wenn wir uns also eine beliebige Wellenform zur Zeit $t = 0$ vorgeben, können wir mit Hilfe von Gl. (1.66) die Funktion $\phi(\vec{k})$ berechnen. Die Form der Welle zu beliebigen Zeiten ergibt sich dann aus Gl. (1.63).

Beispiel: Gauß'sches Wellenpaket in einer Dimension

Viele Eigenschaften der Quantenmechanik kann man sich schon in einer Welt mit nur einer Raumdimension verdeutlichen, in der die Schrödinger-Gleichung die Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (1.67)$$

annimmt. Entsprechend sind im freien Fall $V(x, t) = 0$ die Wellenpakete durch

$$\psi(x, t) = \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} \phi(k) e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (1.68)$$

gegeben mit

$$\omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (1.69)$$

und

$$\phi(k) = \int \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} \psi(x, 0) e^{-ikx}. \quad (1.70)$$

Sei nun

$$\psi(x, 0) = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{x^2}{2b^2}\right) e^{ik_0 x} \quad (1.71)$$

mit einem Normierungsfaktor \mathcal{N} und zwei Konstanten b und k_0 . Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte ist folglich

$$|\psi(x, 0)|^2 = \mathcal{N}^2 \exp\left(-\frac{x^2}{b^2}\right) \quad (1.72)$$

d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens zur Zeit $t = 0$ ist gaußförmig um den Punkt $x = 0$ herum verteilt.

Die Fouriertransformation Gl. (1.70) ergibt (Übungsaufgabe)

$$\phi(k) \sim \exp\left(-\frac{b^2}{2}(k - k_0)^2\right), \quad (1.73)$$

was einer gaußförmigen Verteilung um $k = k_0$ entspricht. Entscheidender Unterschied zu $\psi(x, 0)$ ist, dass der Faktor b^2 jetzt im Zähler des Exponenten steht. Je kleiner also b ist, desto schärfer ist $\psi(x, 0)$ im Ortsraum lokalisiert, aber desto breiter ist die Impulsverteilung $\phi(k)$, während umgekehrt ein großes b einer scharfen Impulsverteilung und einer breiten Wahrscheinlichkeitsverteilung im Ortsraum entspricht.

Aus Gl. (1.68) ergibt sich dann für die zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte (Übungsaufgabe)

$$|\psi(x, t)|^2 \sim \exp\left(-\frac{(x - \frac{\hbar k_0}{m} t)^2}{b_{eff}^2(t)}\right) \quad (1.74)$$

mit

$$b_{eff}(t) = b \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{mb^2}\right)^2}. \quad (1.75)$$

Das bedeutet:

- Die Wahrscheinlichkeitsdichte bleibt gaußförmig.

- Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit zur Zeit t liegt bei

$$x_{max}(t) = \frac{\hbar k_0}{m} t, \quad (1.76)$$

d.h. es bewegt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit

$$v_{max} := \frac{\hbar k_0}{m} \quad (1.77)$$

wie ein klassisches Teilchen mit Impuls $p_0 = \hbar k_0$.

- Die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung nimmt mit der Zeit zu, d.h. die Unsicherheit, wo das Teilchen zu finden ist, wird immer größer („Breitfließen des Wellenpakets“). Dabei gilt: Je kleiner b , d.h. je genauer der Aufenthaltsort des Teilchens zur Zeit $t = 0$ bekannt ist, desto schneller wächst b_{eff} und damit die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit der Zeit an.

Dieses Verhalten lässt sich folgendermaßen verstehen: Wenn der Ort des Teilchens zur Zeit $t = 0$ relativ scharf lokalisiert ist, ist sein Impuls recht ungenau bekannt. Als Folge davon ist sein zukünftiger Ort weniger genau bekannt. Um ein Gefühl dafür zu bekommen, was das bedeutet, definieren wir die charakteristische Zeitskala

$$t_0 := \frac{mb^2}{\hbar}, \quad (1.78)$$

die der Zeit entspricht, in der b_{eff}^2 auf den zweifachen Wert von b^2 angewachsen ist:

$$b_{eff}^2(t_0) = 2b^2. \quad (1.79)$$

Mit

$$\hbar \approx 10^{-34} \text{kg m}^2 \text{s}^{-1} \quad (1.80)$$

ergibt sich dann für ein Elektron, das auf die Größe eines Atoms lokalisiert ist:

$$\left. \begin{array}{l} m = 511 \text{ keV c}^{-2} \approx 10^{-30} \text{ kg} \\ b \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} \end{array} \right\} \Rightarrow t_0 \approx 10^{-16} \text{ s} \quad (1.81)$$

Für ein „makroskopisches“ Teilchen mit Masse 1 g, dessen Position auf 1 μm genau bekannt ist, findet man dagegen

$$\left. \begin{array}{l} m = 1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg} \\ b = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} \end{array} \right\} \Rightarrow t_0 \approx 10^{19} \text{ s} = 3 \cdot 10^{11} \text{ Jahre} \quad (1.82)$$

Vergleicht man das mit dem Alter des Universums (10^{10} Jahre) wird deutlich, dass das Breitfließen für makroskopische Objekte keine Rolle spielt, im Einklang mit dem Erfolg der klassischen Physik in diesem Bereich. Auf atomarer Skala können Quanteneffekte dagegen nicht vernachlässigt werden.

1.6 Wellenfunktion im Impulsraum

Im vorigen Abschnitt haben wir uns mit Lösungen der Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen beschäftigt und in diesem Zusammenhang Wellenpakete als Überlagerungen freier ebener Wellen eingeführt. Viele Aspekte, die wir dabei diskutiert haben, insbesondere über den Impulsgehalt der Wellenfunktion, lassen sich jedoch leicht auf den Fall wechselwirkender Teilchen verallgemeinern.

Betrachten wir dazu eine beliebige Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$. Ihre Fouriertransformierte

$$\tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \int \frac{d^3r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \quad (1.83)$$

bezeichnet man dann als zugehörige *Wellenfunktion im Impulsraum*. Durch Rücktransformation lässt sich daraus wieder die ursprüngliche Wellenfunktion, die *Wellenfunktion im Ortsraum* zurückgewinnen:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) \quad (1.84)$$

Vergleichen wir das mit Gl. (1.63), sehen wir, dass die Wellenfunktion im Impulsraum für das freie Wellenpaket durch

$$\tilde{\psi}(\vec{p}, t) = \frac{1}{\hbar^{3/2}} \phi(\vec{k}) e^{-i\omega_k t} \quad (1.85)$$

gegeben ist (mit der de Broglie-Beziehung $\vec{p} = \hbar\vec{k}$).

Wie man anhand der Gleichungen (1.83) und (1.84) erkennt, hängen die Wellenfunktionen im Orts- und Impulsraum auf ein-eindeutige Weise miteinander zusammen, d.h. sie enthalten äquivalente Informationen über das Teilchen. Ferner kann man zeigen, dass aus der Normierung der Wellenfunktion im Ortsraum die analoge Normierung im Impulsraum folgt:

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \int d^3p |\tilde{\psi}(\vec{k}, t)|^2 = 1 \quad (1.86)$$

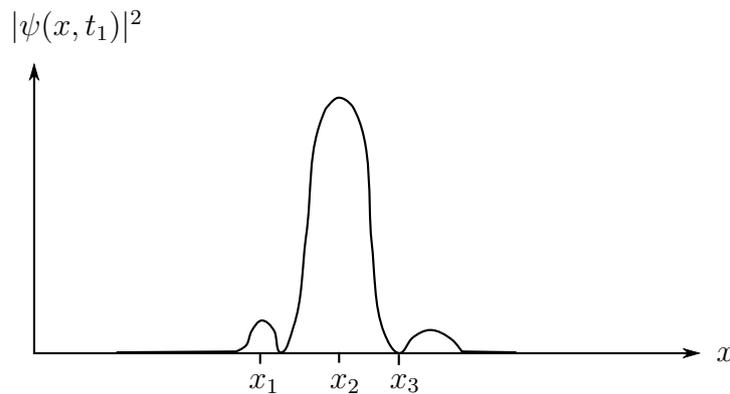
(Übungsaufgabe). Dies legt nahe, dass – analog zur Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = |\psi|^2$ im Ortsraum – die Größe

$$\tilde{\rho}(\vec{p}, t) := |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 \quad (1.87)$$

der Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum entspricht, den Teilchenimpuls \vec{p} zu messen.

1.7 Interpretation der Wellenfunktion

Zum Abschluss des einleitenden Kapitels wollen wir noch einmal auf die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik zurückkommen. Nehmen wir dazu an, die Wellenfunktion eines Teilchens sei durch Lösen der Schrödinger-Gleichung bekannt und liefere für den Zeitpunkt $t = t_1$ die folgende Wahrscheinlichkeitsdichte:



Wir schließen daraus, dass z.B. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t_1 am Ort x_2 zu messen, relativ hoch, die Wahrscheinlichkeit, es am Ort x_1 zu messen, niedriger und die Wahrscheinlichkeit, es am Ort x_3 zu messen, verschwindend gering ist. Bei einer zur Zeit t_1 durchgeführten Messung werde nun das Teilchen am Ort x_1 lokalisiert (mit einer kleinen Messungenauigkeit $\pm\delta x$, die deutlich kleiner sei als der Abstand zu x_2 oder x_3).

Frage: Wo war das Teilchen *unmittelbar* vor der Messung?

Besonders in der Anfangszeit der Quantenmechanik wurden in dieser Frage sehr unterschiedliche Positionen bezogen:

- **Realistische Position:**

Das Teilchen war unmittelbar vor der Messung ebenfalls in der Nähe vom Ort x_1 , da es sich in der kurzen Zeit nicht weit bewegt haben kann. Die Wellenfunktion ψ hat keine wirkliche Bedeutung in der Natur, sondern ist lediglich Ausdruck unseres lückenhaften Wissens. Die Quantenmechanik ist somit eine unvollständige Theorie, da sie nicht in der Lage ist, alle Eigenschaften der Teilchen zu allen Zeiten exakt vorherzusagen. Die vollständige Theorie enthält „versteckte Variable“, die zusammen mit den bisher betrachteten Größen alle Messgrößen eindeutig festlegen.

Diese Position wurde z.B. von Einstein vertreten.

- **Orthodoxe Position:**

Vor der Messung war das Teilchen nirgendwo. Erst der Akt der Messung gibt dem Teilchen die Eigenschaft, sich am Ort $x_1 \pm \delta x$ aufzuhalten. Anders ausgedrückt: „Ort“ ist keine Teilcheneigenschaft an sich, sondern nur als Ergebnis einer Ortsmessung definiert. Das gleiche gilt für alle anderen Observablen.

Diese Position nennt man auch die *Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik*. Sie wurde u.a. von Bohr vertreten.

- **Agnostische Position:**

Da die Frage prinzipiell nicht beantwortet werden kann – um den Aufenthaltsort des Teilchens vor der Messung in Erfahrung zu bringen, muss man ihn messen, aber dann war es nicht mehr vor der Messung –, sollte man sie gar nicht erst stellen.

Diese Position wurde von Pauli vertreten.

Erstaunlicher Weise hat es inzwischen in dieser Frage doch Fortschritte gegeben. 1964 konnte John Bell zeigen, dass es bei bestimmten Experimenten einen messbaren Unterschied macht, ob die Teilchen bestimmte Eigenschaften besitzen und wir sie nur nicht kennen (wie von den Realisten behauptet) oder ob das nicht der Fall ist (gemäß der orthodoxen Position). Zugrunde liegende Annahme dieser *Bell'schen Ungleichungen* ist lediglich die Lokalität der Theorie, d.h. dass sich Informationen nicht schneller als mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten können. In den letzten Jahrzehnten wurden nun entsprechende Experimente durchgeführt und haben die orthodoxe Position bestätigt.⁶

Ganz anders sieht die Situation aus, wenn die Ortsmessung kurz *nach* der ersten Messung wiederholt wird: Wie bereits angesprochen, führt die Messung zu einer schlagartigen Änderung („Kollaps“) der Wellenfunktion. Wird, wie in unserem Beispiel, das Teilchen zur Zeit t_1 am Ort $x_1 \pm \delta x$ gemessen, wird die Wellenfunktion dadurch in eine Form gebracht, dass ihr Betragsquadrat ein scharfes Maximum am Ort x_1 besitzt (z.B. ein Gauß'sches Wellenpaket mit sehr kleiner Breite). Nach der Messung folgt die Zeitentwicklung – bis zur nächsten Messung – wieder der Schrödinger-Gleichung. Insbesondere kann das Maximum weiterwandern und breitfließen. Dieser Prozess verläuft jedoch stetig, so dass sich die Welle sehr kurz nach der ersten Messung nur wenig verändert hat. Eine zweite Ortsmessung unmittelbar nach der ersten findet daher das Teilchen noch immer in der Nähe von x_1 .

⁶Zu weiteren Details und möglichen noch offenen „Hintertürchen“, s. Griffiths, Kap. 12.

Kapitel 2

(Etwas formalere) Grundlagen der Quantenmechanik

2.1 Erwartungswerte und Unschärfe

2.1.1 Erwartungswerte

Nehmen wir an, wir führen unabhängige Experimente an sehr vielen identisch präparierten Systemen durch und messen den Ort eines Teilchens zur Zeit t (jeweils definiert als die Zeit nach Einschalten der Apparatur). Gemäß unserer statistischen Interpretation folgt die Verteilung der gemessenen Orte nach ausreichend vielen Messungen der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$. Der *Mittelwert* der Ortsmessungen ist folglich dadurch gegeben, dass wir alle Ortsvektoren \vec{r} mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}, t)$ wichten und dann darüber darüber integrieren:

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \int d^3r \rho(\vec{r}, t) \vec{r} = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Auf der rechten Seite haben wir den Ortsvektor zwischen ψ^* und ψ platziert, was etwas willkürlich erscheint, da die Reihenfolge der drei Funktionen keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Wir werden aber gleich sehen, warum wir das gemacht haben.

Analog erhalten wir für den Mittelwert der an sehr vielen identisch präparierten Systemen gemessenen Impulse:

$$\langle \vec{p} \rangle(t) = \int d^3p \tilde{\rho}(\vec{p}, t) \vec{p} = \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \vec{p} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) \quad (2.2)$$

mit der Wellenfunktion im Impulsraum $\tilde{\psi}$ und der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{\rho}$. Auch hier ist die gewählte Reihenfolge im letzten Ausdruck grundsätzlich irrelevant und damit willkürlich.

Wenn wir zunächst nur die Wellenfunktion im Ortsraum kennen, können wir natürlich trotzdem den Impuls-Mittelwert ausrechnen, indem wir die Impulsraum-Wellenfunktion über Gl. (1.83) aus der Ortsraum-Wellenfunktion berechnen und in Gl. (2.2) einsetzen:

$$\langle \vec{p} \rangle(t) = \int d^3 p \int \frac{d^3 r'}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}'} \psi^*(\vec{r}', t) \vec{p} \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

Dieser Ausdruck lässt sich jedoch stark vereinfachen. Dazu formen wir den hinteren Teil folgendermaßen um:

$$\begin{aligned} \vec{p} \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r}, t) &= \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \left(-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \right) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei wir im zweiten Schritt partiell integriert haben.⁷ Dabei haben wir ausgenutzt, dass die Wellenfunktion im Unendlichen verschwindet, so dass keine Oberflächenterme auftreten. Setzen wir das Ergebnis in Gl. (2.3) ein

⁷Erinnerung:

Betrachten wir zunächst das eindimensionale Integral

$$\int_a^b dx \frac{d}{dx} (f(x)g(x)) = (f(x)g(x))|_a^b, \quad (2.5)$$

da $f(x)g(x)$ die Stammfunktion von $\frac{d}{dx} (f(x)g(x))$ ist. Andererseits gilt nach Produktregel

$$\int_a^b dx \frac{d}{dx} (f(x)g(x)) = \int_a^b dx \frac{df}{dx}(x) g(x) + \int_a^b dx f(x) \frac{dg}{dx}(x). \quad (2.6)$$

Gleichsetzen liefert dann

$$\int_a^b dx f(x) \frac{dg}{dx}(x) = - \int_a^b dx \frac{df}{dx}(x) g(x) + (f(x)g(x))|_a^b. \quad (2.7)$$

Analog erhält man in drei Dimensionen

$$\int d^3 r f(\vec{r}) \vec{\nabla} g(\vec{r}) = - \int d^3 r (\vec{\nabla} f(\vec{r})) g(\vec{r}) + \text{Integral über die Oberfläche.} \quad (2.8)$$

und ordnen die Terme etwas um, erhalten wir

$$\begin{aligned}\langle \vec{p} \rangle(t) &= \int \frac{d^3 r}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \frac{d^3 r'}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \psi^*(\vec{r}', t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) \underbrace{\int d^3 p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})}}_{(2\pi\hbar)^3 \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r})} \\ &= \int d^3 r \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t).\end{aligned}\quad (2.9)$$

Mit dem in Gl. (1.35b) eingeführten Impulsoperator

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (2.10)$$

können wir also schreiben

$$\langle \vec{p} \rangle(t) = \int d^3 r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{p}} \psi(\vec{r}, t), \quad (2.11)$$

was nun wieder die einfache Gestalt von Gl. (2.2) hat, jetzt jedoch ausgedrückt durch die Ortsraum-Wellenfunktion. Dabei ist zu beachten, dass $\hat{\vec{p}}$ ein Operator ist (proportional zum Gradienten), der auf die Wellenfunktion rechts davon wirkt. Anders als zuvor ist die Reihenfolge der Terme im Integral jetzt also wichtig: $\psi^* \hat{\vec{p}} \psi \neq \hat{\vec{p}}(\psi^* \psi)$!

Analog kann man auch den Orts-Mittelwert aus den Impulsraum-Wellenfunktionen berechnen. Man findet (r)

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \int d^3 p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \hat{\vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) \quad (2.12)$$

mit der *Impulsraumdarstellung des Ortsoperators*

$$\hat{\vec{r}} = i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}}, \quad (2.13)$$

wobei

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial p_x} \\ \frac{\partial}{\partial p_y} \\ \frac{\partial}{\partial p_z} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

der Impulsgradient ist.

Neben den Operatoren für Energie und Impuls, die wie schon früher kennen gelernt haben, gibt es also auch einen Operator für den Ort. Allerdings fällt das nicht weiter auf, solange wir nur mit den Ortsraum-Wellenfunktionen arbeiten. Man spricht in diesem Zusammenhang von unterschiedlichen *Darstellungen* der Operatoren und Wellenfunktionen. In *Ortsraumdarstellung*

stimmt der Ortsoperator \hat{r} einfach mit dem Ortsvektor \vec{r} überein, während der Impulsoperator proportional zum Gradienten ist. Umgekehrt stimmt in *Impulsraumdarstellung* der Impulsoperator mit dem Impulsvektor überein, während der Ortsoperator proportional zum Impuls-Gradienten ist. In der folgenden Tabelle ist dies noch einmal zusammengestellt:

Operator	Ortsraumdarstellung	Impulsraumdarstellung
\hat{r}	\vec{r}	$i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}$
\hat{p}	$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$	\vec{p}

Wir können das noch weiter verallgemeinern:

Jeder Observablen A entspricht ein Operator \hat{A} . Dieser besitzt unterschiedliche Darstellungen, insbesondere die Ortsraum- und die Impulsraumdarstellung.⁸ Ist z.B. \hat{A} eine Funktion von Orts- und Impulsoperator,

$$\hat{A} = f(\hat{r}, \hat{p}, t) \quad (2.15)$$

dann ergeben sich die Ortsraum- und Impulsraumdarstellungen von \hat{A} durch die entsprechenden Ersetzungen in dieser Funktion:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{\text{Ort}} &= f(\vec{r}, \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}, t) \\ \hat{A}_{\text{Imp}} &= f(i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}, \vec{p}, t) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Den Mittelwert sehr vieler unabhängiger Messungen der Observablen A an identisch präparierten Systemen nennt man den *Erwartungswert*⁹ von A und bezeichnet ihn mit $\langle \hat{A} \rangle$. Insbesondere gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle(t) &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A}_{\text{Ort}} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \hat{A}_{\text{Imp}} \tilde{\psi}(\vec{p}, t), \end{aligned} \quad (2.17)$$

d.h. wir können unterschiedliche Darstellungen wählen, um $\langle \hat{A} \rangle$ zu berechnen. Das Ergebnis ist aber unabhängig von der gewählten Darstellung.

⁸Wie wir später sehen werden, gibt es noch weitere Darstellungen.

⁹Diese Bezeichnung ist etwas irreführend, da es möglich ist, dass als „Erwartungswert“ ein Wert herauskommt, dessen Wahrscheinlichkeit, gemessen zu werden, sehr gering ist oder sogar verschwindet. Das kann man sich anhand eines Spielwürfels verdeutlichen. Wenn alle gewürfelten Zahlen gleich wahrscheinlich sind, beträgt die mittlere gewürfelte Augenzahl $3\frac{1}{2}$, also eine Zahl, die selbst gar nicht gewürfelt und somit nicht „erwartet“ werden kann. Die Bezeichnung „Erwartungswert“ ist aber allgemein üblich, so dass wir sie auch hier verwenden wollen.

Beispiel: kinetische Energie:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad \hat{T}_{\text{Ort}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2, \quad \hat{T}_{\text{Imp}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \langle \hat{T} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \frac{\vec{p}^2}{2m} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.1.2 Unschärfe

Wie wir am Beispiel der Orts- und Impulsmessungen diskutiert haben, folgen die Messwerte einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, die durch die Angabe einer einzigen Zahl – des Mittelwerts – i.A. nur unzureichend charakterisiert ist. Insbesondere sagt er nichts über die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus. Wir suchen daher nach einer weiteren Größe, die die Schwankungen der Messwerte um den Mittelwert herum quantifiziert. Dabei erscheint es zunächst naheliegend, die gemittelte Abweichung vom Mittelwert, $\langle \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \rangle$, heranzuziehen. Es ergibt sich jedoch

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \rangle &= \int d^3r \psi^* \left(\hat{A}_{\text{Ort}} - \langle \hat{A} \rangle \right) \psi \\ &= \int d^3r \psi^* \hat{A}_{\text{Ort}} \psi - \int d^3r \psi^* \langle \hat{A} \rangle \psi \\ &= \underbrace{\int d^3r \psi^* \hat{A}_{\text{Ort}} \psi}_{=\langle \hat{A} \rangle} - \langle \hat{A} \rangle \underbrace{\int d^3r \psi^* \psi}_{=1} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass der Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ nicht vom Ort abhängt und somit vor das Integral gezogen werden konnte.

$\langle \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle \rangle$ ist also nicht geeignet, die Breite der Verteilung zu charakterisieren: Der Mittelwert ist gerade so definiert, dass sich die positiven und negativen Abweichungen von ihm insgesamt die Waage halten und somit im Mittel aufheben. Um diesen Effekt auszuschließen, könnte man statt der Abweichung vom Mittelwert, den Betrag der Abweichung vom Mittelwert mitteln. Von der Idee her ähnlich, aber in der Praxis etwas einfacher zu berechnen ist die *gemittelte quadratische Abweichung vom Mittelwert*. Analog

zur obigen Rechnung findet man hier

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle &= \langle \hat{A}^2 - 2\langle \hat{A} \rangle \hat{A} + \langle \hat{A} \rangle^2 \rangle \\
&= \langle \hat{A}^2 \rangle - 2\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{A} \rangle + \langle \hat{A} \rangle^2 \\
&= \langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2,
\end{aligned} \tag{2.21}$$

was i.A. nicht verschwindet, da die gemittelten Quadrate i.A. ungleich dem quadrierten Mittelwert sind.

Um wieder eine Größe der gleichen Dimension wie die Observable A zu erhalten, muss man noch die Wurzel ziehen. Daraus ergibt sich als *Maß für die Unschärfe* der Observablen A :

$$\boxed{\Delta A := \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2}} \tag{2.22}$$

Insbesondere ist ΔA dann und nur dann gleich null, wenn jede Messung den Wert $\langle \hat{A} \rangle$ ergibt. In diesem Fall liefert uns der Erwartungswert also eine exakte Vorhersage des Messergebnisses. Andernfalls zeigt ein kleiner bzw. großer Wert von ΔA geringe bzw. starke Schwankungen der Messergebnisse um den Wert $\langle \hat{A} \rangle$ an.

2.1.3 Ehrenfest-Theorem

Betrachten wir die Zeitableitung des Orts-Erwartungswerts:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{d}{dt} \int d^3r \psi^* \vec{r} \psi = \int d^3r \vec{r} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) \equiv \int d^3r \vec{r} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \tag{2.23}$$

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung wird daraus

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = - \int d^3r \vec{r} \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \tag{2.24}$$

oder für die i -te Komponente

$$\frac{d}{dt} \langle r_i \rangle = - \int d^3r r_i \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = - \int d^3r r_i \sum_j \frac{\partial j_j}{\partial r_j}. \tag{2.25}$$

Wenn wir das partiell integrieren, ergibt sich daraus

$$= \int d^3r \sum_j \underbrace{\frac{\partial r_i}{\partial r_j}}_{\delta_{ji}} j_j = \int d^3r j_i, \tag{2.26}$$

also insgesamt

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle = \int d^3r \vec{j}. \quad (2.27)$$

Jetzt setzen wir den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ein und integrieren nochmals partiell:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle &= \int d^3r \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) \\ &= \int d^3r \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi + (\vec{\nabla} \psi) \psi^* \right) \\ &= \int d^3r \frac{\hbar}{mi} \psi^* \vec{\nabla} \psi = \frac{1}{m} \int d^3r \psi^* \hat{p} \psi = \frac{\langle\vec{p}\rangle}{m}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Analog kann man zeigen:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = \langle -\vec{\nabla} V \rangle. \quad (2.29)$$

Vergleicht man das mit den klassischen Beziehungen $\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m}$ und $\dot{\vec{p}} = \vec{F} = -\vec{\nabla} V$ für ein Teilchen in einem Potenzial V , sieht man, dass sich die Zeitableitungen der quantenmechanischen Erwartungswerte von Ort und Impuls gerade so verhalten wie die entsprechenden klassischen Größen (*Ehrenfest-Theorem*, 1927).

2.2 Stationäre Lösungen und die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

In vielen physikalisch relevanten Fällen hängt die potenzielle Energie eines Teilchens nur vom Ort, nicht jedoch explizit von der Zeit ab,

$$V = V(\vec{r}). \quad (2.30)$$

Im Folgenden wollen wir uns daher diesen Fall etwas genauer ansehen. Wenn V zeitunabhängig ist, so gilt das auch für den in Gl. (1.30) eingeführten Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V. \quad (2.31)$$

In der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.32)$$

wirken daher auf der rechten Seite nur ortsabhängige, jedoch zeitunabhängige Operatoren auf die Wellenfunktion, während es auf der linken Seite genau anders herum ist. In solchen Fällen bietet es sich an für die Wellenfunktion – die nach wie vor vom Ort und der Zeit abhängt – einen *Separationsansatz* zu machen. Dazu schreibt man sie als Produkt zweier Funktionen, von denen die eine nur vom Ort und die andere nur von der Zeit abhängt:

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \chi(t) \quad (2.33)$$

und setzt sie in die Schrödinger-Gleichung ein:

$$i\hbar \varphi(\vec{r}) \frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t) (\hat{H}\varphi(\vec{r})) \quad (2.34)$$

Hier haben wir durch die Stellung der Funktionen noch einmal deutlich gemacht, dass die Zeitableitung nur auf die Funktion χ und der in \hat{H} enthaltene Laplace-Operator nur auf die Funktion φ wirkt. Nun teilen wir beide Seiten der Gleichung durch $\psi = \varphi\chi$. Dadurch fällt auf der linken Seite der Faktor φ und auf der rechten Seite der Faktor χ heraus, und wir erhalten

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} (\hat{H}\varphi(\vec{r})). \quad (2.35)$$

Der entscheidende Punkt dabei ist, dass nun die linke Seite der Gleichung nicht mehr vom Ort und die rechte Seite nicht mehr von der Zeit abhängt. Da jedoch beide Seiten gleich sind, ist das nur möglich, wenn sie konstant sind, also weder vom Ort noch von der Zeit abhängen! Nennen wir diese Konstante E , ergeben sich daraus die folgenden beiden Differenzialgleichungen, in denen χ und φ jeweils separat auftreten. Die Gleichung für χ lautet

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi(t) = E \chi(t). \quad (2.36)$$

Hier erkennt man auf der linken Seite den Energieoperator. Wir können die Separationskonstante E daher mit der Gesamtenergie des Teilchens identifizieren. Für gegebenes E lässt sich die Gleichung leicht mit einem Exponentialansatz lösen. Man findet

$$\chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (2.37)$$

(bis auf einen unbestimmten konstanten Faktor, den wir hier weglassen wollen, da wir später ohnehin noch die Gesamtwellenfunktion normieren müssen). Die Gleichung für φ lautet

$$\boxed{\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})} \quad (2.38)$$

und wird die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung* genannt. Die Lösungen φ hängen vom jeweiligen Potenzial V ab, das in \hat{H} enthalten ist. Beispiele dazu werden wir noch kennen lernen.

Insgesamt erhalten wir also die Wellenfunktion

$$\boxed{\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}} \quad (2.39)$$

die man als *stationäre Lösung* bezeichnet. Stationären Lösungen haben eine Reihe interessanter Eigenschaften:

- Es gilt:

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2 |e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2, \quad (2.40)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte ist zeitunabhängig. Weiterhin sieht man, dass für die Normierung nur die Funktion $\varphi(\vec{r})$ relevant ist:

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = \int d^3r |\varphi(\vec{r})|^2 \stackrel{!}{=} 1. \quad (2.41)$$

- Für die Erwartungswerte zeitunabhängiger Operatoren gilt

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \hat{A} \varphi(\vec{r}), \quad (2.42)$$

d.h. sie sind ebenfalls zeitunabhängig.

- Für den Energie-Erwartungswert findet man

$$\begin{aligned} \langle \hat{E} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Et} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}_{=E} \underbrace{\int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r})}_{=1} = E \end{aligned} \quad (2.43)$$

und analog

$$\langle \hat{E}^2 \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}Et} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) = E^2. \quad (2.44)$$

Daraus folgt

$$\Delta E = \sqrt{\langle \hat{E}^2 \rangle - \langle \hat{E} \rangle^2} = \sqrt{E^2 - E^2} = 0, \quad (2.45)$$

d.h. stationäre Lösungen haben eine wohldefinierte (= schwankungsfreie) Energie!

- Der Erwartungswert des Hamilton-Operators ist gleich der Energie:

$$\langle \hat{H} \rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \underbrace{\hat{H} \varphi(\vec{r})}_{=E\varphi} = E \int d^3r |\varphi(\vec{r})|^2 = E \quad (2.46)$$

Auch hier findet man

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \hat{H}^2 \varphi(\vec{r}) = E^2 \int d^3r |\varphi(\vec{r})|^2 = E^2 \quad (2.47)$$

und damit

$$\Delta H = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} = \sqrt{E^2 - E^2} = 0. \quad (2.48)$$

Wie später noch klarer werden wird, werden die Energien physikalischer Systeme (also die möglichen Werte, die E einnehmen kann) durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung bestimmt. Insofern spielt dafür der Hamilton-Operator eine wichtigere Rolle als der eigentliche Energie-Operator.

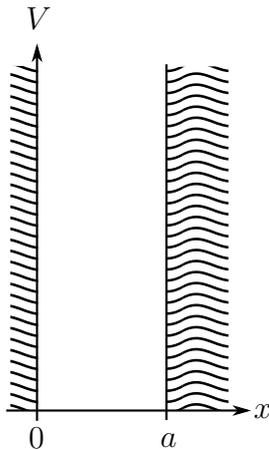
Weitere Eigenschaften stationärer Lösungen wollen wir im folgenden Abschnitt anhand eines konkreten Beispiels diskutieren.

2.3 Der eindimensionale unendlich hohe Potenzialtopf

In einer Dimension lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x). \quad (2.49)$$

Der eindimensionale unendlich hohe Potenzialtopf ist gegeben durch



$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a, \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases} \quad (2.50)$$

d.h. das Potenzial verschwindet in einem Bereich („Topf“) der Länge a , während es außerhalb dieses Bereichs unendlich groß ist.

Betrachten wir zunächst den Erwartungswert der potenziellen Energie,

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi^*(x) V(x) \varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx V(x) |\varphi(x)|^2, \quad (2.51)$$

dann schließen wir daraus, dass $\varphi(x)$ *außerhalb* des Topfes verschwinden muss. Anderfalls erhielten wir $\langle V \rangle = \infty$, womit auch die Gesamt-Energie der Welle unendlich wäre. Wir finden also

$$\varphi(x) = 0 \quad \text{für } x < 0 \text{ oder } x > a. \quad (2.52)$$

Innerhalb des Topfes lautet die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x), \quad (2.53)$$

was wir auch in der Form

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -k^2 \varphi(x), \quad k^2 := \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2.54)$$

schreiben können. Diese Differenzialgleichung, die von ihrer mathematischen Struktur her die Form einer Schwingungsgleichung besitzt, lässt sich leicht lösen. Die unabhängigen Lösungen lauten $e^{\pm ikx}$, so dass die allgemeine Lösung durch die Linearkombination

$$\varphi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \equiv C \sin(kx) + D \cos(kx) \quad (2.55)$$

gegeben ist. Dabei sind A und B und damit $C = (A - B)i$ und $D = A + B$ zunächst einmal beliebige komplexe Amplituden.

Diese Lösung gilt natürlich nur innerhalb des Potenzialtopfs, $0 \leq x \leq a$. Eine wichtige Einschränkung ergibt sich nun aus der Forderung, dass die Wellenfunktion überall stetig sein muss,¹⁰ insbesondere also auch an den Grenzen des Potenzialtopfs. Da die Wellenfunktion im Außenraum identisch verschwindet, führt das auf die *Anschlussbedingung*

$$\varphi(0) \stackrel{!}{=} 0 \stackrel{!}{=} \varphi(a). \quad (2.56)$$

¹⁰Eigentlich muss sie sogar stetig differenzierbar sein, was sich hier aber nicht erfüllen lässt. Das hängt damit zusammen, dass die Annahme eines unendlich hohen Potenzials im Grunde unphysikalisch ist und als extremer Grenzfall eines sehr hohen endlichen Potenzials angesehen werden sollte. In Kapitel 3 werden wir auf die Anschlussbedingungen noch einmal genauer zurückkommen.

Ausgewertet bei $x = 0$ ergibt sich daraus

$$\varphi(0) = C \sin(0) + D \cos(0) = D \stackrel{!}{=} 0, \quad (2.57)$$

d.h. $D = 0$. Die zweite Bedingung liefert dann

$$\varphi(a) = C \sin(ka) \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.58)$$

Da C ungleich null sein muss – sonst würde die Wellenfunktion ja vollständig verschwinden –, bedeutet dies, dass k nur bestimmte Werte annehmen darf. Genauer gesagt muss gelten:

$$ka = n\pi, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (2.59)$$

Da $\sin(-ka) = -\sin(ka)$ gilt, hätte ein negatives n allerdings lediglich den Effekt, das Vorzeichen der Wellenfunktion umzukehren, was wir aber auch durch eine andere Wahl der Konstante C erreichen können (und was ohnehin keinen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeitsdichte hat). Ferner würde für $n = 0$ die Wellenfunktion wieder vollständig verschwinden, da $\sin(0) = 0$ gilt. Wir können uns daher auf positive n beschränken, d.h. die erlaubten Werte von k sind

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.60)$$

Für die zugehörigen Wellenfunktionen φ_n liefert dann die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\varphi_n(x)|^2 = |C|^2 \int_0^a dx \sin^2(k_n x) = |C|^2 \frac{a}{2} \stackrel{!}{=} 1, \quad (2.61)$$

dass die konstante C (bis auf eine unbedeutende Phase) durch $\sqrt{\frac{2}{a}}$ gegeben ist.

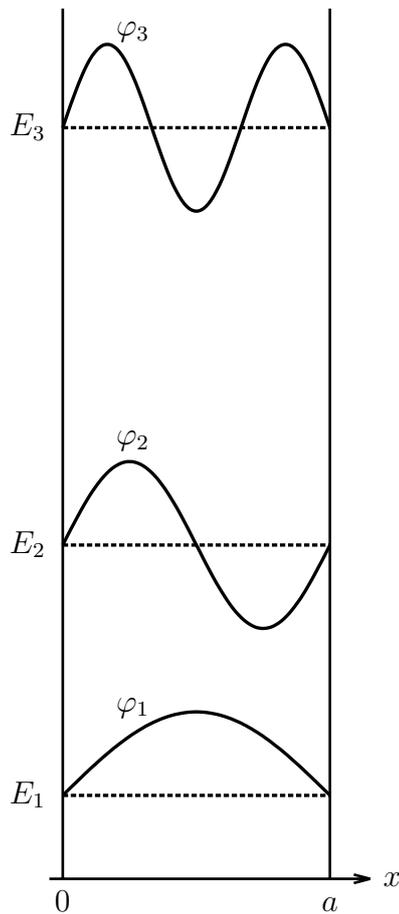
Die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für den eindimensionalen unendlichen Potenzialtopf lauten damit

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) & \text{für } 0 \leq x \leq a, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.62)$$

Unmittelbare Konsequenz der Tatsache, dass k nur diskrete Werte annehmen kann ist, dass das auch für die zugehörigen Energien gilt (*Quantelung der Energie*). Explizit folgt aus den Gleichungen (2.54) und (2.60):

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.63)$$

Wie man an dieser Gleichung erkennt, kann die Energie nicht negativ werden.¹¹ Das ist auch, was man für ein klassisches Teilchen erwarten würde: Innerhalb des Potenzialtopfs verschwindet die potenzielle Energie, und die kinetische Energie ist immer größer oder gleich null.



Anders als im klassischen Fall kann die Energie aber auch nicht gleich null werden. Vielmehr gibt es einen niedrigsten Wert, den die Energie annehmen kann und der durch

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (2.64)$$

gegeben ist. Dies hängt wieder mit der Unschärferelation zusammen: Da das Teilchen in den Raumbereich $0 \leq x \leq a$ „eingesperrt“ ist, können wir nicht annehmen, dass es einen exakt verschwindenden Impuls hat, und somit muss die kinetische Energie größer als null sein. Insbesondere ist die niedrigste Energie umso größer, je kleiner a ist, d.h. je genauer das Teilchen räumlich lokalisiert ist.

Im nebenstehenden Bild ist die Situation noch einmal veranschaulicht. Das niedrigste Energieniveau bezeichnet man auch als *Grundzustand*, die beiden nächsten als *ersten* bzw. *zweiten angeregten Zustand* u.s.w.

Weitere Eigenschaften:

- (i) Gemäß Gl. (2.39) ist die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktionen durch

$$\psi_n(x, t) = \varphi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.65)$$

gegeben. Die stationären Lösungen sind also *stehende Wellen*. Beim eindimensionalen unendlich hohen Potenzialtopf besitzen sie Knoten bei $x = 0$ und $x = a$ sowie $n - 1$ weitere Knoten im Innenraum.

¹¹In gewisser Weise haben wir das schon bei der Definition von k in Gl. (2.54) antizipiert, aber es hätte ja passieren können, dass wir Lösungen mit imaginärem k finden.

- (ii) Da $V(x)$ symmetrisch um $x = \frac{a}{2}$ ist, hätten wir schon ohne Rechnung erwarten können, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ ebenfalls symmetrisch um diesen Punkt ist. Dazu muss $\varphi(x)$ entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bzgl. $x = \frac{a}{2}$ sein.

Konkret finden wir: φ_n ist symmetrisch, d.h.

$$\varphi_n\left(\frac{a}{2} - \delta x\right) = \varphi_n\left(\frac{a}{2} + \delta x\right) \quad \text{für } n = 1, 3, 5, \dots \quad (2.66)$$

und φ_n ist antisymmetrisch, d.h.

$$\varphi_n\left(\frac{a}{2} - \delta x\right) = -\varphi_n\left(\frac{a}{2} + \delta x\right) \quad \text{für } n = 2, 4, 6, \dots \quad (2.67)$$

- (iii) Die Wellenfunktionen sind im folgenden Sinne *orthonormal*:

$$\int dx \varphi_m^*(x) \varphi_n(x) = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{falls } m = n \\ 0 & \text{falls } m \neq n. \end{cases} \quad (2.68)$$

Der Fall $m = n$ ist natürlich nichts anderes als die Normiertheit der Wellenfunktion. Der entscheidende Punkt ist daher die *Orthogonalität*, d.h. das Verschwinden des obigen Integrals, im Fall $m \neq n$ (Beweis: Übung). Offensichtlich gilt dann das Gleiche auch für die zeitabhängigen Wellenfunktionen $\psi_n(x, t)$.

- (iv) Die Menge der stationären Lösungen $\{\varphi_n\}$ ist *vollständig*, d.h. alle stückweise stetigen Funktionen $f(x)$ mit $f(x) = 0$ für $x \leq 0$ oder $x \geq a$ können nach den φ_n entwickelt werden:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_n(x), \quad c_n \in \mathbb{C}. \quad (2.69)$$

Die Entwicklungskoeffizienten lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$c_n = \int dx \varphi_n^*(x) f(x) \quad (2.70)$$

(Beweis: Übung).

2.4 Nicht-stationäre Wellenfunktionen

Wie wir später noch sehen werden, gelten die Eigenschaften (iii) und (iv) (Orthonormalität und Vollständigkeit) allgemein für die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung.

Betrachten wir ein zeitunabhängiges Potenzial $V(\vec{r})$ mit den Lösungen φ_n der zugehörigen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung,

$$\hat{H}\varphi_n(\vec{r}) = E_n\varphi_n(\vec{r}). \quad (2.71)$$

Auf Grund der Vollständigkeit der $\{\varphi_n\}$ können wir beliebige, also auch nicht-stationäre Wellenfunktionen, in dieser Funktionenbasis entwickeln. Sei also $\psi(\vec{r}, 0)$ eine beliebig vorgegebene Wellenfunktion zur Zeit $t = 0$. Dann gilt

$$\psi(\vec{r}, 0) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) \quad (2.72)$$

mit

$$c_n = \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0). \quad (2.73)$$

Die Wellenfunktion zur Zeit t ist dann durch

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \quad (2.74)$$

gegeben, wie man durch explizites Überprüfen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zeigen kann:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \\ &= \sum_n c_n E_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \\ &= \hat{H} \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (2.75)$$

Für die Norm der Wellenfunktion gilt

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) &= \int d^3r \left(\sum_m c_m^* \varphi_m^*(\vec{r}) e^{\frac{i}{\hbar}E_m t} \right) \left(\sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \right) \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \underbrace{\int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r})}_{\delta_{mn}} \\ &= \sum_n |c_n|^2, \end{aligned} \quad (2.76)$$

wobei wir im letzten Schritt die Orthonormiertheit der stationären Wellenfunktionen ausgenutzt haben. Hier sieht man noch einmal, dass die Norm

zeitlich konstant bleibt, wie wir in Abschnitt 1.4 allgemein gezeigt haben. Insbesondere gilt für normierte Wellenfunktionen

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (2.77)$$

Als nächstes berechnen wir den Energie-Erwartungswert:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \underbrace{\int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_n(\vec{r})}_{E_n \delta_{mn}} = \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (2.78)$$

Analog erhält man

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n^2. \quad (2.79)$$

Daraus ergibt sich für die Energie-Unschärfe

$$\Delta E^2 \equiv \Delta H^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 \stackrel{\text{Übung}}{=} \sum_n |c_n|^2 \left(E_n - \langle \hat{H} \rangle \right)^2, \quad (2.80)$$

was nur dann dann gleich null ist, wenn die Energien E_n für alle $c_n \neq 0$ den gleichen Wert ($= \langle \hat{H} \rangle$) besitzen. Im Allgemeinen ist das jedoch nicht der Fall. Anders als die stationären Lösungen besitzen die nicht-stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung daher i.A. keine definierte („scharfe“) Energie. Ähnlich wie die in Abschnitt 1.5 diskutierten Wellenpakete Überlagerungen von Lösungen mit verschiedenem Impuls waren, sind die nicht-stationären Wellen Überlagerungen mit unterschiedlichen Energien:¹²

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}, t) \quad (2.81)$$

- $\psi_n(\vec{r}, t)$ = Lösung mit scharfer Energie E_n
- $|c_n|^2$ = Wahrscheinlichkeit, die Welle im durch ψ_n beschriebenen Zustand $|\psi_n\rangle$ anzutreffen. Wenn die Energien aller stationären Lösungen unterschiedlich sind, entspricht das der Wahrscheinlichkeit, die Energie E_n zu messen.

¹²Die Wellenpakete aus Abschnitt 1.5 waren ebenfalls Überlagerungen von Lösungen unterschiedlicher Energie. Das haben wir dort nur nicht in den Vordergrund gestellt.

Aus dieser Sicht können wir unser Ergebnis für den Energie-Erwartungswert

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n . \quad (2.82)$$

leicht verstehen:

- $\langle \hat{H} \rangle =$ mittlere Energie
- $|c_n|^2$ Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Zustand $|\psi_n\rangle$ anzutreffen
- $E_n =$ Energie von $|\psi_n\rangle$

Zuletzt halten wir noch fest, dass – wie bei den stationären Lösungen – auch bei den nicht-stationären Wellen Erwartungswert und Unschärfe der Energie zeitunabhängig sind. Dies gilt aber nicht für alle Operatoren.

2.5 Mathematische Struktur der Quantenmechanik

In diesem Abschnitt wollen wir die Beschreibung der Quantenmechanik auf eine mathematisch abstraktere Stufe stellen. Grob gesprochen läuft es darauf hinaus, dass man Wellenfunktionen als „Vektoren“ und die mit den Observablen zusammenhängenden Operatoren als „Matrizen“ in einem abstrakten Vektorraum auffassen kann. Wie wir später sehen werden, hat diese Herangehensweise an die Quantenmechanik den Vorteil, dass viele ihrer Eigenschaften einfacher erkannt und bewiesen werden können.

2.5.1 Der quantenmechanische Hilbert-Raum

Vektoren können auf recht unterschiedliche Art definiert werden. Im Physikunterricht in der Schule lernt man sie zunächst meist als Größen kennen, die einen Betrag (Länge) und eine Richtung besitzen, z.B. im Zusammenhang mit der Addition von Kräften im Kräfteparallelogramm. Eine etwas strengere physikalische Definition, die insbesondere (aber nicht nur) in der Relativitätstheorie verwendet wird, fordert, dass Vektoren sich unter Koordinatentransformationen in bestimmter Weise verhalten. Noch etwas anders ist die mathematische Definition. Demnach sind Vektoren die Elemente eines Vektorraums, der wiederum über bestimmte Eigenschaften, den *Vektorraum-Axiomen*, definiert ist, die in Anhang A aufgelistet sind. Diese Axiome werden natürlich auch von „gewöhnlichen“ Vektoren wie der Kraft oder dem Ortsvektor erfüllt. Darüber hinaus können z.B. aber auch bestimmte Klassen von

Funktionen als Vektoren aufgefasst werden, wenn sie ebenfalls diese Axiome erfüllen. In diesem Sinne sollen im Folgenden die möglichen Wellenfunktionen eines vorgegebenen Hamilton-Operators als Elemente eines abstrakten Vektorraums angesehen werden.

Die wichtigste Eigenschaft in diesem Zusammenhang ist, dass man Vektoren addieren oder mit Skalaren multiplizieren kann und als Ergebnis wieder einen Vektor (also ein Element des Vektorraums) erhält. Dies entspricht genau dem Superpositionsprinzip der Wellenfunktionen, das sich aus der Linearität der Schrödinger-Gleichung ergibt und das wir bereits im Zusammenhang mit den Wellenpaketen kennengelernt haben:

Sind ψ_1 und ψ_2 Lösungen der Schrödinger-Gleichung, dann ist auch ψ mit

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1 \psi_1(\vec{r}, t) + c_2 \psi_2(\vec{r}, t) \quad (2.83)$$

mit $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung.

Allerdings haben wir gesehen, dass nicht alle Lösungen der Schrödinger-Gleichung physikalisch zulässig sind. Vielmehr müssen wir zusätzlich fordern, dass die Lösungen normierbar sind, d.h. für die unnormierten Lösungen muss gelten

$$\int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \lambda, \quad \lambda \in \mathbb{R}^+ \quad (0 < \lambda < \infty). \quad (2.84)$$

In dem Vektorraum, in dem die Wellenfunktionen „leben“ muss also eine Norm definiert sein. Genauer gesagt handelt es sich um einen (unendlich-dimensionalen) komplexen Vektorraums mit Skalarprodukt. Einen solchen Vektorraum nennt man *Hilbert-Raum*.¹³

„Anschaulich“ kann man sich vorstellen, dass der Wert der Wellenfunktion an jedem Ort \vec{r} einer Komponente des Vektors entspricht. Die Linearitätseigenschaft Gl. (2.83) entspricht dann der bekannten komponentenweisen Addition von N -dimensionalen Vektoren zusammen mit der Multiplikation mit Skalaren:

$$c_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 a_1 + c_2 b_1 \\ c_1 a_2 + c_2 b_2 \\ \vdots \\ c_1 a_N + c_2 b_N \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

¹³Zusätzlich muss ein Hilbert-Raum vollständig sein. Das bedeutet, der Grenzwert jeder Cauchy-Folge von Elementen des Hilbert-Raums ist selbst ein Element des Hilbert-Raums. Diese Eigenschaft erfüllen die Wellenfunktionen ebenfalls, worauf wir aber nicht näher eingehen wollen.

Das Skalarprodukt zweier solcher Vektoren¹⁴

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}^* \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N a_i^* b_i \quad (2.86)$$

motiviert dann, das Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 analog als „Summe“ über alle Orte zu definieren. Da der Ort eine kontinuierliche Variable ist, wird daraus das Integral

$$\int d^3r \psi_1^*(\vec{r}, t) \psi_2(\vec{r}, t). \quad (2.87)$$

Unsere bekannte Norm der Wellenfunktion

$$\int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.88)$$

entspricht dann dem Skalarprodukt der Wellenfunktion mit sich selbst, analog zum Längenquadrat eines gewöhnlichen Vektors. Ebenfalls analog zu gewöhnlichen Vektoren bezeichnet man zwei Wellenfunktionen als *orthogonal* zueinander, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet. Diese Bezeichnung haben wir bereits im Zusammenhang mit der Orthonormiertheit der stationären Lösungen des eindimensionalen unendlich hohen Potenzialtopfs verwendet. Damit wirklich alle Vektorraumeigenschaften erfüllt sind, müssen wir auch die Wellenfunktion $\psi_0 \equiv 0$ als neutrales Element zulassen, auch wenn diese Funktion nicht durch Multiplikation mit einer Konstanten auf 1 normiert werden kann. Wir beschränken uns jedoch weiterhin auf *quadrat-integrale* Funktionen, d.h. Funktionen mit

$$\int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \lambda < \infty. \quad (2.89)$$

Dabei ist es natürlich wichtig, dass diese Eigenschaft auch wieder unter der Vektoraddition erhalten bleibt, d.h. dass die Summe zweier quadrat-integrabler Funktionen ebenfalls quadrat-integrabel ist. (Andernfalls wäre es ja kein Vektorraum mehr.) Man kann zeigen, dass dies der Fall ist (Übung). Zusammenfassend können wir also festhalten:

Der quantenmechanische Hilbert-Raum eines vorgegebenen Hamilton-Operators \hat{H} ist die Menge aller quadrat-integrablen Wellenfunktionen, die die Schrödinger-Gleichung für \hat{H} lösen.

¹⁴In komplexen Vektorräumen muss beim Skalarprodukt einer der beiden Vektoren – hier der erste – komplex konjugiert werden, damit die „Länge“, also die Wurzel des Skalarprodukts des Vektors mit sich selbst, eine reelle Zahl ergibt.

2.5.2 Zustände

Betrachten wir den Geschwindigkeitsvektors eines Autos \vec{v} zu einer bestimmten Zeit t . Bezüglich einer vorgegebenen Orthonormalbasis (ONB) $\{\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3\}$ hat \vec{v} die Komponentendarstellung

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^3 v_i \vec{e}_i \equiv \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}, \quad (2.90)$$

wobei die Komponenten durch

$$v_i = \vec{e}_i \cdot \vec{v} \quad (2.91)$$

gegeben sind.

Bezüglich einer anderen ONB $\{\vec{e}'_1, \vec{e}'_2, \vec{e}'_3\}$ findet man analog

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^3 v'_i \vec{e}'_i \equiv \begin{pmatrix} v'_1 \\ v'_2 \\ v'_3 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad v'_i = \vec{e}'_i \cdot \vec{v}. \quad (2.92)$$

Im Allgemeinen ergeben sich dabei unterschiedliche Zahlen für die Komponenten, d.h. in Spaltenschreibweise sieht der Vektor in den beiden Systemen völlig anders aus. Dennoch sind beides äquivalente *Darstellungen* desselben Vektors: der Geschwindigkeit des Autos.

Ganz analog sind $\psi(\vec{r}, t)$ und $\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$ äquivalente Darstellungen desselben Vektors im quantenmechanischen Hilbert-Raum. Diese Vektoren nennt man *Zustände* und schreibt sie *darstellungsunabhängig* als

$$|\psi(t)\rangle \quad (\text{Dirac'sche Notation}). \quad (2.93)$$

Zustände sind in gewisser Weise die „Essenz“ aller möglichen Darstellungen, welche man daraus analog zum obigen Beispiel durch Projektionen auf entsprechende Basisvektoren erhalten kann. $|\psi(t)\rangle$ hängt daher auch nicht vom Ort ab: Erst wenn man in die Ortsraumdarstellung geht, bekommt man die ortsabhängige Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$.

Im Gegensatz dazu können die Zustände nach wie vor von der Zeit abhängen.¹⁵

Im Folgenden betrachten wir einen beliebigen aber festen (d.h. für alle Zustände gleichen) Zeitpunkt t und lassen das Zeitargument der Einfachheit halber weg, d.h. wir schreiben $|\psi\rangle$, $\psi(\vec{r})$ oder $\tilde{\psi}(\vec{p})$.

Das Superpositionsprinzip Gl. (2.83) kann dann darstellungsunabhängig in der Form

$$|\psi\rangle = c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \quad (2.94)$$

¹⁵Zumindest im so genannten „Schrödinger-Bild“, das wir in dieser Vorlesung verwenden.

geschrieben werden.

Skalarprodukte zweier Zustände $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ schreibt man als $\langle\psi|\phi\rangle$ oder $\langle\phi|\psi\rangle$. In Ortsraumdarstellung gilt

$$\langle\psi|\phi\rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}). \quad (2.95)$$

Daraus folgt

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \langle\psi|\phi\rangle^* \quad (2.96)$$

und somit

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle^*. \quad (2.97)$$

Das Skalarprodukt eines Zustands mit sich selbst ist also reell, im Einklang mit seiner Funktion als Norm des Zustands.

Wie bei gewöhnlichen Vektoren sind Skalarprodukte darstellungsunabhängig. In Impulsraumdarstellung gilt z.B.

$$\langle\psi|\phi\rangle = \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}) \tilde{\phi}(\vec{p}), \quad (2.98)$$

und man kann zeigen, dass das Ergebnis mit dem der Ortsraumdarstellung übereinstimmt. (Das geht völlig analog zu dem Beweis, dass die Norm in beiden Darstellungen übereinstimmt.)

Zuletzt noch einige Begriffe:

- Ein Zustand $|\psi\rangle$ heißt *normiert* $\Leftrightarrow \langle\psi|\psi\rangle = 1$.
- Zwei Zustände $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ sind *orthogonal* $\Leftrightarrow \langle\psi|\phi\rangle = 0$.
- Zustände $\{|\psi_n\rangle\}$ sind *orthonormal* $\Leftrightarrow \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$.

2.5.3 Operatoren

Wir haben gesehen, dass Observable $A(\vec{r}, \vec{p})$ in der Quantenmechanik mit Operatoren $\hat{A}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ zusammenhängen. Für den Erwartungswert von \hat{A} gilt dann

$$\langle\hat{A}\rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \underbrace{\hat{A}\psi(\vec{r})}_{:=\phi(\vec{r})} = \langle\psi|\phi\rangle \equiv \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle \quad (2.99)$$

mit

$$|\hat{A}\psi\rangle := \hat{A}|\psi\rangle. \quad (2.100)$$

Der Operator \hat{A} transformiert also den Zustand $|\psi\rangle$ in einen neuen Zustand $|\hat{A}\psi\rangle$.

Als Mittelwert von Messergebnissen sollte $\langle \hat{A} \rangle$ natürlich reell sein,

$$\langle \hat{A} \rangle \stackrel{!}{=} \langle \hat{A} \rangle^*, \quad (2.101)$$

d.h. für alle Zustände $|\psi\rangle$ muss gelten

$$\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle \stackrel{!}{=} \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^* = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle. \quad (2.102)$$

Diese Eigenschaft besitzen *hermitesche* Operatoren. Allgemeine definiert man für beliebige Operatoren \hat{A} den *hermitesch adjungierten* Operator \hat{A}^\dagger durch die Beziehung

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \phi | \psi \rangle \quad (2.103)$$

für beliebige Zustände $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$. Für hermitesche Operatoren gilt dann $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. Observable werden daher durch hermitesche Operatoren beschrieben, so dass ihre Erwartungswerte immer reell sind.

Eine weitere Eigenschaft, die eng mit dem Superpositionsprinzip zusammenhängt, ist dass die Operatoren *linear* sind,

$$\hat{A} (c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle) = c_1 \hat{A} |\psi_1\rangle + c_2 \hat{A} |\psi_2\rangle. \quad (2.104)$$

Es macht also keinen Unterschied, ob wir zuerst verschiedene Zustände überlagern und dann den Operator auf das Ergebnis anwenden oder umgekehrt.

Observable werden durch hermitesche lineare Operatoren beschrieben.

Beispiele: \hat{r} , \hat{p} und $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r})$ sind hermitesche lineare Operatoren.

Allerdings spielen auch nicht-hermitesche Operatoren in der Quantenmechanik eine Rolle, die dann aber keine Observablen beschreiben.

Stellt man sich die Zustände als Spaltenvektoren bezüglich einer Basis $\{|\varphi_n\rangle\}$ vor, kann man sich die linearen Operatoren als Matrizen vorstellen. Man schreibt dann oft

$$\langle \phi | \hat{A} \psi \rangle \equiv \langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (2.105)$$

was man als Produkt eines Zeilenvektors $\langle \phi |$ mit der Matrix \hat{A} und dem Spaltenvektor $|\psi\rangle$ interpretieren kann. Man bezeichnet $|\psi\rangle$ auch als *ket*-Zustand und $\langle \phi |$ als *bra*-Zustand. Zusammen ergeben sie ein „bra(c)ket“ um den Operator \hat{A} . Häufig sagt man auch, der Operator \hat{A} werde zwischen den Zuständen „gesandwich“.

Betrachtet man eine gewöhnliche Matrix \hat{A} , dann ergeben sich die einzelnen Matrixelemente bezüglich einer komplexen ONB $\{\vec{e}_i\}$ mit $\vec{e}_i^* \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij}$ als

$$A_{mn} = \vec{e}_m^* \cdot \hat{A} \vec{e}_n. \quad (2.106)$$

Entsprechend bezeichnet man

$$A_{mn} := \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \quad (2.107)$$

als *Matrixelemente*.

Bei Matrizen erhält man die hermitesch adjungierte Matrix am einfachsten dadurch dass man die Matrix komplex konjugiert und transponiert, also die Zeilen- und Spaltenindizes vertauscht:

$$\hat{A}^\dagger = (\hat{A}^*)^T = (\hat{A}^T)^* \quad \text{mit } (\hat{A}^T)_{ij} = (\hat{A})_{ji}. \quad (2.108)$$

Daraus ergeben sich die folgenden Rechenregeln:

$$(\lambda \hat{A})^\dagger = \lambda^* \hat{A}^\dagger, \quad \lambda \in \mathbb{C} \quad (2.109)$$

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger \quad (2.110)$$

$$(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (2.111)$$

Diese Regeln gelten auch für quantenmechanische Operatoren (Übung).

2.6 Reine und gemischte Zustände

Sei \hat{A} ein Operator, der im Zustand $|\psi\rangle$ den Erwartungswert a hat:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a \quad (2.112)$$

Wie wir besprochen haben, bedeutet das, dass a der Mittelwert sehr vieler Messergebnisse für Systeme ist, die so präpariert wurden, dass sie sich im Zustand $|\psi\rangle$ befinden. Die einzelnen Messergebnisse können im Allgemeinen jedoch von a abweichen. Andererseits haben wir am Beispiel der Energie stationärer Zustände gesehen, dass es auch Fälle gibt, bei denen (zumindest aus theoretischer Sicht) keine statistischen Schwankungen der Messergebnisse vorliegen. Allgemein ergibt sich daraus die folgende Frage:

Wie muss $|\psi\rangle$ beschaffen sein, damit die Messung (abgesehen von Messungenauigkeiten) *mit Sicherheit* das Ergebnis a liefert?

Dazu betrachten wir die Unschärfe, die in diesem Fall verschwinden muss:

$$(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle \equiv \langle \psi | (\hat{A} - a)^2 | \psi \rangle \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.113)$$

Da \hat{A} (und damit auch $(\hat{A} - a)$) ein hermitescher Operator ist, bedeutet das

$$\langle \psi | (\hat{A} - a)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{A} - a)^2 \psi \rangle = \langle (\hat{A} - a) \psi | (\hat{A} - a) \psi \rangle = 0, \quad (2.114)$$

d.h. der Zustand $|(\hat{A} - a)\psi\rangle$ hat eine verschwindende Norm. Das ist jedoch nur möglich, wenn die Zustand selbst verschwindet (analog zu gewöhnlichen Vektoren, deren Länge nur dann gleich null ist, wenn alle Komponenten verschwinden). Es muss also gelten:

$$|(\hat{A} - a)\psi\rangle \equiv (\hat{A} - a)|\psi\rangle = 0 \quad (2.115)$$

und damit

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle. \quad (2.116)$$

Für gewöhnliche Matrizen und Vektoren wäre dies nichts anderes als eine Eigenwertgleichung mit Eigenwert a und Eigenvektor ψ . Entsprechend bezeichnet man in unserem Fall $|\psi\rangle$ als *Eigenzustand* des Operators \hat{A} mit *Eigenwert* a .

Wir haben also gefunden:

Die Messung einer Observablen, die durch den Operator \hat{A} beschrieben wird, liefert genau dann *mit Sicherheit* das Messergebnis a , wenn sich das System in einem Eigenzustand von \hat{A} mit Eigenwert a befindet.

Das erklärt auch, warum die stationären Zustände eine „scharfe“ Energie besitzen: Als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.117)$$

sind sie Eigenzustände des Hamilton-Operators.

Eigenwerte und Eigenzustände hermitescher Operatoren haben eine Reihe interessanter Eigenschaften:

- Die Eigenwerte sind reell:

$$a\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle \stackrel{\hat{A} \text{ hermitesch}}{=} \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle^* = a^*\langle\psi|\psi\rangle \quad (2.118)$$

$$\Rightarrow a = a^* \quad (2.119)$$

- Eigenzustände mit verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal:
Seien $|\psi_m\rangle$ und $|\psi_n\rangle$ Eigenzustände von \hat{A} mit den Eigenwerten a_m bzw. a_n , d.h.

$$\hat{A}|\psi_m\rangle = a_m|\psi_m\rangle, \quad \hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle. \quad (2.120)$$

Dann folgt

$$a_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \langle\psi_m|\hat{A}\psi_n\rangle = \langle\hat{A}\psi_m|\psi_n\rangle = a_m\langle\psi_m|\psi_n\rangle \quad (2.121)$$

und damit

$$(a_m - a_n)\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0. \quad (2.122)$$

Für $a_m \neq a_n$ muss also $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = 0$ gelten.

- Besitzt \hat{A} mehrere linear unabhängige Eigenzustände mit dem gleichen Eigenwert („entartete Zustände“),

$$\hat{A}|\psi_{n,i}\rangle = a_n|\psi_{n,i}\rangle, \quad i = 1, \dots, N_n, \quad (2.123)$$

sind diese nicht automatisch orthogonal, da Gl. (2.122) ja schon auf Grund der gleichen Eigenwerte erfüllt ist. In diesem Fall gilt dann jedoch auch

$$\hat{A}\left(\sum_{i=1}^{N_n} c_i|\psi_{n,i}\rangle\right) = a_n\left(\sum_{i=1}^{N_n} c_i|\psi_{n,i}\rangle\right), \quad (2.124)$$

d.h. jede Linearkombination der $|\psi_{n,i}\rangle$ ist ebenfalls ein Eigenzustand von \hat{A} mit Eigenwert a_n . Auf diese Weise kann man orthogonale Basis-Zustände konstruieren, die den gesamten Unterraum der Eigenzustände mit Eigenwert a_n aufspannen.

Seien $\{|\varphi_n\rangle\}$ die orthonormierten Eigenzustände von \hat{A} mit

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle. \quad (2.125)$$

- Die Menge aller Eigenwerte $\{a_n\}$ von \hat{A} entspricht den möglichen Messwerten der Observablen und wird als *Spektrum* von \hat{A} bezeichnet.
- Die Gesamtheit aller orthonormierter Eigenzustände von \hat{A} bildet eine vollständige Basis des Hilbert-Raums.

Eigenzustände eines gegebenen Operators werden auch als *reine Zustände* bezeichnet. Beliebige Zustände können auf Grund der Vollständigkeit von $\{|\varphi_n\rangle\}$ nach reinen Zuständen entwickelt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|\varphi_n\rangle \quad (2.126)$$

Wenn mindestens zwei der Entwicklungskoeffizienten ungleich null sind, bezeichnet man einen solchen Zustand als *gemischten Zustand*.

Es gilt dann

$$\langle\varphi_n|\psi\rangle = \sum_m c_m \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_m\rangle}_{=\delta_{mn}} = c_n \quad (2.127)$$

und damit

$$|\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle c_n = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|\psi\rangle. \quad (2.128)$$

Da dies für alle Zustände $|\psi\rangle$ erfüllt ist, folgt daraus

$$\sum_n |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| = \mathbb{1}. \quad (2.129)$$

Dabei ist $\mathbb{1}$ der Einheitsoperator mit der Eigenschaft

$$\mathbb{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (2.130)$$

für alle $|\psi\rangle$.

Gl. (2.129) ist Ausdruck der Vollständigkeit der $\{|\varphi_n\rangle\}$ und eine recht nützliche Beziehung. Z.B. ergibt sich daraus

$$1 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2. \quad (2.131)$$

Diese Relation haben wir bereits für den Spezialfall kennengelernt, dass nichtstationäre Wellenfunktionen nach stationären Wellenfunktionen, also den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators ($\hat{H}\psi = E\psi$) entwickelt werden (vgl. Gl. (2.77)). Den Summanden

$$|c_n|^2 = |\langle\varphi_n|\psi\rangle|^2, \quad (2.132)$$

bezeichnet man als das *statistische Gewicht* des Zustands $|\varphi_n\rangle$ im Zustand $|\psi\rangle$. Er entspricht der Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der mit \hat{A} verbundenen Observablen, den Wert a_n zu finden. Das erkennt man auch, wenn man den Erwartungswert von \hat{A} berechnet:

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{m,n} \langle\psi|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\hat{A}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle \\ &= \sum_{m,n} c_m^* a_n \underbrace{\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle}_{=\delta_{mn}} c_n = \sum_n |c_n|^2 a_n, \end{aligned} \quad (2.133)$$

d.h. der Erwartungswert ist die Summe über alle möglichen Messwerte a_n , gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit, das System im entsprechenden Eigenzustand $|\varphi_n\rangle$ zu finden.

Unmittelbar nach einer Messung ist die gemessene Größe mit Sicherheit bekannt. Die Messung „zwingt“ also das System in einen Eigenzustand des Messoperators. Allerdings sind die Zustände im Allgemeinen zeitabhängig, d.h. sie bleiben nicht im Eigenzustand des Messoperators. Das Messergebnis zu einem späteren Zeitpunkt kann daher im Allgemeinen nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden kann. Ausnahmen sind die Eigenzustände des Hamiltonoperators, die, wie wir gesehen haben, zeitunabhängig sind.

2.7 Energie-, Orts- und Impulsraumdarstellung

Wir wollen nun drei konkrete Beispiele diskutieren.

2.7.1 Eigenzustände des Hamilton-Operators

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (2.134)$$

Dies ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in darstellungsunabhängiger Form. Die Eigenzustände entsprechen daher den stationären Zuständen aus Abschnitt 2.2. Sie besitzen die im vorigen Abschnitt besprochenen Orthonormalitäts- und Vollständigkeitseigenschaften

$$\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle = \delta_{mn} \quad (2.135)$$

und

$$\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \mathbb{1}. \quad (2.136)$$

Entsprechend kann ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ nach stationären Zuständen entwickelt werden:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\psi\rangle \equiv \sum_n c_n|\varphi_n\rangle. \quad (2.137)$$

Die Zustand kann somit eindeutig durch die Angabe der Koeffizienten c_n , z.B. in der Form

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.138)$$

gekennzeichnet werden. Dies ist die *Energiedarstellung* des Zustands. Die c_n entsprechen dabei den Projektionen von $|\psi\rangle$ auf die Energie-Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$,

$$c_n = \langle\varphi_n|\psi\rangle. \quad (2.139)$$

Ihre Betragsquadrate sind die zugehörigen statistischen Gewichte und entsprechen der Wahrscheinlichkeit, die Energie E_n zu messen.

2.7.2 Eigenzustände des Ortsoperators

Sei $|\vec{r}\rangle$ der Eigenzustand des Ortsoperators \hat{r} mit Eigenwert \vec{r} ,

$$\hat{r}|\vec{r}\rangle = \vec{r}|\vec{r}\rangle \quad (2.140)$$

(oder analog: $\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'|\vec{r}'\rangle$).

Anders als die Energie im Potenzialtopf ist der Ort eine kontinuierliche Variable.¹⁶ Die Vollständigkeitsrelation ist daher keine diskrete Summe wie in

¹⁶Häufig ist die Energie ebenfalls kontinuierlich, z.B. für ein freies Teilchen, bei dem die Energieeigenwerte beliebige positive Werte annehmen können.

Gl. (2.129), sondern ein Integral

$$\int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \mathbb{1}. \quad (2.141)$$

Folglich gilt

$$|\vec{r}'\rangle = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\vec{r}'\rangle \quad (2.142)$$

und damit

$$\langle \vec{r}|\vec{r}'\rangle = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.143)$$

Die Eigenzustände des Ortsoperators sind also nicht auf 1 normiert ($\langle \vec{r}|\vec{r}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{0}) = \infty$) und gehören daher nicht zum Hilbert-Raum. Dennoch ist es nützlich, diese Zustände einzuführen.

Betrachten wir dazu wieder einen beliebigen Zustand $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|\psi\rangle \quad (2.144)$$

Wie zuvor entspricht der quadrierte Entwicklungskoeffizient, $|\langle \vec{r}|\psi\rangle|^2$, dem statistischen Gewicht des Ortseigenzustands $|\vec{r}\rangle$, also der Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort \vec{r} zu finden. Wegen des Integrals handelt es sich genauer gesagt um die Wahrscheinlichkeitsdichte. Diese ist aber, wie wir schon lange wissen, durch die quadrierte Ortsraumwellenfunktion, $|\psi(\vec{r})|^2$ gegeben. Wir schließen daraus, dass die Ortsraumdarstellung des Zustands $|\psi\rangle$ durch die Projektion auf die Ortseigenzustände gegeben ist:

$$\psi(\vec{r}) = \langle \vec{r}|\psi\rangle. \quad (2.145)$$

Aus Gl. (2.144) ergibt sich dann

$$|\psi\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r}) |\vec{r}\rangle. \quad (2.146)$$

Wir können auch die Entwicklung von $|\psi\rangle$ nach stationären Zuständen $|\varphi_n\rangle$,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle, \quad (2.147)$$

in den Ortsraum projizieren:

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle \vec{r}|\varphi_n\rangle. \quad (2.148)$$

Dies ergibt

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}), \quad (2.149)$$

also die analoge Entwicklung des Ortsraumwellenfunktion $\psi(\vec{r})$ nach den stationären Wellenfunktionen $\varphi_n(\vec{r})$. Der Formalismus ist also in sich konsistent.

2.7.3 Eigenzustände des Impulsoperators

Völlig analog definieren wir den Eigenzustand $|\vec{p}\rangle$ des Impulsoperators \hat{p} durch

$$\hat{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle. \quad (2.150)$$

Da auch der Impuls eine kontinuierliche Variable ist, sind Vollständigkeit und Orthonormierung durch

$$\int d^3p |\vec{p}\rangle\langle\vec{p}| = \mathbb{1}. \quad (2.151)$$

und

$$\langle\vec{p}|\vec{p}'\rangle = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}') \quad (2.152)$$

gegeben. Entsprechend ergibt sich für die Entwicklung eines beliebigen Zustands

$$|\psi\rangle = \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p})|\vec{p}\rangle \quad (2.153)$$

mit der Wellenfunktion im Impulsraum

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \langle\vec{p}|\psi\rangle. \quad (2.154)$$

Betrachten wir nun noch einmal die Ortsraumdarstellung der Wellenfunktion und fügen einen vollständigen Satz Impulszustände ein:

$$\psi(\vec{r}) = \langle\vec{r}|\psi\rangle = \int d^3p \langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\psi\rangle = \int d^3p \langle\vec{r}|\vec{p}\rangle\tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (2.155)$$

Andererseits haben wir früher gesehen, dass $\psi(\vec{r})$ mit $\tilde{\psi}(\vec{p})$ über die Fourier-Transformation

$$\psi(\vec{r}) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (2.156)$$

zusammenhängen (vgl. Gl. (1.84)). Daraus ergibt sich für die Ortsraumdarstellung der Impuls-Eigenzustände

$$\langle\vec{r}|\vec{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}. \quad (2.157)$$

Entsprechend lautet die Impulsraumdarstellung der Orts-Eigenzustände

$$\langle\vec{p}|\vec{r}\rangle = \langle\vec{r}|\vec{p}\rangle^* = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}}. \quad (2.158)$$

2.8 Vertauschende und nichtvertauschende Operatoren

Bei der Anwendung mehrerer Operatoren auf einen Zustand kommt es i.A. auf die Reihenfolge an, d.h.

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle \stackrel{\text{i.A.}}{\neq} \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle. \quad (2.159)$$

Dies ist plausibel, wenn man sich die Operatoren wieder als Matrizen im Hilbert-Raum vorstellt.

In diesem Zusammenhang definiert man den *Kommutator* zweier Operatoren \hat{A} und \hat{B} als die Differenz

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \quad (2.160)$$

d.h. Operatoren sind vertauschbar, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, und nicht vertauschbar, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$.

Beispiel: Orts- und Impulsoperator in einer Dimension (in Ortsraumdarstellung)

$$\hat{x} = x, \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.161)$$

Da Differenzial-Operatoren nur Sinn machen, wenn sie auf eine Funktion wirken, wendet man den Kommutator am besten auf eine Wellenfunktion an, um ihn auszuwerten:

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \psi &= (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}) \psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \psi \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial x}{\partial x} \psi - x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = i\hbar \psi \end{aligned} \quad (2.162)$$

Da dies für beliebige Wellenfunktionen gilt, finden wir also

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.163)$$

Insbesondere ist der Kommutator also ungleich null!

Das hat wichtige Konsequenzen. Betrachten wir dazu zwei hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} . Für die zugehörigen Observablen A und B gilt dann die *verallgemeinerte Heisenberg'sche Unschärferelation*

$$\boxed{(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2}. \quad (2.164)$$

Für unser obiges Beispiel folgt dann daraus die ursprüngliche Heisenberg'sche Unschärferelation (in einer Dimension)

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.165)$$

die wir schon im Zusammenhang mit verschiedenen Beispielen erwähnt haben. Hier ergibt sie sich aber viel allgemeiner, ohne dass man eine spezielle Wellenform annehmen muss.

Beweis der verallgemeinerten Heisenberg'sche Unschärferelation:
Seien

$$|\alpha\rangle := (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)|\psi\rangle \quad \text{und} \quad |\beta\rangle := (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)|\psi\rangle. \quad (2.166)$$

Dann gilt

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle, \quad (2.167)$$

$$(\Delta B)^2 = \langle \psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \beta | \beta \rangle, \quad (2.168)$$

und damit

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2. \quad (2.169)$$

Dabei haben wir im zweiten Schritt die *Schwarz'sche Ungleichung* verwendet, die ganz allgemein für beliebige Skalarprodukte gilt. (Man kann sie sich leicht für „gewöhnliche“ Vektoren klar machen: $(\vec{a} \cdot \vec{b})^2 = \vec{a}^2 \vec{b}^2 \cos^2(\theta_{ab}) \leq \vec{a}^2 \vec{b}^2$.) Für beliebige komplexe Zahlen z gilt

$$|z|^2 = (\operatorname{Re} z)^2 + (\operatorname{Im} z)^2 \geq (\operatorname{Im} z)^2 = \left[\frac{1}{2i}(z - z^*) \right]^2. \quad (2.170)$$

Mit $z = \langle \alpha | \beta \rangle$ und somit $z^* = \langle \beta | \alpha \rangle$ folgt daraus

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left[\frac{1}{2i}(\langle \alpha | \beta \rangle - \langle \beta | \alpha \rangle) \right]^2. \quad (2.171)$$

Jetzt setzen wir für $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ wieder die ursprünglichen Ausdrücke ein:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)(\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) | \psi \rangle \\ &= \underbrace{\langle \psi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle}_{=\langle \hat{A} \hat{B} \rangle} - \langle \hat{B} \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}_{=\langle \hat{A} \rangle} - \langle \hat{A} \rangle \underbrace{\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle}_{=\langle \hat{B} \rangle} + \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \underbrace{\langle \psi | \psi \rangle}_{=1} \\ &= \langle \hat{A} \hat{B} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \end{aligned} \quad (2.172)$$

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \hat{B} \hat{A} \rangle - \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle, \quad (2.173)$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass Erwartungswerte von Operatoren „normale“ Zahlen sind und daher beliebig vertauscht werden dürfen (d.h. $\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle = \langle \hat{B} \rangle \langle \hat{A} \rangle$, auch wenn $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$).

Wir finden also

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \left[\frac{1}{2i} (\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{B}\hat{A} \rangle) \right]^2 = \left[\frac{1}{2i} \langle (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \rangle \right]^2 = \left[\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right]^2 \quad (2.174)$$

q.e.d.

Bemerkungen:

- Für hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} ist $\frac{1}{2i}[\hat{A}, \hat{B}]$ ebenfalls hermitesch (Beweis: Übung). Damit ist $\frac{1}{2i}\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$ reell.
- In drei (oder beliebig vielen) Dimensionen gilt (Übung)

$$[r_m, p_n] = i\hbar \delta_{mn} \quad (2.175)$$

Die ursprüngliche Heisenberg'sche Unschärferelation lautet damit

$$\boxed{(\Delta r_m)(\Delta p_n) \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{mn}} \quad (2.176)$$

Die verallgemeinerte Heisenberg'sche Unschärferelation besagt, dass zwei Observable A und B nicht gleichzeitig beliebig genau vorhergesagt werden können, wenn die zugehörigen Operatoren \hat{A} und \hat{B} nicht mit einander vertauschen. Es gilt jedoch auch das Umgekehrte: Wenn \hat{A} und \hat{B} kommutieren, ist es grundsätzlich möglich, beide Observable gleichzeitig exakt vorherzusagen. Genauer gesagt gilt (\rightarrow Übung):

Zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} besitzen genau dann eine *gemeinsame* Basis orthogonaler Eigenzustände $\{|\varphi_n\rangle\}$ (d.h. können gleichzeitig exakt vorhergesagt werden), wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Was bedeutet das genau?

Betrachten wir dazu zwei Observable A und B mit $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Dann gibt es gemeinsame Eigenzustände $\{|\varphi_n\rangle\}$ mit Eigenwerten a_n bzw. b_n , d.h. es gilt

$$\hat{A}|\varphi_n\rangle = a_n |\varphi_n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\varphi_n\rangle = b_n |\varphi_n\rangle. \quad (2.177)$$

Wir nehmen an, die $|\varphi_n\rangle$ seien zeitunabhängig (d.h. stationäre Zustände) und die Spektren seien nicht entartet (d.h. verschiedene Eigenzustände haben unterschiedliche Eigenwerte). Nun führen wir hintereinander die folgenden Messungen durch:

- Wir messen zuerst A und finden den Wert a_n . Das bedeutet, dass sich das System nach der Messung im Zustand $|\varphi_n\rangle$ befindet.
- Als nächstes messen wir B . Da sich das System nach wie vor im Zustand $|\varphi_n\rangle$ befindet (den wir ja als stationär angenommen haben), finden wir bei dieser Messung mit Sicherheit den Wert b_n , und das System bleibt im Zustand $|\varphi_n\rangle$.
- Wenn wir anschließend erneut A messen, finden wir mit Sicherheit wieder den Wert a_n , da sich das System immer noch im Zustand $|\varphi_n\rangle$ befindet.

Betrachten wir nun den Fall, dass die Operatoren *nicht* mit einander kommutieren, $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$. In diesem Fall besitzen \hat{A} und \hat{B} keine gemeinsamen Eigenzustände. Sei daher

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n |\phi_n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\psi_n\rangle = b_n |\psi_n\rangle \quad (2.178)$$

mit zwei unterschiedlichen Sätzen von orthonormierten Eigenzuständen $\{|\phi_n\rangle\}$ und $\{|\psi_n\rangle\}$, die jedoch beide für sich genommen vollständige Basis-Systeme bilden. Insbesondere können wir die Eigenzustände von \hat{B} nach den Eigenzuständen von \hat{A} entwickeln und umgekehrt:

$$|\psi_n\rangle = \sum_m c_{mn} |\phi_m\rangle \quad \text{mit} \quad c_{mn} = \langle \phi_m | \psi_n \rangle, \quad (2.179)$$

$$|\phi_n\rangle = \sum_m c_{nm}^* |\psi_m\rangle. \quad (2.180)$$

Wir nehmen wieder an, dass die $|\phi_n\rangle$ und $|\psi_n\rangle$ stationär und nicht entartet sind und führen die gleiche Folge von Messungen durch wie zuvor:

- Wir messen zuerst A und finden den Wert a_n . Nach der Messung befindet sich daher das System im Zustand $|\phi_n\rangle$.
- Als nächstes messen wir B . Da $|\phi_n\rangle$ jedoch kein Eigenzustand von \hat{B} ist, können wir das Messergebnis nicht mit Sicherheit vorhersagen. Vielmehr sind alle Werte b_m mit der Wahrscheinlichkeit $|c_{nm}|^2$ möglich. Nehmen wir nun an, die Messung ergibt den Wert b_n . Dann befindet sich das System *nach* der Messung im Zustand $|\psi_n\rangle$.
- Analog können wir bei einer anschließenden erneuten Messung von A das Messergebnis nicht mehr eindeutig vorhersagen. Aus Gl. (2.179) folgt, dass wir mit der Wahrscheinlichkeit $|c_{mn}|^2$ den Wert a_m finden. Insbesondere steht nicht fest, dass wir wieder den zuvor gemessenen Wert a_n messen.

Wenn $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, stören sich die Messungen also gegenseitig. Man sagt daher, dass A und B in diesem Fall *inkompatibel* sind.

Weitere Definitionen:

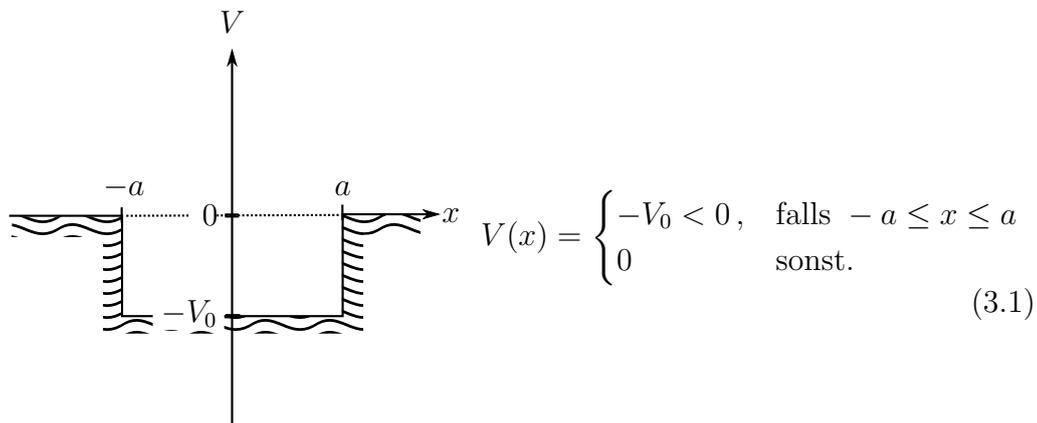
- Die Operatoren $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ bilden einen vollständigen Satz kommutierender Observablen, wenn es genau ein gemeinsames System von Eigenzuständen gibt.
- Ein reiner Zustand wird durch Messung eines vollständigen Satzes kommutierender Observabler präpariert.
- Die Eigenwerte a, b, c, \dots , die den reinen Zustand charakterisieren, nennt man *Quantenzahlen*.

Kapitel 3

Einfache Beispiele in einer Dimension

Nach den recht allgemeinen Überlegungen im vorigen Kapitel wollen wir uns jetzt mit einigen Beispielen beschäftigen, für die wir die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung konkret lösen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns dabei zunächst auf eindimensionale Probleme.

Das erste Beispiel dieser Art - den unendlich hohen Potenzialtopf haben wir bereits in Abschnitt 2.3 kennengelernt. Eine etwas realistischer Variante davon ist der endlich tiefe Potenzialtopf, der folgendermaßen definiert ist:

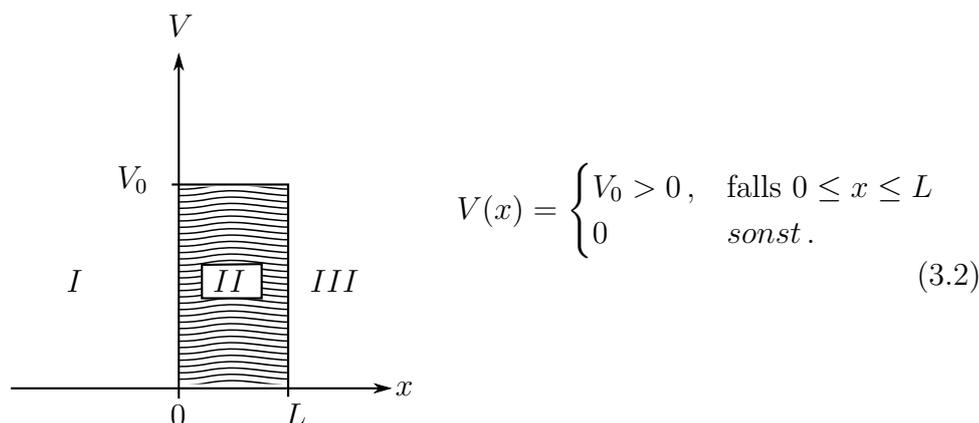


Dieses Beispiel wird in den Übungen untersucht.

In der Vorlesung wollen wir uns zwei vollständig analytisch lösbare Probleme ansehen: den Tunneleffekt und den quantenmechanischen harmonischen Oszillator.

3.1 Der Tunneleffekt

Wir betrachten ein Teilchen, das von links kommend auf einen Potenzialwall der Form



trifft. Die Energie des Teilchens sei geringer als die Höhe des Potenzialwalls, $E < V_0$. Was passiert?

In der *klassischen Mechanik* kann das Teilchen den Potenzialwall nicht überwinden. Da die Gesamtenergie $E = T + V$ eine Erhaltungsgröße und die kinetische Energie T eines Teilchens in Bewegung positiv ist, kann das Teilchen nur in Bereiche vordringen, in denen $E \geq V$ gilt. In unserem Beispiel würden wir also erwarten, dass das Teilchen an der Potenzialgrenze reflektiert wird und wieder zurück läuft.

Um das Problem *quantenmechanisch* zu beschreiben, müssen wir streng genommen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein entsprechend präpariertes Wellenpaket lösen (z.B. für ein Gauß'sches Wellenpaket, das zu einem bestimmten Anfangszeitpunkt viel weiter als seine Ortsunschärfe Δx vom Potenzialwall entfernt ist und mit einem mittleren Impuls $\langle p \rangle = \sqrt{2mE}$ auf diesen zuläuft). Etwas einfacher ist es, statt eines einzelnen Teilchens einen stationären Teilchenstrom zu betrachten und dafür die *zeitunabhängige* Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3.3)$$

zu lösen. Diesen Weg wollen wir im Folgenden beschreiten. Wie beim unendlich hohen Potenzialtopf untersuchen wir dazu die drei Teilgebiete zunächst einzeln.

- Gebiet I: $x < 0, \quad V(x) = 0$

Dies entspricht dem Fall eines freien Teilchens, den wir bereits im Innenraum des unendlich hohen Potenzialtopfs untersucht haben.

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \varphi(x) \equiv -k^2 \varphi(x) \quad \text{mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.4)$$

Allgemeine Lösung:

$$\varphi(x) = A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx} \quad (3.5)$$

- Gebiet II: $0 \leq x < L, \quad V(x) = V_0 > E$

$$\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \varphi(x) \equiv \kappa^2 \varphi(x) \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (3.6)$$

Allgemeine Lösung:

$$\varphi(x) = A_{II} e^{-\kappa x} + B_{II} e^{\kappa x} \quad (3.7)$$

- Gebiet III: $x > L, \quad V(x) = 0$

Analog zu Gebiet I erhalten wir

$$\varphi(x) = A_{III} e^{ikx} + B_{III} e^{-ikx} . \quad (3.8)$$

Als Zwischenergebnis erhalten wir also

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi_I(x) := A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx} & \text{für } x < 0, \\ \varphi_{II}(x) := A_{II} e^{-\kappa x} + B_{II} e^{\kappa x} & \text{für } 0 \leq x \leq L, \\ \varphi_{III}(x) := A_{III} e^{ikx} + B_{III} e^{-ikx} & \text{für } x > L \end{cases} \quad (3.9)$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (3.10)$$

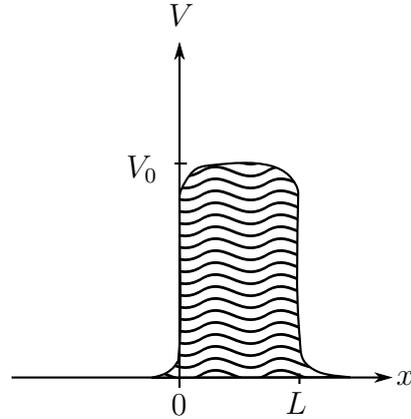
und sechs zunächst unbestimmten Konstanten $A_{I,II,III}$ und $B_{I,II,III}$. Ähnlich wie beim Potenzialtopf gibt es jedoch noch *Anschlussbedingungen*, die wir berücksichtigen müssen: φ und die Ableitung φ' müssen überall, insbesondere also auch an den Potenzialrändern, stetig sein.

Begründung:

Betrachten wir einen abgerundeten Potenzialwall wie im Bild. Aus der Schrödinger-Gleichung folgt dann für die zweite Ableitung der Wellenfunktion (vgl. Gl. (3.6))

$$\varphi''(x) = \frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2} \varphi(x). \quad (3.11)$$

Damit φ'' existiert, müssen φ und φ' überall stetig sein, was bei dem abgerundeten Potenzial auch so herauskommt, wenn man die Schrödinger-Gleichung z.B. numerisch löst.



Das unstetige Potenzial unseres ursprünglichen Problems kann als Grenzfall solcher stetigen Potenziale konstruiert werden. In diesem Limes „springt“ V an den Stellen $x = 0$ und $x = L$, so dass φ'' dort ebenfalls unstetig ist. φ und φ' bleiben jedoch weiterhin stetig.¹⁷

Die Anschlussbedingungen lauten damit:

$$\begin{aligned} \varphi_I(0) &= A_I + B_I \stackrel{!}{=} A_{II} + B_{II} = \varphi_{II}(0) \\ \varphi'_I(0) &= ik(A_I - B_I) \stackrel{!}{=} -\kappa(A_{II} - B_{II}) = \varphi'_{II}(0) \\ \varphi_{II}(L) &= A_{II}e^{-\kappa L} + B_{II}e^{\kappa L} \stackrel{!}{=} A_{III}e^{ikL} + B_{III}e^{-ikL} = \varphi_{III}(L) \\ \varphi'_{II}(L) &= -\kappa(A_{II}e^{-\kappa L} - B_{II}e^{\kappa L}) \stackrel{!}{=} ik(A_{III}e^{ikL} - B_{III}e^{-ikL}) = \varphi'_{III}(L) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Da dies vier Gleichungen sind, können damit vier der sechs Koeffizienten eliminiert werden.

Eine weitere Einschränkung ergibt sich auf Grund der konkreten physikalischen Situation, die wir beschreiben wollen. Sehen wir uns die *Zeitabhängigkeit* der Lösung an. Wie wir in Abschnitt 2.2 gesehen haben, ist die volle zeitabhängige Wellenfunktion durch

$$\psi(x, t) = \varphi(x)\chi(t) = \varphi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \equiv \varphi(x) e^{-i\omega t} \quad (3.13)$$

¹⁷Aus dem gleichen Grund müssen die Wellenfunktionen und ihre Ableitungen beim *endlichen* Potenzialtopf überall stetig sein. Den *unendlich hohen* Potenzialtopf kann man sich wiederum als Grenzfall immer höherer endlicher Potenzialtöpfe vorstellen. In diesem extremen Limes, bei dem V von 0 auf ∞ springt, wird schließlich auch die Ableitung der Wellenfunktion unstetig. Das war der Grund, weshalb wir beim unendlichen Potenzialtopf nur die Stetigkeit der Wellenfunktion selbst gefordert haben.

gegeben. Die verschiedenen Anteile der stationären Lösung haben daher die folgende physikalische Bedeutung:

- $\varphi(x) = e^{ikx} \Leftrightarrow \psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$: nach rechts laufende ebene Welle
- $\varphi(x) = e^{-ikx} \Leftrightarrow \psi(x, t) = e^{i(-kx - \omega t)}$: nach links laufende ebene Welle
- $\varphi(x) = e^{-\kappa x} \Leftrightarrow \psi(x, t) = e^{-\kappa x} e^{-i\omega t}$:
keine laufende Welle, von links nach rechts gedämpfte Oszillation
- $\varphi(x) = e^{\kappa x} \Leftrightarrow \psi(x, t) = e^{-\kappa x} e^{-i\omega t}$:
keine laufende Welle, von links nach rechts anwachsende Oszillation

Dies vergleichen wir noch einmal mit unseren Erwartungen aus der klassischen Physik: Laut Voraussetzung laufen die Teilchen von links kommend auf den Potenzialwall zu. Dies entspricht einer nach rechts laufenden Welle im Gebiet I, d.h. $A_I \neq 0$. Wir erwarten außerdem, dass die Teilchen am Potenzialwall reflektiert werden und wieder zurücklaufen, also $B_I \neq 0$. Dagegen erwarten wir klassisch keine Teilchen in den Gebieten II und III, d.h. $A_{II,III} = B_{II,III} = 0$.

Quantenmechanisch ist dies jedoch nicht möglich: Auf Grund der Anschlussbedingungen *muss* eine von links kommende Welle teilweise in den klassisch verbotenen Bereich II eindringen (d.h. $A_{II}, B_{II} \neq 0$) und läuft dann i.A. hinter der Potenzialbarriere weiter nach rechts ($A_{III} \neq 0$, „Tunneleffekt“). Dagegen gibt es keinen Grund, dass die Welle im Bereich III wieder zurück nach links läuft. Wir können daher $B_{III} = 0$ wählen.

Gl. (3.9) reduziert sich also auf

$$\varphi(x) = \begin{cases} A_I e^{ikx} + B_I e^{-ikx} & \text{für } x < 0, \\ A_{II} e^{-\kappa x} + B_{II} e^{\kappa x} & \text{für } 0 \leq x \leq L, \\ A_{III} e^{ikx} & \text{für } x > L, \end{cases} \quad (3.14)$$

wobei die Koeffizienten B_I , A_{II} , B_{II} und A_{III} mit Hilfe der Anschlussbedingungen

$$\begin{aligned} A_I + B_I &= A_{II} + B_{II} \\ ik(A_I - B_I) &= -\kappa(A_{II} - B_{II}) \\ A_{II} e^{-\kappa L} + B_{II} e^{\kappa L} &= A_{III} e^{ikL} \\ -\kappa(A_{II} e^{-\kappa L} - B_{II} e^{\kappa L}) &= ikA_{III} e^{ikL} \end{aligned} \quad (3.15)$$

durch A_I ausgedrückt werden können. Die Rechnung ist nicht weiter schwierig, jedoch etwas mühsam und führt teilweise auf längere Ausdrücke. Wir

wollen das hier daher nicht konkret ausführen. Da es sich um ein einfaches lineares Gleichungssystem handelt, ist jedoch klar, dass alle Koeffizienten proportional zu A_I sind, wobei die Proportionalitätskonstanten Funktionen von E , V_0 und L sind. A_I selbst ist eine Art Normierungskonstante, die mit dem auf die Potenzialbarriere zulaufenden Teilchenstrom zusammenhängt.¹⁸ Insgesamt ergibt sich daraus das folgende Bild für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ der Teilchen als Funktion des Ortes:

Hier fehlt noch ein Bild, das nachgeliefert wird.

Im Bereich I überlagern sich einlaufende und reflektierte Welle, so dass ein Interferenzbild entsteht. Für den Bereich II findet man, dass $B_{II} \ll A_{II}$ gilt,¹⁹ so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nahezu exponentiell abklingt. Am Ende des Potenzialwalls ist sie jedoch nicht vollständig auf null abgefallen und bleibt im Bereich III konstant auf diesem Wert, der dort mit der „durchgetunnelten ebenen Welle“ zusammenhängt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Potenzialbarriere durchtunnelt, ist durch den *Transmissionskoeffizienten*

$$T = \left| \frac{A_{III}}{A_I} \right|^2, \quad (3.16)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass es reflektiert wird, durch den *Reflexionskoeffizienten*

$$R = \left| \frac{B_I}{A_I} \right|^2 \quad (3.17)$$

gegeben. Die Koeffizienten sind eigentlich über die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsströme definiert, was dann auf die obigen Zusammenhänge mit

¹⁸Wie die ebene Welle, ist die Lösung nicht normierbar. Die physikalisch relevanten Größen sind hier aber die Verhältnisse der verschiedenen Amplituden, s. Gl. (3.16) und (3.17), bei denen sich die Konstante A_I wegekürzt.

¹⁹Die Existenz des B_{II} -Anteils kann man sich dadurch erklären, dass die Welle am Ende des Potenzialwalls bei $x = L$ ein weiteres Mal reflektiert wird. Die von links nach rechts anwachsende Oszillation ist daher eigentlich eine von rechts nach links gedämpfte Oszillation.

den verschiedenen Amplituden führt (s. Übung). Einsetzen der konkreten Ergebnisse für A_{III}/A_I und $B_I A_I$ liefert dann

$$T + R = 1, \quad (3.18)$$

was eine Folge der Wahrscheinlichkeitserhaltung ist: Die Teilchen werden entweder durchgelassen oder reflektiert.

Falls $\kappa L = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} L \gg 1$ gilt, findet man

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa L}, \quad (3.19)$$

d.h. die Tunnelwahrscheinlichkeit ist exponentiell unterdrückt, wenn die Energie deutlich kleiner ist als V_0 oder wenn die Barriere sehr breit ist. Insbesondere erhält man im Grenzfall $\kappa L \rightarrow \infty$ das klassische Ergebnis $T = 0$, $R = 1$, d.h. die Teilchen werden vollständig reflektiert.

In der Natur spielt der Tunneleffekt beim α -Zerfall von Atomkernen eine wichtige Rolle. Als Folge der anziehenden Kernkräfte und des abstoßenden Coulomb-Potentials ergibt sich bei schwereren Kernen eine Potenzialmulde, in denen sich vorgeformte α -Teilchen, d.h. Cluster aus zwei Protonen und zwei Neutronen bilden können. Obwohl ihre Energie positiv und damit größer als das Potezial in mittlerer und großer Entfernung vom Atomkern ist, wären die α -Teilchen in der klassischen Physik gebunden, da sie den „Coulomb-Wall“ nicht überwinden könnten. Quantenmechanisch können sie ihn aber mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit durchtunneln und entweichen.

Hier fehlt ebenfalls noch ein Bild.

3.2 Der eindimensionale harmonische Oszillator

Der harmonische Oszillator spielt eine große Rolle in allen Bereichen der Physik. Die einfachste Realisierung besteht in einer Feder, bei der die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung ist:

$$F(x) = -Dx, \quad D : \text{Federkonstante.} \quad (3.20)$$

Für ein klassisches Teilchen mit Masse m folgt dann aus dem zweiten Newton'schen Gesetz die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{x} = -Dx \quad \Leftrightarrow \quad \ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (3.21)$$

und der allgemeinen Lösung

$$x(t) = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t} = C \sin(\omega t) + D \cos(\omega t). \quad (3.22)$$

Die Kraft aus Gl. (3.20) lässt sich über

$$F(x) = -\frac{dV}{dx} \quad (3.23)$$

aus einem Potenzial herleiten. Setzen wir $V(0) = 0$, erhält man $V(x) = \frac{1}{2}Dx^2$ oder mit Gl. (3.21)

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (3.24)$$

Für dieses Potenzial wollen wir nun das quantenmechanische Problem untersuchen. Ein möglicher Zugang dazu besteht darin, die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (3.25)$$

direkt im Ortsraum zu lösen. Statt dessen wollen wir hier eine elegantere Methode beschreiben, deren Bedeutung weit über das konkrete Problem hinausgeht. Ausgangspunkt ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in darstellungsunabhängiger Form,

$$\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (3.26)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2. \quad (3.27)$$

Wir definieren nun den folgenden dimensionslosen Operator:

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega \hat{x} + i\hat{p}). \quad (3.28)$$

Da \hat{x} und \hat{p} hermitesch sind, gilt für den hermitesch adjungierten Operator

$$\hat{a}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (m\omega \hat{x} - i\hat{p}). \quad (3.29)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
\hat{a}^\dagger \hat{a} &= \frac{1}{2\hbar m\omega} (m\omega \hat{x} - i\hat{p})(m\omega \hat{x} + i\hat{p}) \\
&= \frac{1}{2\hbar m\omega} (m^2\omega^2 \hat{x}^2 + \hat{p}^2 + im\omega \underbrace{(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})}_{[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar}) \\
&= \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{1}{2} m\omega^2 \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \quad (3.30)
\end{aligned}$$

und damit

$$\boxed{\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)}. \quad (3.31)$$

Analog findet man

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{1}{2}. \quad (3.32)$$

Daraus ergibt sich

$$\boxed{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1}. \quad (3.33)$$

Offensichtlich ist $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ ein hermitescher Operator. Sei nun $|n\rangle$ ein Eigenzustand von $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ mit

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |n\rangle = n |n\rangle, \quad n \in \mathbb{R}. \quad (3.34)$$

Dann folgt

$$\hat{H} |n\rangle = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega |n\rangle, \quad (3.35)$$

d.h. $|n\rangle$ ist auch ein Eigenzustand von \hat{H} mit Energieeigenwert

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (3.36)$$

Die Zustände $|n\rangle$ seien normiert, d.h. $\langle n|n\rangle = 1$. Dann gilt

$$n = n \langle n|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle \equiv \langle \alpha|\alpha\rangle \geq 0 \quad (3.37)$$

mit

$$|\alpha\rangle := \hat{a}|n\rangle. \quad (3.38)$$

Als nächstes berechnen wir

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger |n\rangle) = \hat{a}^\dagger \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_{=1} |n\rangle \right) = \hat{a}^\dagger (n+1) |n\rangle = (n+1) (\hat{a}^\dagger |n\rangle). \quad (3.39)$$

Das bedeutet, $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ ist ein Eigenzustand von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ mit Eigenwert $(n+1)$:

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle \sim |n+1\rangle \quad (3.40)$$

(nicht notwendiger Weise normiert). Analog findet man

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}|n\rangle) = (n-1)(\hat{a}|n\rangle) \quad (3.41)$$

woraus wir schließen, dass

$$\hat{a}|n\rangle \sim |n-1\rangle \quad (3.42)$$

gilt. Ausgehend von einem Eigenzustand $|n\rangle$ mit $\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle$ kann man durch Anwenden des Operators \hat{a}^\dagger sukzessive Eigenzustände mit immer höheren Eigenwerten $(n+1), (n+2), \dots$ konstruieren. Analog kann man mit Hilfe von \hat{a} Eigenzustände mit Eigenwerten $(n-1), (n-2), \dots$ konstruieren. Man nennt daher \hat{a}^\dagger *Aufsteigeoperator* und \hat{a} *Absteigeoperator*. Beide bezeichnet man auch als *Leiteroperatoren*.

Es gibt jedoch ein Problem: Mit \hat{a} kann man scheinbar Eigenzustände mit beliebig kleinen Eigenwerten konstruieren, also auch $n < 0$. Andererseits haben wir in Gl. (3.37) gesehen, dass $n \geq 0$ gilt. Wie kann das sein?

Der Ausweg besteht darin, dass es einen Zustand $|n_0\rangle$ gibt mit

$$\hat{a}|n_0\rangle = 0. \quad (3.43)$$

Dann ist Gl. (3.41) trivial erfüllt, weil beide Seiten gleich null sind:

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}(\underbrace{\hat{a}|n_0\rangle}_{=0}) = (n-1)(\underbrace{\hat{a}|n_0\rangle}_{=0}). \quad (3.44)$$

$\hat{a}|n_0\rangle$ ist jedoch kein normierbarer Eigenzustand von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$, d.h. wir können auf diese Weise keinen Zustand $|n_0-1\rangle$ konstruieren: Die Iteration bricht bei $|n_0\rangle$ ab!

Wenn $|n_0\rangle$ selbst noch ein normierter Eigenzustand von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ sein soll, muss gelten

$$n_0|n_0\rangle = \hat{a}^\dagger\underbrace{\hat{a}|n_0\rangle}_{=0} = 0 = 0|n_0\rangle \quad \Rightarrow \quad n_0 = 0, \quad |n_0\rangle \equiv |0\rangle. \quad (3.45)$$

Fazit: Es gibt einen *niedrigsten Zustand* (= Grundzustand) $|0\rangle$ mit den Eigenschaften

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle 0|0\rangle = 1. \quad (3.46)$$

Alle anderen Zustände (= angeregten Zustände) kann man iterativ mit Hilfe von \hat{a}^\dagger aus $|0\rangle$ konstruieren:

$$|1\rangle \sim \hat{a}^\dagger|0\rangle, \quad |2\rangle \sim (\hat{a}^\dagger)^2|0\rangle, \quad \dots \quad (3.47)$$

Unter Berücksichtigung der Normierung findet man (Übung)

$$\boxed{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots} \quad (3.48)$$

Wie in Abschnitt 2.6 allgemein gezeigt, sind diese Zustände orthonormiert, d.h. es gilt

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}. \quad (3.49)$$

Darüber hinaus bilden Sie eine vollständige Basis des Hilbert-Raums. Der entscheidenden Punkt dabei ist, dass es außer diesen Zuständen keine weiteren Lösungen des Eigenwertproblems gibt: Aus jedem Eigenzustand mit nicht-ganzzahligem Eigenwert könnten wir durch wiederholtes Anwenden von \hat{a} einen Eigenzustand mit negativem Eigenwert konstruieren, was im Widerspruch zu Gl. (3.37) stünde. Nur bei Zuständen mit ganzzahligem Eigenwert wird dieser Widerspruch dadurch verhindert, dass die Iteration bei Erreichen des Grundzustands abbricht.

Wie wir gesehen haben, sind die Eigenzustände von $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ gleichzeitig auch die Eigenzustände des Hamilton-Operators des harmonischen Oszillators. Insbesondere folgt daraus, dass die in Gl. (3.36) gegebenen Energie-Eigenwerte ebenfalls nur diskrete Werte annehmen können:

$$\boxed{E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots} \quad (3.50)$$

Für die Grundzustandsenergie finden wir

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (3.51)$$

Im Gegensatz zum klassischen harmonischen Oszillator ist die niedrigste Energie also nicht gleich null, was man – wie beim unendlichen Potenzialtopf – wieder auf die Unschärferelation zurückführen kann, die verhindert, dass x und p beide exakt verschwinden.

Wie sehen nun die Wellenfunktionen im Ortsraum aus? Dazu gehen wir von der Bedingung (3.46) für den Grundzustand aus und setzen die Definition des Operators \hat{a} ein:

$$\hat{a}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(m\omega\hat{x} + i\hat{p})|0\rangle = 0. \quad (3.52)$$

In Ortsraumdarstellung bedeutet das

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}\left(m\omega x + \hbar\frac{d}{dx}\right)\varphi_0(x) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d\varphi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar}x\varphi_0. \quad (3.53)$$

Die normierte Lösung dieser Differenzialgleichung lautet

$$\boxed{\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}}. \quad (3.54)$$

Die Wellenfunktionen der angeregten Zustände erhält man gemäß Gl. (3.48) unter Verwendung der Ortsraumdarstellung des Operators \hat{a}^\dagger :

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{(2\hbar m\omega)^{n/2}} \left(m\omega x - \hbar \frac{d}{dx}\right)^n \varphi_0(x). \quad (3.55)$$

Das Ergebnis hat die Form

$$\varphi_n(x) \sim H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (3.56)$$

mit $\xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$ und den *Hermite-Polynomen* $H_n(\xi)$. Letztere sind Polynome n -ten Grades.

Die Wellenfunktionen haben damit folgende Eigenschaften:

- (i) φ_n hat n Knoten.
 - (ii) Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen wechseln sich ab
 - (iii) Nicht-verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Bereich.
- Hier fehlt noch ein Bild, das nachgeliefert wird.*

Die Eigenschaften (i) und (ii) hatten wir bereits beim unendlich hohen Potenzialtopf gefunden, Eigenschaft (iii) beim Tunneleffekt. (Alle drei Eigenschaften gelten auch beim endlich tiefen Potenzialtopf.)

3.3 Allgemeines eindimensionales Potenzial

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein allgemeines eindimensionales Potenzial $V(x)$ kann in der Regel nur numerisch gelöst werden. Dennoch gibt es eine Reihe universeller Eigenschaften, die wir hier kurz zusammenfassen möchten. Einiges davon kann man sich plausibel machen, wenn man die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$\varphi''(x) = -k^2(x)\varphi(x) \quad \text{mit} \quad k^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)) \quad (3.57)$$

schreibt. Für stückweise konstante Potenziale, z.B. das Potenzial, das wir beim Tunneleffekt untersucht haben, erhält man dafür Lösungen der Art $e^{\pm ikx}$, die entweder oszillieren (reelles k) oder exponentiell anwachsen oder abfallen (imaginäres k). Dieses Verhalten bleibt qualitativ bestehen, wenn V nicht konstant ist:

- klassisch erlaubtes Gebiet: $E > V \Rightarrow k^2 > 0 \Rightarrow \varphi$ oszilliert
- klassisch verbotenes Gebiet:
 $E < V \Rightarrow k^2 < 0 \Rightarrow$ exponentielles Verhalten von φ
 Reicht der klassisch verbotene Bereich bis ins Unendliche, muss φ in diese Richtung exponentiell abfallen, da die exponentiell anwachsende Lösung nicht normierbar ist.

Ist das klassisch erlaubte Gebiet unendlich groß, besitzt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ein kontinuierliches Energie-Spektrum. Andernfalls ist das Spektrum diskret und entspricht gebundenen Zuständen. Betrachten wir dazu das folgende Bild:

(i) $\underline{E > V_2}$: kontinuierliches Spektrum

(ii) $\underline{V_1 \leq E \leq V_2}$: kontin. Spektrum

(iii) $\underline{V_0 < E < V_1}$: diskretes Spektrum

(vi) $\underline{E < V_0}$: keine Lösung

Hier fehlt noch ein Bild, das nachgeliefert wird.

Kapitel 4

Das Wasserstoffatom

Nach den „Übungsbeispielen“ im vorigen Kapitel wollen wir uns jetzt einem realen Problem in drei Raumdimensionen zuwenden: dem Wasserstoffatom. Da das Wasserstoffatom aus einem Proton und einem Elektron besteht, handelt es sich genau genommen um eine Zweiteilchen-Problem. Ähnlich wie in der klassischen Mechanik lässt sich jedoch die Schwerpunktsbewegung abseparieren, so dass sich das Problem auf ein effektives Einteilchen-Problem für die Relativbewegung reduziert (\rightarrow Übung). Da außerdem die Masse des Protons etwa 2000 mal größer ist als die des Elektrons kann die Relativbewegung in sehr guter Näherung mit der Bewegung des Elektrons identifiziert werden.

Konkret wollen wir daher die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Coulomb-Potenzial eines Protons,

$$V_C(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (4.1)$$

lösen. Da das Potenzial zeitunabhängig ist, sind wir an der Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung interessiert. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich dadurch, dass V_C ein Zentralpotenzial ist, also nur vom Betrag r der Koordinate \vec{r} abhängt. Im nächsten Abschnitt wollen wir uns daher zunächst allgemein mit der Lösung der Schrödinger-Gleichung für Zentralpotenziale beschäftigen.

4.1 Die Schrödinger-Gleichung für Zentralpotenziale

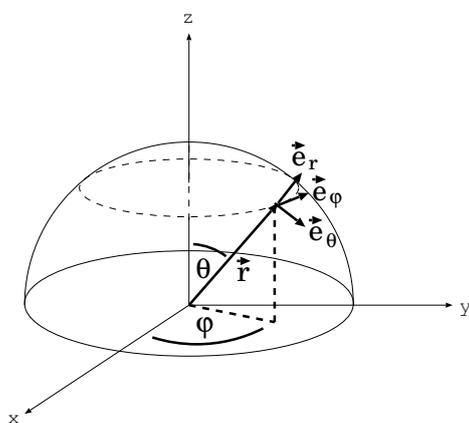
Wir betrachten die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)\right) \phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (4.2)$$

eines Teilchens mit Masse m in einem Zentralpotenzial

$$V(r) \equiv V(|\vec{r}|). \quad (4.3)$$

Die Symmetrie des Problems legt es nahe, Kugelkoordinaten zu verwenden:



$$x = r \sin \theta \cos \varphi \quad (4.4)$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (4.5)$$

$$z = r \cos \theta \quad (4.6)$$

$$r \geq 0, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (4.7)$$

Daraus kann man für den Laplace-Operator den folgenden Ausdruck ableiten:

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Wellenfunktion hängt im Allgemeinen von allen drei Koordinaten ab. Da jedoch das Potenzial nur von r abhängt, versuchen wir die Schrödinger-Gleichung mit dem folgenden Separationsansatz zu lösen:

$$\phi(\vec{r}) \equiv \phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (4.9)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert unter Verwendung von Gl. (4.8):

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] + VRY \\ &= ERY \end{aligned} \quad (4.10)$$

Teilt man die Gleichung durch $-\frac{\hbar^2}{2mr^2}RY$ und bringt alle Terme auf eine Seite, erhält man

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V - E)}_{=:f(r)} + \frac{1}{Y} \underbrace{\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]}_{=:g(\theta, \varphi)} = 0 \quad (4.11)$$

mit einer winkelunabhängigen Funktion $f(r)$ und einer r -unabhängigen Funktion $g(\theta, \varphi)$. Wie bei der Herleitung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung kann das nur stimmen, wenn beide Funktionen konstant sind, d.h.

$$f(r) = -g(\theta, \varphi) = \text{const.} =: \lambda \quad (4.12)$$

mit einer Separationskonstante λ .

Daraus ergeben sich die beiden folgenden separaten Differenzialgleichungen für die beiden Anteile der Wellenfunktion:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V - E)R = \lambda R \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -\lambda Y \quad (4.14)$$

4.1.1 Der Winkelanteil

Wir wollen uns zuerst der Gleichung für den Winkelanteil, Gl. (4.14), zuwenden. Diese Gleichung hängt nicht von V ab (und auch nicht von E). Die Lösungen sind daher für alle Zentralpotenziale identisch.

Multipliziert man die Gleichung mit $\sin^2 \theta$, ergibt sich

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta Y + \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = 0. \quad (4.15)$$

Der letzte Term auf der linken Seite hängt nun nur noch über Y von θ ab. Wir machen daher einen weiteren Separationsansatz,

$$Y(\theta, \varphi) = v(\theta)w(\varphi), \quad (4.16)$$

setzen ihn in die Gleichung ein und teilen sie durch vw . Das ergibt

$$\underbrace{\frac{1}{v} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta}_{=: \tilde{f}(\theta)} + \underbrace{\frac{1}{w} \frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2}}_{=: \tilde{g}(\varphi)} = 0, \quad (4.17)$$

woraus wir wieder schließen, dass \tilde{f} und \tilde{g} einzeln konstant sind:

$$\tilde{f}(\theta) = -\tilde{g}(\varphi) = \text{const.} =: m^2. \quad (4.18)$$

Für den φ -Anteil ergibt sich daraus

$$\boxed{\frac{d^2 w}{d\varphi^2} = -m^2 w} \quad (4.19)$$

mit den Lösungen $w(\varphi) = e^{im\varphi}$. Dabei ist zu beachten, dass die Wellenfunktion an jedem Punkt eindeutig und stetig sein muss. Insbesondere muss gelten

$$w(2\pi) \stackrel{!}{=} w(0) \quad \Leftrightarrow \quad e^{im2\pi} \stackrel{!}{=} e^0 = 1, \quad (4.20)$$

was nur der Fall ist, wenn m eine ganze Zahl ist. Wir finden also

$$\boxed{w(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad m \in \mathbb{Z}.} \quad (4.21)$$

Betrachten wir nun den θ -Anteil. Aus Gl. (4.17) erhält man mit $\tilde{f} = m^2$:

$$\boxed{\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dv}{d\theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - m^2)v = 0} \quad (4.22)$$

Mit der Substitution

$$x := \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \sin \theta \frac{d}{d\theta} = \sin \theta \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin^2 \theta \frac{d}{dx} = -(1-x^2) \frac{d}{dx} \quad (4.23)$$

ergibt sich daraus

$$(1-x^2)v'' - 2xv' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right)v = 0 \quad (4.24)$$

mit $v' = \frac{dv}{dx}$. Dies ist die *Legendre'sche Differenzialgleichung*, die intensiv in der Mathematik untersucht wurde. Es stellt sich heraus, dass physikalisch akzeptable Lösungen, also solche, die im Bereich $x \in [-1, 1]$ ($\Leftrightarrow \theta \in [0, \pi]$) normierbar sind, nur dann existieren, wenn λ die Werte

$$\lambda = \ell(\ell + 1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (4.25)$$

annimmt. Die Lösungen sind dann von der Form

$$v(x) \sim P_\ell^m(x) \quad (4.26)$$

mit den zugeordneten Legendre-Polynomen

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_\ell(x), \quad (4.27)$$

die wiederum über die Legendre-Polynome

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \left(\frac{d}{dx} \right)^\ell (x^2 - 1)^\ell \quad (4.28)$$

definiert sind.

Letztere haben die folgenden Eigenschaften:

- $P_\ell(x)$ ist ein Polynom ℓ -ten Grades in x .
- Für gerades / ungerades ℓ ist $P_\ell(x)$ eine gerade (= symmetrische) / ungerade (= antisymmetrische) Funktion von x .
- Der Vorfaktor $\frac{1}{2^\ell \ell!}$ ist reine Konvention und bewirkt, dass $P_\ell(0) = 1$.
- Es gilt dann die Orthogonalitätsrelation:

$$\int_{-1}^1 dx P_\ell(x) P_{\ell'}(x) = \frac{2}{2\ell + 1} \delta_{\ell\ell'}. \quad (4.29)$$

Da P_ℓ^m proportional zur $|m|$ -ten Ableitung von P_ℓ ist, muss $|m| \leq \ell$ gelten, um ein nichtverschwindendes Ergebnis zu bekommen. Die möglichen Werte von ℓ und m sind damit

$$\ell = 0, 1, 2, \dots ; \quad m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell. \quad (4.30)$$

Beispiele:

$$P_0^0(x) \equiv P_0(x) = 1 \quad (4.31)$$

$$P_1^0(x) \equiv P_1(x) = x = \cos \theta \quad (4.32)$$

$$P_1^{\pm 1}(x) = (1-x^2)^{1/2} = \sin \theta \quad (4.33)$$

$$P_2^0(x) \equiv P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (4.34)$$

$$P_2^{\pm 1}(x) = 3x(1-x^2)^{1/2} = 3 \sin \theta \cos \theta \quad (4.35)$$

$$P_2^{\pm 2}(x) = 3(1-x^2) = 3 \sin^2 \theta \quad (4.36)$$

Für den vollständigen Winkelanteil $Y(\theta, \varphi) = v(\theta)w(\varphi)$ ergeben sich damit die folgenden Lösungen („Kugelflächenfunktionen“):

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!}} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$\text{mit } \varepsilon = \begin{cases} (-1)^m & m \geq 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases} \quad (4.37)$$

Bemerkungen:

- Die $Y_{\ell m}$ sind auf der Kugeloberfläche orthonormiert:

$$\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m, m'} \quad (4.38)$$

- Sie bilden auf der Kugeloberfläche ein vollständiges Funktionensystem, nach dem man Funktionen $f(\theta, \varphi)$ entwickeln kann. Dabei erfüllen sie die folgende Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta', \varphi') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (4.39)$$

- $\varepsilon = \pm 1$ ist eine Konvention. Dieses Vorzeichen ergibt sich, wenn man die $Y_{\ell m}$ mit Hilfe von Leiteroperatoren konstruiert (s. später in Kap. 5).

Beispiele:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2\pm 2} = \pm \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (4.40)$$

4.1.2 Die Radialgleichung

Erinnerung: Durch den Separationsansatz $\phi(\vec{r}) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ haben wir aus der Schrödinger-Gleichung zwei separate Gleichungen für die Radialfunktion R und die Winkelfunktion Y hergeleitet. Nachdem wir letztere gelöst haben, wollen wir nun die Radialgleichung, Gl. (4.13), untersuchen. Unter Verwendung der neuen Notation, $\lambda = \ell(\ell + 1)$, lautet sie

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V - E)R = \ell(\ell + 1)R. \quad (4.41)$$

Da die Funktion R nur von der Variablen r abhängt, haben wir hier die partiellen Ableitungen durch gewöhnliche Ableitungen ersetzt. Mit der Substitution

$$R(r) =: \frac{u(r)}{r} \quad (4.42)$$

ergibt sich aus dem ersten Term

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \frac{u}{r} \right) = \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} - u \right) = \frac{du}{dr} + r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{du}{dr} = r \frac{d^2u}{dr^2}. \quad (4.43)$$

und damit

$$r \frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2mr}{\hbar^2} (V - E) u = \frac{\ell(\ell + 1)}{r} u. \quad (4.44)$$

Durch Multiplikation mit $-\frac{\hbar^2}{2mr}$ und Umstellen einiger Terme erhält man daraus

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} \right) u(r) = E u(r), \quad (4.45)$$

was die gleiche Form hat wie die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in *einer Dimension*,

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right) u(r) = E u(r),} \quad (4.46)$$

mit dem *effektiven Potenzial*

$$\boxed{V_{\text{eff}}(r) := V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2}.} \quad (4.47)$$

Dies erinnert an Zentralkraftprobleme in der klassischen Mechanik (z.B. das Keplerproblem), die ebenfalls auf eine eindimensionale Bewegung in einem effektiven Potenzial zurückgeführt werden können. Dort gilt

$$V_{\text{eff}}^{\text{klass.}}(r) := V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} \quad (4.48)$$

mit dem Drehimpuls \vec{L} . In der Tat sind, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ die Eigenwerte des quadrierten Drehimpulsoperators. Zu beachten ist, dass die Radialgleichung – und damit ihre Lösungen – von ℓ , jedoch nicht von m abhängen. Zu gegebenem ℓ gibt es aber in der Regel mehrere Lösungen, was zu einer weiteren Quantenzahl n führt: $u(r) = u_{n\ell}(r)$. Zusammen mit dem Winkelanteil ergibt sich damit insgesamt

$$\boxed{\phi_{n\ell m}(\vec{r}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi)} \quad (4.49)$$

Damit diese Lösungen richtig normiert sind, muss gelten

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \int d^3r \phi_{n\ell m}^*(\vec{r}) \phi_{n\ell m}(\vec{r}) \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \right)^* \left(\frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \right) \\ &= \int_0^\infty dr u_{n\ell}^*(r) u_{n\ell}(r) \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)}_{=1} \end{aligned} \quad (4.50)$$

und somit

$$\boxed{\int_0^\infty dr u_{n\ell}^*(r) u_{n\ell}(r) \stackrel{!}{=} 1}, \quad (4.51)$$

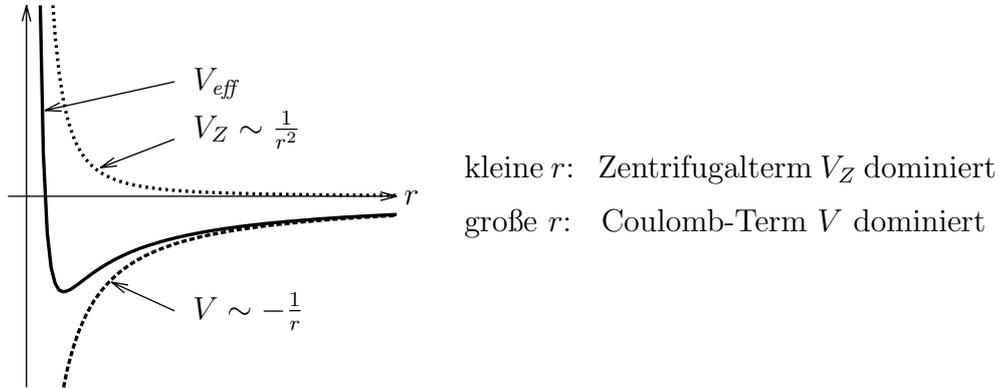
d.h. auch bezüglich der Normierung können wir die $u_{n\ell}(r)$ wie bei einem eindimensionalen Problem behandeln.

4.2 Elektron im Coulomb-Potenzial

Wir wollen nun die Radialgleichung konkret für das Coulomb-Potenzial, Gl. (4.1), lösen. Das effektive Potenzial ist dann

$$V_{\text{eff}}(r) := -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} \quad (4.52)$$

und hat qualitativ die gleiche Form wie das effektive Potenzial beim klassischen Keplerproblem (s. Bild).



Wir erwarten daher die Existenz ungebundenen Lösungen für $E \geq 0$ und von gebundenen Lösungen für $\min(V_{eff}) < E < 0$.

Setzen wir Gl. (4.52) in Gl. (4.46) ein, erhalten wir die Radialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - E \right) u(r) = 0. \quad (4.53)$$

Wir definieren nun den *Bohr'schen Radius*

$$a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \quad (4.54)$$

und die *Rydberg-Energie*

$$E_R := \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \approx 13,6 \text{ eV}. \quad (4.55)$$

Unter Verwendung der dimensionlosen Variablen

$$\rho := \frac{r}{a_B} \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dr} = \frac{1}{a_B} \frac{d}{d\rho}, \dots \quad (4.56)$$

kann die Radialgleichung dann die auf die etwas transparentere Form

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{E}{E_R} \right) u(\rho) = 0 \quad (4.57)$$

gebracht werden.

Von nun an beschränken wir uns auf gebundene Lösungen, $E < 0$, und definieren

$$\kappa := \sqrt{-\frac{E}{E_R}}. \quad (4.58)$$

Die Differenzialgleichung lautet dann

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \kappa^2 \right) u(\rho) = 0 \quad (4.59)$$

Um sie zu lösen, betrachten wir zunächst ihr *asymptotisches Verhalten* für kleine und große Abstände:

(i) $\rho \rightarrow 0$

In diesem Bereich überwiegt der Zentrifugalterm den Coulomb-Term $\frac{2}{\rho}$ und die Konstante κ^2 , d.h.

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) u(\rho) \approx 0. \quad (4.60)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$u(\rho) = A \rho^{\ell+1} + B \rho^{-\ell}, \quad (4.61)$$

wie man durch Einsetzen leicht nachprüfen kann. Wegen der Normierbarkeit sollte $u(0)$ jedoch endlich bleiben, so dass wir $B = 0$ fordern müssen.²⁰ Wir finden also

$$u(\rho) = A \rho^{\ell+1} \quad \text{für } \rho \rightarrow 0. \quad (4.62)$$

(ii) $\rho \rightarrow \infty$

In diesem Fall gilt

$$V_{\text{eff}}(\rho) = \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rightarrow 0, \quad (4.63)$$

d.h. wir erhalten

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \kappa^2 \right) u(\rho) \approx 0. \quad (4.64)$$

Eine Differenzialgleichungen dieser Art haben wir z.B. schon im Zusammenhang mit dem Tunneleffekt gelöst. Die allgemeine Lösung lautet

$$u(\rho) = A' e^{-\kappa\rho} + B' e^{\kappa\rho}, \quad (4.65)$$

aber auch hier scheidet der zweite Term auf Grund der Normierbarkeit aus:

$$|u(\rho \rightarrow \infty)| < \infty \quad \Rightarrow \quad B' = 0. \quad (4.66)$$

Wir finden also

$$u(\rho) = A' e^{-\kappa\rho} \quad \text{für } \rho \rightarrow \infty. \quad (4.67)$$

²⁰Dieses Argument gilt nicht für $\ell = 0$, da man dann $u(\rho \rightarrow 0) = B$ erhält. Allerdings würde dann der Erwartungswert der potentiellen Energie $\langle V \rangle \sim \int d\rho u^* \frac{1}{\rho} u$ divergieren, was ebenfalls nicht sein darf. Die Forderung $B = 0$ ist daher auch in diesem Fall richtig.

Unter Berücksichtigung der beiden Grenzfälle machen wir nun den folgenden Lösungsansatz für den allgemeinen Fall

$$u(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\kappa\rho} v(\rho) \quad (4.68)$$

mit einer noch zu bestimmenden Funktion $v(\rho)$. Setzt man das in Gl. (4.59) ein, ergibt sich daraus nach einer kurzen Rechnung

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + 2(\ell + 1 - \kappa\rho) \frac{d}{d\rho} + 2 - 2\kappa(\ell + 1) \right] v(\rho) = 0. \quad (4.69)$$

Diese Differenzialgleichung sieht komplizierter aus als die ursprüngliche Gleichung (4.59) und hat zunächst keine offensichtliche Lösung. Da wir die Asymptotik der Funktionen $u(\rho)$ aber schon explizit verarbeitet haben, können wir hoffen, dass die Funktion $v(\rho)$ eine relativ einfache mathematische Struktur hat. Wir versuchen es daher mit einem Potenzreihenansatz

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \quad (4.70)$$

mit zunächst unbekanntem Koeffizienten c_k . Einsetzen in Gl. (4.69) und separates Nullsetzen der sich daraus ergebenden Vorfaktoren aller Potenzen von ρ liefert dann die Rekursionsformel

$$c_{k+1} = \frac{2\kappa k - 2 + 2\kappa(\ell + 1)}{k(k + 1) + 2(\ell + 1)(k + 1)} c_k. \quad (4.71)$$

Für einen vorgegebenen Startwert c_0 , den man am Ende aus der Normierung bestimmen kann, lassen sich somit alle anderen c_k rekursiv bestimmen. Dabei ergibt sich jedoch ein Problem. Für große Werte von k gilt näherungsweise

$$c_{k+1} \approx \frac{2\kappa}{k + 1} c_k. \quad (4.72)$$

Vergleicht man das mit der Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion,

$$e^{\alpha x} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (\alpha x)^k \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}_k x^k \quad \Rightarrow \quad \tilde{c}_{k+1} = \frac{\alpha}{k + 1} \tilde{c}_k, \quad (4.73)$$

erkennt man, dass $v(\rho)$ für große Werte von ρ proportional zu $e^{2\kappa\rho}$ ist. Folglich ist $u(\rho)$ für große ρ proportional zu $e^{\kappa\rho}$ und damit nicht normierbar!

Der Ausweg besteht wieder einmal darin, dass die Rekursion bei einem bestimmten $k = k_{max}$ abbricht. Gemäß Gl. (4.71) muss dafür gelten

$$2\kappa k_{max} - 2 + 2\kappa(\ell + 1) = 0 \quad (4.74)$$

und damit

$$k_{max} + \ell + 1 = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{-\frac{E_R}{E}}, \quad (4.75)$$

wobei wir im letzten Schritt die Definition von κ eingesetzt haben.

Da k_{max} und ℓ nur diskrete Werte (nicht-negative ganze Zahlen) annehmen können, erkennt man hier bereits, dass die resultierenden Energien ebenfalls diskret sind. In diesem Zusammenhang fasst man die Terme auf der linken Seite üblicher Weise zu der *Hauptquantenzahl*

$$n := k_{max} + \ell + 1 \quad (4.76)$$

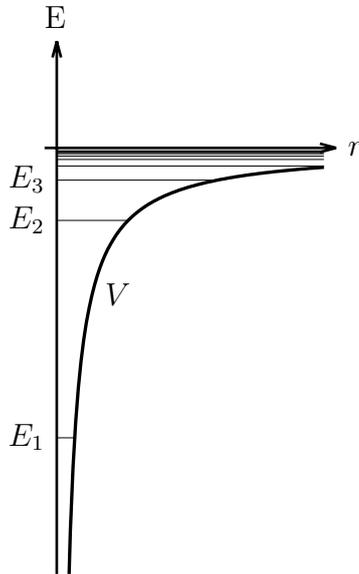
zusammen. Für die möglichen Energie-Zustände ergibt sich dann:

$$\boxed{E_n = -\frac{E_R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots} \quad (4.77)$$

Dies ist die *Bohr'sche Formel* für die Energien des Wasserstoffatoms, die Niels Bohr bereits 1913, also mehr als zehn Jahre vor der Entdeckung der Schrödinger-Gleichung, im Rahmen seines Atommodells gefunden hat. Dabei ging er noch von klassischen Teilchenbahnen aus, für die er postulierte, dass der Betrag des Drehimpulses nur endliche Vielfache von \hbar annehmen kann. Viele dieser Annahmen sind aus heutiger Sicht falsch, so dass die Übereinstimmung mit dem aus der Schrödinger-Gleichung hergeleiteten Resultat als „Zufall“ angesehen werden muss.²¹

Daraus ergeben sich folgende Eigenschaften des Wasserstoffspektrums:

²¹Z.B. hat der Grundzustand des Wasserstoffatoms den Drehimpuls 0, während er im Bohr'schen Atommodell den Betrag \hbar besitzt.



- Die Grundzustandsenergie beträgt

$$E_1 = -E_R = 13,6 \text{ eV}. \quad (4.78)$$

- Es gibt abzählbar unendlich viele Energieniveaus zwischen E_1 und $E = 0$, deren Abstände immer kleiner werden. (Darüber hinaus gibt es ein kontinuierliches Spektrum für $E \geq 0$.)

- Die Energien hängen nur von n , nicht aber von ℓ ab. Diese Entartung ist eine Besonderheit des $1/r$ -Potenzials und wird in der Natur durch zusätzliche Effekte, z.B. „Spin-Bahn-Wechselwirkung“, endliche Kernauehnung etc., aufgehoben („Feinstruktur“).
- Die Energien hängen auch nicht von der „magnetischen Quantenzahl“ m des Winkelanteils der Wellenfunktion ab. Wie wir gesehen haben, gilt dies für jedes Zentralpotenzial (m geht nicht in die Radialgleichung ein).
- Für festgehaltenes $n = k_{max} + \ell + 1$ kann ℓ die Werte $0, 1, \dots, n - 1$ annehmen, da k_{max} eine nicht-negative ganze Zahl ist. Für jedes ℓ kann wiederum m die Werte $-\ell, -\ell+1, \dots, \ell$ annehmen. Wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, hat das Elektron außerdem noch zwei Spin-Zustände, von denen die Energie (in der hier behandelten Näherung) ebenfalls nicht abhängt. Der Entartungsgrad jedes Energieniveaus E_n ist demnach

$$N_n = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2n^2, \quad (4.79)$$

wobei der Faktor 2 vom Spin kommt und $2\ell + 1$ die Zahl der unterschiedlichen m -Zustände zu gegebenem ℓ ist.

- Traditionell werden die verschiedenen n - und ℓ -Zustände mit großen bzw. kleinen Buchstaben bezeichnet:

Hauptquantenzahl n :	$n = 1$	K -Schale
	$n = 2$	L -Schale
	$n = 3$	M -Schale
		...
Bahndrehimpuls ℓ :	$\ell = 0$	s -Orbital
	$\ell = 1$	p -Orbital
	$\ell = 2$	d -Orbital
	$\ell = 3$	f -Orbital
	$\ell = 4$	g -Orbital
	$\ell = 5$	h -Orbital
		...

Im Zusammenhang bezeichnet man allerdings die n -Quantenzahl als Zahl und stellt dann den entsprechenden Buchstaben nach, um ℓ kennzeichnen, also z.B. $2p$ für $n = 2$, $\ell = 1$.

- Ein angeregtes Atom kann in einen niedrigeren Energiezustand übergehen, indem die Energiedifferenz in Form eines Photons abgestrahlt wird. Beispielsweise ergibt sich für den Übergang $2p \rightarrow 1s$

$$\hbar\nu = -E_R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3}{4} E_R = 10,2 \text{ eV}. \quad (4.80)$$

Nachdem wir das Spektrum diskutiert haben, wollen wir uns nun die Wellenfunktionen noch einmal genauer ansehen. Aus den Gleichungen (4.68) und (4.70) sowie (4.76), (4.75) und (4.56) erhalten wir

$$u_{n\ell}(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\kappa_n \rho} \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k \rho^k, \quad (4.81)$$

mit

$$k_{max} = n - \ell - 1, \quad \kappa_n = \sqrt{-\frac{E_n}{E_R}} = \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad \rho = \frac{r}{a_B}. \quad (4.82)$$

Die Koeffizienten c_k sind dabei durch die Rekursionsformel (4.71) gegeben. Abgesehen von einem Normierungsfaktor ist die resultierende Summe wieder eine aus der Mathematik bekannte Funktion, die *zugeordneten Laguerre-Polynome*,

$$\sum_{k=0}^{k_{max}} c_k \rho^k \sim L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\rho) \quad (4.83)$$

Damit ergibt sich insgesamt für den Radialanteil $R_{n\ell} = \frac{u_{n\ell}}{r}$

$$\boxed{R_{n\ell}(r) = \mathcal{N} \left(\frac{r}{a_B} \right)^\ell e^{-\frac{r}{na_B}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{na_B} \right)} \quad (4.84)$$

mit einem Normierungsfaktor \mathcal{N} . Die Radialwellenfunktion ist also für $r \rightarrow 0$ proportional zu r^ℓ und fällt für $r \rightarrow \infty$ exponentiell wie e^{-r/na_B} ab. Das zugeordneten Laguerre-Polynom ist ein Polynom $k_{max} = n - \ell - 1$ -ten Grades. Die Wellenfunktion hat daher $n - \ell - 1$ Knoten an Stellen $r \neq 0$ und für $\ell > 0$ einen weiteren Knoten bei $r = 0$.

Beispiele:

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2a_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_B}} \\ R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} a_B^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_B} \right) e^{-\frac{r}{2a_B}} \\ R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}} a_B^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}} \end{aligned} \quad (4.85)$$

Kapitel 5

Drehimpuls und Spin

5.1 Eigenwerte und -funktionen des Drehimpulsoperators

Der Drehimpuls ist klassisch definiert als das Vektorprodukt

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (5.1)$$

Entsprechend lautet der quantenmechanische Drehimpulsoperator

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}, \quad (5.2)$$

also z.B. in Ortsraumdarstellung

$$\hat{L} = \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (5.3)$$

Für die Komponenten gilt dann

$$\hat{L}_k = \sum_{i,j} \varepsilon_{ijk} \hat{r}_i \hat{p}_j \quad \Rightarrow \quad \hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \quad \hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z, \quad \hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x. \quad (5.4)$$

Besitzen \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z gemeinsame Eigenfunktionen?

Betrachten wir z.B. $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$. Der Kommutator ist distributiv,

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C], \quad [A + B, C] = [A, C] + [B, C], \quad (5.5)$$

(s. Übung). Außerdem wissen wir:

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{r}_i, \hat{r}_j] = 0, \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0. \quad (5.6)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z] \\
&= [\hat{y}\hat{p}_z, \hat{z}\hat{p}_x] - \underbrace{[\hat{y}\hat{p}_z, \hat{x}\hat{p}_z]}_{=0} - \underbrace{[\hat{z}\hat{p}_y, \hat{z}\hat{p}_x]}_{=0} + [\hat{z}\hat{p}_y, \hat{x}\hat{p}_z] \\
&\quad \text{(da alle Operatoren im Kommutator mit einander vertauschen)} \\
&= \hat{y}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_x - \hat{z}\hat{p}_x\hat{y}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_y\hat{x}\hat{p}_z - \hat{x}\hat{p}_z\hat{z}\hat{p}_y \\
&= \hat{y}\hat{p}_x \underbrace{[\hat{p}_z, \hat{z}]}_{=-i\hbar} + \hat{x}\hat{p}_y \underbrace{[\hat{z}, \hat{p}_z]}_{=i\hbar} \\
&= i\hbar(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \\
&= i\hbar\hat{L}_z.
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Die anderen Kommutatoren ergeben sich daraus durch zyklische Vertauschung der Indizes (x, y, z) . Insgesamt findet man also

$$\boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y.} \tag{5.8}$$

Wie wir in Abschnitt 2.8 gezeigt haben, bedeutet das, dass die verschiedenen Komponenten des Drehimpulsoperators keine gemeinsamen Eigenfunktionen besitzen und damit nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können. Dagegen kann man für den Operator $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ zeigen, dass

$$\boxed{[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0} \tag{5.9}$$

gilt (Übung). Es gibt also gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und *einer* Komponente \hat{L}_k , d.h. der quadrierte Betrag des Drehimpulses und der Wert einer seiner Komponenten können gleichzeitig scharf gemessen werden.

Üblicher Weise konstruiert man gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Ähnlich wie beim harmonischen Oszillator wollen wir dies wieder mit Hilfe von Leiteroperatoren durchführen. Dazu definieren wir

$$\hat{L}_\pm := \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y. \tag{5.10}$$

Es gilt dann

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{L}_x]}_{i\hbar\hat{L}_y} \pm i \underbrace{[\hat{L}_z, \hat{L}_y]}_{-i\hbar\hat{L}_x} = \pm\hbar\hat{L}_\pm \tag{5.11}$$

und

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = [\hat{L}^2, \hat{L}_x] \pm i[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0. \tag{5.12}$$

Sei nun $|\lambda, m\rangle$ ein gemeinsamer Eigenzustand von \hat{L}^2 und \hat{L}_z mit²²

$$\hat{L}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2|\lambda, m\rangle, \quad (5.14)$$

$$\hat{L}_z|\lambda, m\rangle = m\hbar|\lambda, m\rangle. \quad (5.15)$$

Dann folgt

$$\hat{L}^2(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle) = \hat{L}_\pm\hat{L}^2|\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle) \quad (5.16)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{L}_z(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle) &= \hat{L}_\pm\hat{L}_z|\lambda, m\rangle + [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm]|\lambda, m\rangle \\ &= m\hbar\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle \pm \hbar\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle \\ &= (m \pm 1)\hbar(\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Sofern $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle \neq 0$ gilt, ist $\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle$ also ebenfalls ein Eigenzustand von \hat{L}^2 mit Eigenwert $\lambda\hbar^2$ sowie von \hat{L}_z , jedoch mit Eigenwert $(m \pm 1)\hbar$. \hat{L}_\pm sind demnach Auf- bzw. Absteigeoperatoren bzgl. m .

Wir nehmen jetzt an, dass die Zustände $|\lambda, m\rangle$ normiert sind, $\langle\lambda, m|\lambda, m\rangle = 1$ und schreiben

$$\hat{L}_\pm|\lambda, m\rangle = \alpha_{m\pm 1}|\lambda, m \pm 1\rangle, \quad \alpha_{m\pm 1} \in \mathbb{C}. \quad (5.18)$$

Da alle Komponenten des Drehimpulses einzeln betrachtet Observable sind, sind \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z hermitesche Operatoren,

$$\hat{L}_x^\dagger = \hat{L}_x, \quad \hat{L}_y^\dagger = \hat{L}_y, \quad \hat{L}_z^\dagger = \hat{L}_z. \quad (5.19)$$

Daraus folgt

$$\hat{L}_\pm^\dagger = (\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y)^\dagger = \hat{L}_x \mp i\hat{L}_y = \hat{L}_\mp. \quad (5.20)$$

Außerdem gilt

$$\hat{L}_-\hat{L}_+ = (\hat{L}_x - i\hat{L}_y)(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i\underbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_y]}_{i\hbar\hat{L}_z} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - \hbar\hat{L}_z \quad (5.21)$$

²²Für die Dimension des Drehimpulses gilt:

$$[\vec{L}] = [\text{Länge} \cdot \text{Impuls}] = [\text{Zeit} \cdot \text{Energie}] = [\text{Wirkung}] = [\hbar]. \quad (5.13)$$

und damit

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z. \quad (5.22)$$

Daraus folgt wiederum

$$\begin{aligned} \lambda \hbar^2 &= \langle \lambda, m | \hat{L}^2 | \lambda, m \rangle \\ &= \langle \lambda, m | \underbrace{\hat{L}_- \hat{L}_+}_{\hat{L}_+^\dagger \hat{L}_+} | \lambda, m \rangle + \langle \lambda, m | \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z | \lambda, m \rangle \\ &= |\alpha_{m+1}|^2 + m(m+1)\hbar^2. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Analog erhält man

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z \quad (5.24)$$

und

$$\lambda \hbar^2 = |\alpha_{m-1}|^2 + m(m-1)\hbar^2. \quad (5.25)$$

Es gilt also

$$\lambda \hbar^2 - m(m \pm 1)\hbar^2 = |\alpha_{m \pm 1}|^2. \quad (5.26)$$

Da die rechte Seite größer oder gleich null ist, bedeutet das, dass $|m|$ zu vorgegebenem λ nicht beliebig groß werden darf! Ähnlich wie beim harmonischen Oszillator ist das nur möglich, wenn die Konstruktion von Zuständen mit immer größeren oder kleineren m mittels der Leiteroperatoren bei bestimmten Werten abbricht:

Zu vorgegebenem λ gibt es ein maximales m , $m_{max}(\lambda) =: \ell$, und ein minimales m , $m_{min}(\lambda) =: \bar{\ell}$, mit

$$\hat{L}_+ |\lambda, \ell\rangle = 0 = \hat{L}_- |\lambda, \bar{\ell}\rangle. \quad (5.27)$$

Daraus folgt

$$\lambda \hbar^2 |\lambda, \ell\rangle = \hat{L}^2 |\lambda, \ell\rangle = (\hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z) |\lambda, \ell\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\lambda, \ell\rangle, \quad (5.28)$$

$$\lambda \hbar^2 |\lambda, \bar{\ell}\rangle = \hat{L}^2 |\lambda, \bar{\ell}\rangle = (\hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) |\lambda, \bar{\ell}\rangle = \bar{\ell}(\bar{\ell}-1)\hbar^2 |\lambda, \bar{\ell}\rangle, \quad (5.29)$$

d.h. es muss gelten

$$\lambda = \ell(\ell+1) = \bar{\ell}(\bar{\ell}-1). \quad (5.30)$$

Für den Zusammenhang zwischen ℓ und $\bar{\ell}$ ergibt sich daraus

$$\left(\ell + \frac{1}{2}\right)^2 = \left(\bar{\ell} - \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5.31)$$

und damit

$$\bar{\ell} = \ell + 1 \quad \text{oder} \quad \bar{\ell} = -\ell. \quad (5.32)$$

Die erste dieser beiden Lösungen widerspricht jedoch unserer ursprünglichen Definition, wonach $\bar{\ell}$ das minimale und ℓ das maximale m zu gegebenem λ ist. Die zweite Lösung ist dagegen erlaubt, sofern $\ell \geq 0$ gilt.

Da \hat{L}_\pm den Wert von m jeweils um 1 erhöht bzw. erniedrigt, muss die Differenz $\ell - \bar{\ell}$ ganzzahlig sein, damit die Rekursion an beiden Enden abbrechen kann. Mit der obigen Lösung muss also gelten

$$\ell - \bar{\ell} = 2\ell \text{ ist ganzzahlig} \quad \Rightarrow \quad \ell \text{ ist halbzahlig: } \ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (5.33)$$

Üblicher Weise ändert man nun die Notation und charakterisiert die Eigenzustände von \hat{L}^2 durch ℓ , statt durch $\lambda = \ell(\ell + 1)$, also

$$|\lambda, m\rangle_{\text{alt}} \equiv |\ell, m\rangle_{\text{neu}}. \quad (5.34)$$

Für die Eigenzustände und Eigenwerte gilt dann

$$\begin{aligned} \hat{L}^2|\ell, m\rangle &= \ell(\ell + 1)\hbar^2|\ell, m\rangle \\ \hat{L}_z|\ell, m\rangle &= m\hbar|\ell, m\rangle \\ \text{mit } \ell &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \text{und } m &= -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell \end{aligned} \quad (5.35)$$

Bemerkungen:

- Für $\ell > 0$ ist die „Länge“ von \vec{L} größer als die maximale z -Komponente:

$$\sqrt{\ell(\ell + 1)\hbar^2} > \ell\hbar \quad \text{für } \ell > 0. \quad (5.36)$$

Das hängt wieder mit der Unschärferelation zusammen: Wenn die volle Länge des Vektors bereits durch die z -Komponente ausgeschöpft würde, müssten die beiden anderen Komponenten exakt verschwinden. Aber deren Werte können wir ja nicht genau wissen, wenn wir L_z gemessen haben. Also muss L_z kleiner sein als die Länge von \vec{L} .²³

²³Eine Ausnahme ist lediglich der triviale Fall $\ell = 0$, für den die Erwartungswerte aller drei Drehimpulskomponenten verschwinden. Das ist im Einklang mit der verallgemeinerten Unschärferelation, Gl. (2.164): Wenn $\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \hat{L}_y \rangle = \langle \hat{L}_z \rangle = 0$ gilt, dann gilt auch $\langle [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \rangle = \langle [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \rangle = \langle [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \rangle = 0$. Also können alle drei Komponenten gleichzeitig mit Sicherheit verschwinden.

- Bislang haben wir die Eigenzustände noch nicht explizit konstruiert. Die Beschränkung auf halbzahlige ℓ ergab sich aus der Abbruchbedingung und bedeutet, dass keine anderen Werte von ℓ möglich sind. Es bedeutet jedoch nicht, dass alle diese Werte tatsächlich als Lösungen des Eigenwertproblems auftreten.

Wie wir gleich sehen werden, lässt $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ nur ganzzahlige ℓ zu. Es gibt jedoch verallgemeinerte Drehimpulse mit den gleichen Kommutatorrelationen („Spin“, s. Abschnitt 5.2), bei denen halbzahlige ℓ auftreten.

Um die Eigenfunktionen explizit im Ortsraum zu konstruieren, drücken wir \hat{L}^2 und \hat{L}_z in Kugelkoordinaten aus. Mit

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (5.37)$$

findet man

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \quad (5.38)$$

und damit

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (5.39)$$

Ebenso kann man zeigen, dass

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (5.40)$$

gilt. Vergleicht man das mit der Winkelgleichung (4.14) aus dem Separationsansatz von Abschnitt 4.1,

$$\left[\dots \right] Y = -\lambda Y \equiv -\ell(\ell + 1)Y, \quad (5.41)$$

erkennt man, dass die Eigenfunktionen von \hat{L}^2 gerade die Kugelflächenfunktionen sind:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (5.42)$$

Mit

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \sim P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (5.43)$$

und Gl. (5.39) folgt außerdem

$$\hat{L}_z Y_{\ell m} = m\hbar Y_{\ell m}. \quad (5.44)$$

Die $Y_{\ell m}$ sind also tatsächlich die gesuchten gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Wie wir in Abschnitt 4.1 diskutiert haben, lässt der Separationsansatz nur ganzzahlige m und damit ganzzahlige ℓ zu.

Weitere Bemerkungen:

- Wir verstehen jetzt, dass die ℓ -Quantenzahl im Zentralpotenzial-Problem tatsächlich mit dem Drehimpuls zusammenhängt. Insbesondere hat der Zentrifugalterm beim effektiven Potenzial die analoge Bedeutung zu der in der klassischen Mechanik:

$$V_Z(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} = \frac{\langle \ell, m | \hat{L}^2 | \ell, m \rangle}{2\mu r^2}, \quad (5.45)$$

wobei wir die Masse hier mit μ bezeichnet haben, um Verwechslungen mit der m -Quantenzahl zu vermeiden.

- Die Lösungen $\phi_{nlm} = R_{nl} Y_{\ell m}$ beim Zentralpotenzial-Problem sind offensichtlich gemeinsame Eigenfunktionen von \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z :

$$\hat{H}\phi_{nlm} = E\phi_{nlm}, \quad \hat{L}^2\phi_{nlm} = \ell(\ell + 1)\hbar^2\phi_{nlm}, \quad \hat{L}_z\phi_{nlm} = m\hbar\phi_{nlm}. \quad (5.46)$$

Aus der Existenz solcher gemeinsamer Eigenfunktionen schließen wir, dass \hat{L}^2 und \hat{L}_z für Zentralpotenziale auch mit \hat{H} kommutiert:

$$[\hat{L}^2, \hat{H}] = [\hat{L}_z, \hat{H}] = 0. \quad (5.47)$$

Das kann man natürlich auch explizit zeigen.

5.2 Spin

Neben dem *Bahndrehimpuls* \vec{L} besitzen Elementarteilchen auch einen *intrinsic Drehimpuls*, den so genannten *Spin*. Naiv kann man sich darunter die Eigenrotation um eine Achse vorstellen. Dies ist jedoch irreführend, da insbesondere auch punktförmige Teilchen wie Elektronen, Quarks oder Photonen einen Spin besitzen. Viel mehr ist der Spin – ähnlich wie die Masse oder die Ladung – eine charakteristische innere Eigenschaft eines jeden Elementarteilchens, dessen genaue Natur sich erst im Rahmen einer relativistischen Behandlung erschließt.

Allgemein wird der Spin durch einen Operator \hat{S} beschrieben, der die gleichen Kommutatoreigenschaften besitzt wie \hat{L} :

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y \quad (5.48)$$

sowie

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_k] = 0, \quad k \in \{x, y, z\}. \quad (5.49)$$

Folglich gibt es Eigenzustände $|s, m_s\rangle$ mit

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |s, m_s\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |s, m_s\rangle &= m_s \hbar |s, m_s\rangle \\ \text{mit } s &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \text{und } m_s &= -s, -s+1, \dots, s-1, s \end{aligned} \quad (5.50)$$

Anders als \hat{L} ist \hat{S} ein abstrakter Operator, der nicht mit der Wellenfunktion im Ortsraum zusammenhängt.²⁴ Beim Spin sind daher auch halbzahlige Werte möglich.

Beispiele:

Teilchen	Spin s
Elektron, Quark	$\frac{1}{2}$
Photon, Gluon	1
Higgs-Boson	0
Proton, Neutron	$\frac{1}{2}$
Pion	0
Δ -Resonanz	$\frac{3}{2}$
ρ -Meson	1
Atomkerne	$0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$

Dabei sind die in den ersten drei Zeilen aufgelisteten Teilchen nach heutigem Kenntnisstand elementar, d.h. punktförmig, während die anderen Beispiele zusammengesetzte Teilchen sind.

²⁴In der relativistischen Beschreibung gibt es einen solchen Zusammenhang, aber im nicht-relativistischen Limes separieren Orts- und „Spin-Raum“ vollständig.

Im Folgenden wollen wir uns etwas ausführlicher mit dem Fall $s = \frac{1}{2}$ beschäftigen. Dies ist einer der wichtigsten Fälle, da Elektronen, Protonen und Neutronen Spin $\frac{1}{2}$. Gleichzeitig ist es der einfachste nicht-triviale Fall.

Für $s = \frac{1}{2}$ kann m_s nur zwei verschiedene Werte annehmen, $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$. Die entsprechenden Eigenzustände lauten:

$$|s, m_s\rangle = \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\uparrow\rangle \quad \text{„Spin-up“}, \quad (5.51)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv |\downarrow\rangle \quad \text{„Spin-down“}. \quad (5.52)$$

Da die Eigenzustände den Hilbert-Raum aufspannen, ist der Spin- $\frac{1}{2}$ -Hilbert-Raum also zweidimensional. Daher bietet es sich an, die Zustände durch zweikomponentige Vektoren darzustellen. Insbesondere schreiben wir für die beiden Basiszustände:

$$|\uparrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.53)$$

Entsprechend können die Spin-Operatoren durch 2×2 -Matrizen dargestellt werden. Um diese zu konstruieren, wenden wir die Operatoren auf die beiden Basis-Zustände an. Beginnen wir mit \hat{S}_z . Es gilt:

$$\hat{S}_z |\uparrow\rangle \equiv \hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \frac{1}{2} \hbar |\uparrow\rangle, \quad (5.54)$$

$$\hat{S}_z |\downarrow\rangle \equiv \hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} -\frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv -\frac{1}{2} \hbar |\downarrow\rangle. \quad (5.55)$$

Daraus liest man ab:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.56)$$

Als nächstes wenden wir den Aufsteigeoperator an:

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \vec{0}, \quad (5.57)$$

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha \in \mathbb{C}, \quad (5.58)$$

Das ergibt

$$\hat{S}_+ = \alpha \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.59)$$

Daraus folgt für den Absteigeoperator

$$\hat{S}_- = \hat{S}_+^\dagger = \alpha^* \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.60)$$

Mit $\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ ergibt sich dann für die beiden fehlenden Komponenten

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.61)$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\alpha \\ i\alpha^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.62)$$

Um α zu bestimmen, berechnen wir als nächstes

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{1}{4}(|\alpha|^2 + |\alpha|^2 + \hbar^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.63)$$

Angewendet auf unsere Basiszustände ergibt sich also

$$\hat{S}^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{4}(2|\alpha|^2 + \hbar^2) \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle \stackrel{!}{=} s(s+1)\hbar^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 \left| \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (5.64)$$

Das lässt sich erreichen, wenn wir $\alpha = \hbar$ wählen. Wir finden dann

$$\boxed{\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad (5.65)$$

und für die einzelnen Komponenten

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.66)$$

Dies schreibt man oft in der Form

$$\boxed{\hat{S}_k = \frac{1}{2}\hbar \sigma_k \quad \text{mit} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.} \quad (5.67)$$

Die Matrizen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ bezeichnet man als *Pauli-Matrizen* (oder *Pauli'sche Spin-Matrizen*).

Ein allgemeiner Zustand im Spin- $\frac{1}{2}$ -Hilbert-Raum kann als Linearkombination der Basis-Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ geschrieben werden:

$$|\chi\rangle = c_\uparrow |\uparrow\rangle + c_\downarrow |\downarrow\rangle \equiv \begin{pmatrix} c_\uparrow \\ c_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (5.68)$$

Der Spin z.B. eines Elektrons ist mit einem magnetischen Moment verbunden und kann darüber grundsätzlich gemessen werden (genauer gesagt: seine Projektion entlang einer beliebig vorgegebenen Richtung). Wenn wir bei einem Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen die z -Komponente des Spins (= Projektion des Spins auf die z -Achse) messen, befindet sich das Teilchen nach der Messung in einem Eigenzustand von \hat{S}_z , also in einem unserer Basis-Zustände. Natürlich kann man aber auch die Projektion des Spins bzgl. einer beliebigen anderen Richtung messen. Wenn wir z.B. die Spin-Komponente in x -Richtung messen, befindet sich das Teilchen nach der Messung in einem Eigenzustand von \hat{S}_x . Diagonalisieren der in Gl. (5.66) gegebenen Matrix liefert (Übung):

$$\hat{S}_x|+\rangle = \frac{1}{2}\hbar|+\rangle, \quad \hat{S}_x|-\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|-\rangle \quad (5.69)$$

mit den Eigenzuständen

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (5.70)$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (5.71)$$

Die möglichen Eigenwerte sind also auch für die x -Komponente des Spins $\pm\frac{1}{2}\hbar$, die entsprechenden Eigenzustände jedoch Linearkombinationen der beiden \hat{S}_z -Eigenzustände. Letzteres steht natürlich im Einklang mit unseren Erwartungen, da \hat{S}_x und \hat{S}_z nicht vertauschen und daher keine gemeinsamen Eigenzustände haben können.

Beispiel:

Wir messen den Spin eines Elektrons entlang der x -Achse und finden den Wert $+\frac{1}{2}\hbar$. Anschließend messen wir entlang der z -Achse. Welchen Wert finden wir jetzt?

Antwort:

Nach der Messung entlang der x -Achse befindet sich das Elektron im Zustand $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer anschließenden Messung entlang der z -Achse den Wert $+\frac{1}{2}\hbar$ zu finden, entspricht dem statistischen Gewicht (vgl. Abschnitt 2.6)

$$|c_{\uparrow}|^2 = |\langle\uparrow|+\rangle|^2 = \frac{1}{2}, \quad (5.72)$$

die Wahrscheinlichkeit, den Wert $-\frac{1}{2}\hbar$ zu finden,

$$|c_{\downarrow}|^2 = |\langle\downarrow|+\rangle|^2 = \frac{1}{2}. \quad (5.73)$$

Wir messen also mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Werte $+\frac{1}{2}\hbar$ und $-\frac{1}{2}\hbar$.

Angenommen, wir messen $+\frac{1}{2}\hbar$. Wenn wir nun nochmals entlang der x -Achse messen, mit welcher Wahrscheinlichkeit finden wir erneut $+\frac{1}{2}\hbar$?

Antwort:

Das Elektron befindet sich nun im Zustand

$$|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) \quad (5.74)$$

Die Wahrscheinlichkeit, entlang der x -Achse den Wert $+\frac{1}{2}\hbar$ beträgt also $|\langle +|\uparrow\rangle|^2 = \frac{1}{2}$, d.h. durch die Messung in z -Richtung haben wir die Eigenschaft des Elektrons zerstört, einen eindeutig definierten x -Wert des Spins zu haben.

Neben dem Spin sind mit dem Elektron natürlich weiterhin die früher besprochenen Observablen, wie Ort oder Impuls, verbunden. Diese sind vom Spin (in der nicht-relativistischen Theorie) völlig unabhängig. Das Elektron wird daher durch eine Produktwellenfunktion

$$\Psi_{\text{gesamt}}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) \chi(t) \quad (5.75)$$

beschrieben, wobei $\psi(\vec{r}, t)$ die Ortsraum-Wellenfunktion ist (wie bisher) und

$$\chi(t) = c_{\uparrow}(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_{\downarrow}(t) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.76)$$

den Spin-Anteil beschreibt.

Ein reiner Zustand des Wasserstoff-Atoms wird also durch die Quantenzahlen n , ℓ , m und m_s charakterisiert (+ Kernspin und Schwerpunktsbewegung). Insbesondere gilt

$$[\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{S}_z] = [\hat{L}^2, \hat{S}^2] = [\hat{L}^2, \hat{S}_z] = [\hat{L}_z, \hat{S}^2] = [\hat{L}_z, \hat{S}_z] = 0 \quad (5.77)$$

(und weiterhin $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$).

Solange \hat{H} (wie bisher) keine Spin-Operatoren enthält, sind die verschiedenen Spin-Zustände entartet, d.h. die Energie hängt nicht von m_s ab. Diese Entartung kann z.B. durch Anlegen eines externen Magnetfeldes aufgehoben werden, das einen Potenzialterm der Form

$$V \sim \vec{B} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2}\hbar(B_x\sigma_x + B_y\sigma_y + B_z\sigma_z) \quad (5.78)$$

hervorrufft.

Ebenso kann z.B. das durch die Bahnbewegung des Elektrons hervorgerufene magnetische Moment an den Spin des Elektrons koppeln. Diese *Spin-Bahn-Kopplung* bewirkt einen kleinen Korrekturterm

$$V_{LS} \sim \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (5.79)$$

zum Coulomb-Potenzial, der die bisherige Entartung der Energie-Niveaus im Wasserstoffatom teilweise aufhebt (*Feinstruktur*).

5.3 Addition von Drehimpulsen am Beispiel des Spins

s. Transparente

Teil II
Statistische Physik

Kapitel 6

Identische Teilchen in der Quantenmechanik

Bisher haben wir uns weitgehend auf die quantenmechanische Beschreibung eines einzelnen Teilchens beschränkt. Dabei haben wir gesehen, dass z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens an einem bestimmten Ort mit dem Betragsquadrat der Wellenfunktion zusammenhängt. Dieses Konzept lässt sich auch auf zwei und mehr Teilchen verallgemeinern.

6.1 Zweiteilchen-Systeme

Zwei Teilchen ohne Spin werden beispielsweise durch die Ortsraum-Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (6.1)$$

beschrieben, wobei \vec{r}_i den Ort des i -ten Teilchens kennzeichnet. Das Betragsquadrat

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 \quad (6.2)$$

gibt dann die Wahrscheinlichkeitsdichte an, zur Zeit t das Teilchen 1 am Ort \vec{r}_1 und das Teilchen 2 am Ort \vec{r}_2 zu finden. Da die Wahrscheinlichkeit, jedes der beiden Teilchen irgendwo im Raum zu finden, gleich 1 ist, ergibt sich daraus die Normierung

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = 1. \quad (6.3)$$

Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion wird wieder durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (6.4)$$

beschrieben, wobei der Hamilton-Operator jetzt die Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (6.5)$$

besitzt. Dabei ist Δ_i der Laplace-Operator bezüglich der Koordinate \vec{r}_i , d.h. die beiden ersten Terme auf der rechten Seite entsprechen der kinetischen Energie des ersten bzw. zweiten Teilchens. Der Potenzialterm hängt in der Regel von beiden Koordinaten ab und beschreibt im Allgemeinen sowohl Wechselwirkungen der beiden Teilchen mit externen Feldern als auch mit einander. Falls das Potenzial zeitunabhängig ist, existieren analog zum Einteilchen-Fall stationäre Lösungen

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad (6.6)$$

wobei $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (6.7)$$

ist.

6.1.1 Identische Teilchen

Betrachten wir nun zwei *identische Teilchen*, z.B. zwei Elektronen in einem Kasten. Es gilt dann

$$m_1 = m_2 \quad \text{und} \quad V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1). \quad (6.8)$$

Wenn wir das System zu einem Zeitpunkt $t = 0$ präparieren und dann den Aufenthaltsort der beiden Teilchen zu einem späteren Zeitpunkt messen, können wir in der Quantenmechanik *grundsätzlich* nicht wissen, welches von den beiden Teilchen Teilchen 1 und welches Teilchen 2 ist: Die Teilchen sind prinzipiell *ununterscheidbar*. Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 am Ort \vec{r}_1 zu finden und Teilchen 2 am Ort \vec{r}_2 zu finden, ist daher gleich der Wahrscheinlichkeit, Teilchen 2 am Ort \vec{r}_1 zu finden und Teilchen 1 am Ort \vec{r}_2 zu finden. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte muss also gelten

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)|^2. \quad (6.9)$$

Im Rahmen der Quantenfeldtheorie kann man zeigen, dass es dafür zwei Möglichkeiten gibt, die vom Spin der Teilchen abhängen:

- Für Teilchen mit ganzzahligem Spin, $s = 0, 1, 2, \dots$ gilt

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = +\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t) \quad (6.10)$$

Solche Teilchen nennt man *Bosonen*.

- Für Teilchen mit halbzahligem Spin, $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ gilt

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t) \quad (6.11)$$

Solche Teilchen nennt man *Fermionen*.

Da wir in der obigen Diskussion von Teilchen ohne Spin ausgegangen sind, hatten wir es streng genommen bislang nur mit Bosonen zu tun. Das Gesagte bleibt jedoch auch für Teilchen mit Spin, insbesondere also auch für Fermionen gültig, wenn sich beide Teilchen im gleichen Spin-Zustand befinden (z.B. zwei Elektronen mit Spin $|\uparrow\rangle$).

Beispiel:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2), \quad (6.12)$$

d.h. zwei Teilchen mit Masse m in einem externen Potenzial U ohne Wechselwirkung mit einander. Der Hamilton-Operator zerfällt dann in zwei Anteile, die jeweils nur von den Koordinaten eines der beiden Teilchen abhängt:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{mit} \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i). \quad (6.13)$$

Das Problem kann daher wieder durch einen Separationsansatz vereinfacht werden. Die Lösungen der Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (6.14)$$

ergeben sich dann als Produktwellenfunktionen

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \quad (6.15)$$

aus den Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r})\right) \phi_a(\vec{r}) = E_a \phi_a(\vec{r}). \quad (6.16)$$

Für die Gesamtenergie gilt dann

$$E = E_a + E_b, \quad (6.17)$$

wie man durch Einsetzen leicht nachrechnen kann. Die Indizes a und b kennzeichnen dabei die verschiedenen Einteilchenzustände, also die verschiedenen Lösungen von Gl. (6.16).

Obwohl die Produktwellenfunktionen $\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)$ also die Schrödinger-Gleichung lösen, sind sie nur für unterscheidbare Teilchen korrekte Lösungen des Problems, beispielsweise für ein Proton und ein Neutron im Potenzial U . Für ununterscheidbare Teilchen ist sie dagegen nicht akzeptabel, da sie die Bedingungen (6.10) bzw. (6.11) nicht erfüllen. Dies lässt sich jedoch leicht korrigieren. Für ununterscheidbare Bosonen *symmetrisiert* man dazu die Produktwellenfunktionen auf folgende Weise:

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) \right) \quad (6.18)$$

Analog muss man die Wellenfunktionen für ununterscheidbare Fermionen *antisymmetrisieren*:

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) \right) \quad (6.19)$$

Eine wichtige Konsequenz davon ist das *Pauli-Prinzip*, das besagt, dass zwei Fermionen nicht im gleichen Zustand sein können, da

$$\phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2) = 0. \quad (6.20)$$

Beispielsweise können zwei Elektronen im Coulomb-Potenzial eines Kerns nicht das gleiche Orbital (n, ℓ, m) besetzen, wenn sie den gleichen Spin m_s haben.

Eine weitere interessante Konsequenz der Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung sind die so genannten *Austauschkräfte*. Dazu berechnen wir den Erwartungswert des quadratischen Abstands zweier unterscheidbarer Teilchen und vergleichen das Ergebnis mit dem für ununterscheidbare Bosonen und Fermionen. Der Einfachheit halber betrachten wir das Problem in einer Dimension. Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle &= \langle \phi | (x_1 - x_2)^2 | \phi \rangle \\ &= \int dx_1 \int dx_2 \phi^*(x_1, x_2) (x_1 - x_2)^2 \phi(x_1, x_2). \end{aligned} \quad (6.21)$$

a) unterscheidbare Teilchen:

$$\phi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \quad (6.22)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
& \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{untersch.}} \\
&= \int dx_1 \int dx_2 \phi_a^*(x_1) \phi_b^*(x_2) (x_1^2 + x_2^2 - 2x_1 x_2) \phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \\
&= \underbrace{\int dx_1 \phi_a^*(x_1) x_1^2 \phi_a(x_1)}_{=\langle a|\hat{x}^2|a\rangle =: \langle x^2 \rangle_a} \underbrace{\int dx_2 \phi_b^*(x_2) \phi_b(x_2)}_{=1} \\
&\quad + \underbrace{\int dx_1 \phi_a^*(x_1) \phi_a(x_1)}_{=1} \underbrace{\int dx_2 \phi_b^*(x_2) x_2^2 \phi_b(x_2)}_{=\langle x^2 \rangle_b} \\
&\quad - 2 \underbrace{\int dx_1 \phi_a^*(x_1) x_1 \phi_a(x_1)}_{=\langle x \rangle_a} \underbrace{\int dx_2 \phi_b^*(x_2) x_2 \phi_b(x_2)}_{=\langle x \rangle_b} \\
&= \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b. \tag{6.23}
\end{aligned}$$

b) ununterscheidbare Bosonen / Fermionen:

$$\phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_a(x_1) \phi_b(x_2) \pm \phi_b(x_1) \phi_a(x_2) \right) \tag{6.24}$$

Eine analoge Rechnung liefert dann (Übung)

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\substack{B \\ F}} = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{untersch.}} \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2 \tag{6.25}$$

mit

$$\langle x \rangle_{ab} = \int dx \phi_a^*(x) x \phi_b(x) \equiv \langle a|\hat{x}|b \rangle. \tag{6.26}$$

Das bedeutet: Bosonen rücken durch die Symmetrisierung näher zusammen ($\hat{=}$ „Anziehung“), Fermionen rücken durch die Antisymmetrisierung voneinander ab ($\hat{=}$ „Abstoßung“). Letzteres hängt wieder mit dem Pauli-Prinzip zusammen: Zwei Fermionen mit gleichem Spin dürfen sich nicht am gleichen Ort aufhalten. Wichtig ist, dass wir im obigen Beispiel keinerlei Annahmen über die Wechselwirkung gemacht haben. Insbesondere ergeben sich die „Anziehung“ der Bosonen und die „Abstoßung“ der Fermionen auch ganz ohne Wechselwirkung. Diese „Austauschkraft“ sind also keine wirklichen Kräfte.

6.1.2 Berücksichtigung des Spins

Bislang haben wir den Spin-Freiheitsgrad vernachlässigt. Wenn wir ihn mit berücksichtigen, muss die Gesamtwellenfunktion bei gleichzeitiger Vertauschung der Teilchenorte und Spins für Bosonen symmetrisch und für Fermionen antisymmetrisch sein.

Beispiel: zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Fermionen

$$\Psi_{gesamt}(\vec{r}_1; \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2, t)\chi(t) \quad (6.27)$$

- $s = 0$ -Singulett:

$$|s = 0, m_s = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) \quad (6.28)$$

Die Spin-Wellenfunktion ist antisymmetrisch. Die Ortswellenfunktion $\psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2, t)$ muss daher symmetrisch sein.

- $s = 1$ -Triplet:

$$\begin{aligned} |s = 1, m_s = +1\rangle &= |\uparrow, \uparrow\rangle \\ |s = 1, m_s = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \\ |s = 1, m_s = -1\rangle &= |\downarrow, \downarrow\rangle \end{aligned} \quad (6.29)$$

Die Spin-Wellenfunktion ist symmetrisch. Die Ortswellenfunktion muss daher antisymmetrisch sein.

Dies hat konkrete Auswirkungen, z.B. in der Chemie. Im H_2 -Molekül beispielsweise befinden sich die beiden Elektronen im $s = 0$ -Singulett-Zustand. Die Ortswellenfunktion ist daher symmetrisch, also so, wie wir es vor der Berücksichtigung des Spins für Bosonen besprochen haben. Die „Austauschkraft“ bewirkt dann, dass die Elektronen näher zusammenrücken und über die Coulomb-Wechselwirkung die Protonen hinter sich herziehen. Dies ist die Ursache der *kovalenten Bindung* der beiden Atome zum Molekül. Im $s = 1$ -Triplet-Zustand ist die Ortswellenfunktion dagegen antisymmetrisch, was zu einer „Abstoßung“ der Elektronen führt, so dass es in diesem Fall zu keiner Bindung der Atome kommt.

6.2 Mehrteilchen-Systeme

Analog zu den Zweiteilchen-Systemen müssen die Wellenfunktionen von n identischen Bosonen total symmetrisch und von n identischen Fermionen total antisymmetrisch bzgl. gleichzeitiger Vertauschung der Orte und Spins jeweils zweier Teilchen sein.

Beispiel: Ortswellenfunktion für drei identische Bosonen / Fermionen mit gleichem m_s (\Rightarrow symmetrische Spin-Wellenfunktion)

$$\begin{aligned} \phi_{\substack{B \\ F}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \\ \mathcal{N} \{ & \phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\phi_c(\vec{r}_3) + \phi_b(\vec{r}_1)\phi_c(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_3) + \phi_c(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_3) \\ & \pm \phi_c(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_3) \pm \phi_a(\vec{r}_1)\phi_c(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_3) \pm \phi_b(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_2)\phi_c(\vec{r}_3) \}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Kapitel 7

Statistische Quantenmechanik

7.1 Grundlagen am Beispiel des harmonischen Oszillators

Drei Teilchen A , B und C , die nicht mit einander wechselwirken, befinden sich in einem eindimensionalen harmonischen Oszillator mit Oszillatorkonstante ω . Wie wir in Abschnitt 3.2 gesehen haben, hat jedes einzelne Teilchen im Oszillatorpotenzial die Energie $E_i = \hbar\omega(n_i + \frac{1}{2})$. Die Gesamtenergie der drei Teilchen beträgt also

$$E = E_A + E_B + E_C = \hbar\omega\left(n_A + n_B + n_C + \frac{3}{2}\right), \quad n_i \in \mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, \dots\}. \quad (7.1)$$

Nehmen wir beispielsweise an, die Gesamtenergie sei $E = \hbar\omega(3 + \frac{3}{2}) = \frac{9}{2}\hbar\omega$. Das bedeutet, dass $n_A + n_B + n_C = 3$ gelten muss. Wieviele und welche Zustände gibt es, die diese Bedingung erfüllen? Die Antwort auf diese Frage hängt wieder davon ab, ob die Teilchen unterscheidbar sind oder nicht und falls nicht, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

i) unterscheidbare Teilchen:

In diesem Fall gibt es folgende Möglichkeiten, die Bedingung $n_A + n_B + n_C = 3$ zu realisieren:

$$\begin{aligned} |n_A, n_B, n_C\rangle = & |3, 0, 0\rangle, |0, 3, 0\rangle, |0, 0, 3\rangle, \\ & |2, 1, 0\rangle, |0, 2, 1\rangle, |1, 0, 2\rangle, |0, 1, 2\rangle, |1, 2, 0\rangle, |2, 0, 1\rangle, \\ & |1, 1, 1\rangle \end{aligned} \quad (7.2)$$

Das sind 10 unterschiedliche Zustände mit Energie $\frac{9}{2}\hbar\omega$.

- ii) ununterscheidbare Bosonen
(ohne Spin oder alle mit gleichem m_s)

In diesem Fall müssen wir die Zustände aus i) symmetrisieren. Das führt häufig auf das gleiche Ergebnis, so dass sich weniger unterschiedliche Möglichkeiten ergeben:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|3, 0, 0\rangle + |0, 3, 0\rangle + |0, 0, 3\rangle), \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|2, 1, 0\rangle + |0, 2, 1\rangle + |1, 0, 2\rangle + |0, 1, 2\rangle + |1, 2, 0\rangle + |2, 0, 1\rangle), \\ |\psi_3\rangle &= |1, 1, 1\rangle. \end{aligned} \tag{7.3}$$

- ii) ununterscheidbare Fermionen
(mit gleichem m_s)

In diesem Fall müssen wir die Zustände aus i) antisymmetrisieren. Das führt nur dann auf ein nicht-verschwindendes Ergebnis, wenn sich alle drei Teilchen in einem anderen Zustand befinden, was wieder ein Ausdruck des Pauli-Prinzips ist. In unserem Beispiel hat das zur Folge, dass nur ein einziger Zustand übrig bleibt:

$$|\psi_F\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|2, 1, 0\rangle + |0, 2, 1\rangle + |1, 0, 2\rangle - |0, 1, 2\rangle - |1, 2, 0\rangle - |2, 0, 1\rangle). \tag{7.4}$$

Für ununterscheidbare Teilchen ist die bisherige Notation oft unpraktisch. Statt anzugeben, welches Teilchen sich in welchem Einteilchen-Zustand befindet und dies dann zu symmetrisieren oder antisymmetrisieren, genügt es anzugeben, welcher Einteilchen-Zustand wie oft besetzt ist. Man schreibt also

$$|\psi\rangle = |N_0, N_1, N_2, \dots\rangle, \tag{7.5}$$

wobei N_i die Zahl der Teilchen im Einteilchenzustand $|i\rangle$ angeibt. Diese Art, Vielteilchenzustände zu kennzeichnen, nennt man *Besetzungszahldarstellung*.

Bei Bosonen kann jeder Einteilchenzustand beliebig oft besetzt werden, d.h. $N_i \in \mathbb{N}_0$. Die drei Boson-Zustände aus unserem vorherigen Beispiel lauten dann in Besetzungszahldarstellung

$$|\psi_1\rangle = |2, 0, 0, 1, 0, 0, 0, \dots\rangle, \tag{7.6}$$

$$|\psi_2\rangle = |1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle, \tag{7.7}$$

$$|\psi_3\rangle = |0, 3, 0, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle. \tag{7.8}$$

Bei Fermionen kann jeder Einteilchenzustand höchstens einmal besetzt werden, d.h. $N_i \in \{0, 1\}$. Der Fermion-Zustand aus unserem vorherigen Beispiel lautet dann in Besetzungszahldarstellung

$$|\psi_F\rangle = |1, 1, 1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle. \quad (7.9)$$

Die Gesamtheit der möglichen Zustände eines physikalischen Systems unter bestimmten Nebenbedingungen (hier: drei Teilchen mit Gesamtenergie $E = \frac{9}{2}\hbar\omega$) nennt man *statistisches Ensemble*. In unserem Beispiel ist das statistische Ensemble also eine Menge von zehn Zuständen bei unterscheidbaren Teilchen, drei Zuständen bei ununterscheidbaren Bosonen und nur einem Zustand bei ununterscheidbaren Fermionen.

Die statistische Physik basiert nun auf der folgenden *Grundannahme*:

Alle Zustände eines statistischen Ensembles werden im Laufe der Zeit mit *gleicher Wahrscheinlichkeit* besetzt (*thermisches Gleichgewicht*).

Der „Motor“ dieser Gleichbesetzung sind Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die ausreichend stark sind, die Energie zwischen den Teilchen häufig umzuverteilen, aber schwach genug, dass sie die Zahl und Eigenschaften der möglichen Zustände nicht ändern.

Kehren wir zurück zu unserem Beispiel. Nehmen wir an, wir messen die Energie eines willkürlich herausgegriffenen Teilchens in dem System. Wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $P(n)$, dieses Teilchen im Einteilchenzustand $|n\rangle$ zu finden, d.h. die Energie $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ zu messen?

Auch hier müssen wir wieder die drei Fälle unterscheiden.

i) unterscheidbare Teilchen:

Beginnen wir mit der Wahrscheinlichkeit $P(0)$, dass sich das willkürlich herausgegriffene Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$ befindet. Das statistische Ensemble besteht aus zehn Zuständen, die laut Grundannahme der statistischen Physik alle gleich wahrscheinlich sind. In drei dieser zehn Zustände befinden sich zwei der drei Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$. Die Wahrscheinlichkeit, das System in einem dieser drei Zustände anzutreffen, beträgt also $\frac{3}{10}$ und die Wahrscheinlichkeit, dass das willkürlich herausgegriffene Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$ ist, beträgt in diesen Fällen $\frac{2}{3}$. Außerdem gibt es noch sechs Zustände bei denen sich genau ein Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$ befindet sowie

ein Zustand, in dem sich keines der drei Teilchen im Einteilchenzustand $|0\rangle$ befindet.

Insgesamt ergibt sich auf diese Weise

$$P(0) = \frac{3}{10} \cdot \frac{2}{3} + \frac{6}{10} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{10} \cdot 0 = \frac{2}{5} \quad (7.10)$$

und analog für die anderen Wahrscheinlichkeiten

$$P(1) = \frac{3}{10} \cdot 0 + \frac{6}{10} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{10} \cdot 1 = \frac{3}{10}, \quad (7.11)$$

$$P(2) = \frac{3}{10} \cdot 0 + \frac{6}{10} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{10} \cdot 0 = \frac{1}{5}, \quad (7.12)$$

$$P(3) = \frac{3}{10} \cdot \frac{1}{3} + \frac{6}{10} \cdot 0 + \frac{1}{10} \cdot 0 = \frac{1}{10} \quad (7.13)$$

und

$$P(n > 3) = 0. \quad (7.14)$$

Addiert man alles auf, erhält man

$$\sum_n P(n) = \frac{4 + 3 + 2 + 1}{10} = 1, \quad (7.15)$$

wie es sein muss, da sich das Teilchen ja in irgendeinem Zustand befinden muss.

Die beiden anderen Fälle kann man völlig analog behandeln:

ii) ununterscheidbare Bosonen:

$$P(0) = \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \cdot 0 = \frac{1}{3}, \quad (7.16)$$

$$P(1) = \frac{1}{3} \cdot 0 + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \cdot 1 = \frac{4}{9}, \quad (7.17)$$

$$P(2) = \frac{1}{3} \cdot 0 + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \cdot 0 = \frac{1}{9}, \quad (7.18)$$

$$P(3) = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \cdot 0 + \frac{1}{3} \cdot 0 = \frac{1}{9} \quad (7.19)$$

und wieder $P(n > 3) = 0$. Auch hier addieren sich die Wahrscheinlichkeiten natürlich wieder zu 1.

ii) ununterscheidbare Fermionen:

In diesem Fall gibt es ja nur einen Dreiteilchenzustand, in dem die Einteilchenzustände $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ jeweils einmal vertreten sind, d.h. wir erhalten

$$P(0) = P(1) = P(2) = \frac{1}{3}, \quad P(n > 2) = 0, \quad (7.20)$$

was sich natürlich ebenfalls zu 1 addiert.

7.2 Abzählen von N -Teilchen-Zuständen

Wir verallgemeinern nun die vorangegangenen Überlegungen und betrachten ein System mit Einteilchen-Energien E_1, E_2, E_3, \dots , die jeweils d_1 -, d_2 -, d_3 -, ... fach entartet sind (z.B. Wasserstoff-Zustände $|n, \ell, m, m_s\rangle$; E_n ist dann $2n^2$ -fach entartet, vgl. Gl. (4.79)).

Frage: Wie viele Möglichkeiten $Q(N_1, N_2, \dots)$ gibt es, N Teilchen so auf diese Zustände zu verteilen, dass N_1 Teilchen die Energie E_1 , N_2 Teilchen die Energie E_2 , ... besitzen?

Die Antwort hängt wieder davon ab, ob wir es mit unterscheidbaren Teilchen, ununterscheidbaren Bosonen oder ununterscheidbaren Fermionen zu tun haben. Später interessieren wir uns speziell für sehr große N (z.B. $N \sim 10^{23}$). Der Fall N unterscheidbarer Teilchen kommt dann – selbst im Prinzip – nie vor. Im Folgenden konzentrieren wir uns daher hauptsächlich auf ununterscheidbare Teilchen.

7.2.1 Identische Fermionen

Wieviele Möglichkeiten gibt es, N_k Fermionen auf d_k Zustände zu verteilen?

- Jeder Zustand darf maximal einmal besetzt werden, d.h. $N_k \leq d_k$.
- Auf Grund der Ununterscheidbarkeit spielt es keine Rolle „welches“ Teilchen welchen Zustand besetzt.

Das Problem ist damit analog zum Lotto-Spiel:

Welche 6 der möglichen 49 Kugeln werden gezogen?

\leftrightarrow Welche N_k der möglichen d_k Zustände werden besetzt?

So wie es beim Lotto $\binom{49}{6}$ verschiedene Kombinationen gibt, gibt es daher in unserem Fall

$$\binom{d_k}{N_k} = \frac{d_k!}{(d_k - N_k)! N_k!} \quad (7.21)$$

Möglichkeiten, N_k Fermionen auf d_k Zustände zu verteilen.

Begründung:

Wir verteilen die N_k Teilchen nacheinander auf die d_k Zustände. Für das erste Teilchen gibt es d_k Möglichkeiten, für das zweite $d_k - 1, \dots$ und für das letzte (das N_k -te) $d_k - (N_k - 1)$ Möglichkeiten, insgesamt also

$$d_k \cdot (d_k - 1) \cdot \dots \cdot (d_k - N_k + 1) = \frac{d_k!}{(d_k - N_k)!} \quad (7.22)$$

Möglichkeiten. Da es aber auf Grund der Ununterscheidbarkeit auf die Reihenfolge nicht ankommt, in der die Zustände besetzt werden, führt jede Permutation der N_k Teilchen (also, wenn wir z.B. das „dritte“ mit dem „fünften“ Teilchen vertauschen) auf die gleiche Konfiguration. Wir müssen das obige Ergebnis also noch durch $N_k!$, die Zahl der Permutationen, teilen, was dann Gl. (7.21) ergibt.

Dies gilt für alle Energie-Niveaus E_k . Insgesamt erhalten wir also

$$Q_{Fermion}(N_1, N_2, \dots) = \prod_{k=1}^{\infty} \binom{d_k}{N_k} = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{d_k!}{(d_k - N_k)! N_k!}. \quad (7.23)$$

7.2.2 Identische Bosonen

Wieviele Möglichkeiten gibt es, N_k Bosonen auf d_k Zustände zu verteilen?

- Jeder Zustand kann beliebig oft besetzt werden.
- Auf Grund der Ununterscheidbarkeit spielt es wieder keine Rolle „welches“ Teilchen welchen Zustand besetzt.

Dieses Problem ähnelt einer Wahl, bei der N_k Stimmen auf d_k Kandidaten verteilt werden können, wobei man jedem Kandidaten beliebig viele Stimmen geben kann, solange die Summe N_k ist. Nehmen wir z.B. an, die Stimmenverteilung sieht so aus:

Kandidat:	1	2	3	4	5
Stimmen:	x x x	xx		x	xx,

wobei wir jede Stimme durch ein Kreuz und die Abtrennung zwischen zwei Kandidaten durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet haben. Wir haben also N_k Stimmen und $d_k - 1$ Trennlinien, d.h. insgesamt $N_k + d_k - 1$ Zeichen. Die Zahl der Möglichkeiten, N_k Stimmen auf d_k Kandidaten zu verteilen, ist

daher gleich der Zahl der Möglichkeiten, N_k Kreuze auf $N_k + d_k - 1$ Plätze zu verteilen, wobei auf jeden Platz maximal ein Kreuz kommen darf. Dies ist aber nun analog zum Fermion- (oder Lotto-) Problem. Die Zahl ist²⁵

$$\binom{N_k + d_k - 1}{N_k} = \frac{(N_k + d_k - 1)!}{N_k!(d_k - 1)!}. \quad (7.24)$$

Dies gilt wieder für alle Energie-Niveaus, so dass wir insgesamt finden:

$$Q_{Boson}(N_1, N_2, \dots) = \prod_{k=1}^{\infty} \binom{N_k + d_k - 1}{N_k} = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{(N_k + d_k - 1)!}{N_k!(d_k - 1)!}. \quad (7.25)$$

7.2.3 Unterscheidbare Teilchen

Wir hatten bereits festgestellt, dass der Fall unterscheidbarer Teilchen für große N nie realisiert ist. Dennoch ist dieser Fall von gewissem theoretischen Interesse, da er erlaubt, einen Zusammenhang zur klassischen statistischen Physik herzustellen, in der alle Teilchen grundsätzlich unterscheidbar sind. Wir geben daher hier das Ergebnis an:

$$Q_{untersch.}(N_1, N_2, \dots) = N! \prod_{k=1}^{\infty} \frac{d_k^{N_k}}{N_k!}. \quad (7.26)$$

7.3 Die wahrscheinlichste Konfiguration

Wir betrachten nun N Teilchen mit Gesamtenergie E in einem physikalischen System mit Einteilchen-Energien E_k , $k = 1, 2, 3, \dots$, die jeweils d_k -fach entartet sind. Im thermischen Gleichgewicht ist die *wahrscheinlichste Konfiguration* (N_1, N_2, \dots) , die Teilchen auf die verschiedenen Energie-Niveaus zu verteilen, dadurch gegeben, dass die Zahl $Q(N_1, N_2, \dots)$ der entsprechenden Zustände unter den beiden *Nebenbedingungen*

$$\sum_k N_k = N \quad \text{und} \quad \sum_k N_k E_k = E \quad (7.27)$$

maximal ist. In der Praxis ist es einfacher $\ln Q$ statt Q zu maximieren, was äquivalent ist, da $Q \geq 0$ und $\ln Q$ in diesem Bereich eine streng monoton wachsende Funktion von Q ist.

²⁵Alternativ hätten wir auch fragen können, wieviele Möglichkeiten es gibt, $d_k - 1$ senkrechte Striche auf $N_k + d_k - 1$ Plätze zu verteilen. Die Antwort wäre natürlich die gleiche, da $\binom{N_k + d_k - 1}{d_k - 1} = \frac{(N_k + d_k - 1)!}{N_k!(d_k - 1)!}$ gilt.

Die Extremierung einer Funktion unter bestimmten Nebenbedingungen führt man mit der Methode der *Lagrange-Multiplikatoren* durch. In unserem Fall definieren wir dazu die Funktion

$$G(N_1, N_2, \dots, \alpha, \beta) = \ln Q(N_1, N_2, \dots) + \alpha[N - \sum_k N_k] + \beta[E - \sum_k N_k E_k], \quad (7.28)$$

die sich unter den Nebenbedingungen (7.27) auf $\ln Q$ reduziert, und fordern

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = \frac{\partial G}{\partial N_2} = \dots = \frac{\partial G}{\partial \alpha} = \frac{\partial G}{\partial \beta} \stackrel{!}{=} 0. \quad (7.29)$$

Die Ableitungen nach α und β garantieren dabei die Nebenbedingungen,

$$\frac{\partial G}{\partial \alpha} = N - \sum_k N_k \stackrel{!}{=} 0, \quad (7.30)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \beta} = E - \sum_k N_k E_k \stackrel{!}{=} 0, \quad (7.31)$$

und da sich G dann auf $\ln Q$ reduziert, bedeutet die Extremierung von G , dass $\ln Q$ unter den Nebenbedingungen extremiert wird. Das wollen wir nun für unsere drei Fälle konkret durchführen.

7.3.1 Identische Bosonen

Unter Verwendung von Gl. (7.25) finden wir für identische Bosonen

$$\begin{aligned} G &= \sum_{k=1}^{\infty} \left[\ln((N_k + d_k - 1)!) - \ln(N_k!) - \ln((d_k - 1)!) \right] \\ &+ \alpha[N - \sum_{k=1}^{\infty} N_k] + \beta[E - \sum_{k=1}^{\infty} N_k E_k]. \end{aligned} \quad (7.32)$$

Mit Hilfe der Stirling'schen Näherungsformel,

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x \quad \text{für } x \gg 1, \quad (7.33)$$

ergibt sich daraus für sehr große N_k und d_k

$$\begin{aligned} G &\approx \sum_{k=1}^{\infty} \left[(N_k + d_k - 1) \ln(N_k + d_k - 1) - (N_k + d_k - 1) \right. \\ &\quad \left. - N_k \ln N_k + N_k - (d_k - 1) \ln(d_k - 1) + (d_k - 1) \right. \\ &\quad \left. - \alpha N_k - \beta N_k E_k \right] + \alpha N + \beta E. \end{aligned} \quad (7.34)$$

Ableiten liefert dann

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial N_k} &= \ln(N_k + d_k - 1) + 1 - 1 - \ln N_k - 1 + 1 - \alpha - \beta E_k \\ &= \ln\left(\frac{N_k + d_k - 1}{N_k}\right) - \alpha - \beta E_k \stackrel{!}{=} 0\end{aligned}\quad (7.35)$$

und damit

$$N_k + d_k - 1 = N_k e^{\alpha + \beta E_k}. \quad (7.36)$$

Daraus ergibt sich schließlich

$$N_k = \frac{d_k - 1}{e^{\alpha + \beta E_k} - 1} \approx \frac{d_k}{e^{\alpha + \beta E_k} - 1}, \quad (7.37)$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass wir im Zusammenhang mit der Stirling-Formel bereits angenommen haben, dass $d_k \gg 1$ gilt.

Das Ergebnis hängt jetzt noch von den Parametern α und β ab. Diese sind implizit durch die Nebenbedingungen (7.27) festgelegt,

$$\sum_k N_k(\alpha, \beta) \stackrel{!}{=} N, \quad \sum_k N_k(\alpha, \beta) E_k \stackrel{!}{=} E, \quad (7.38)$$

d.h. man muss α und β so lange variieren, bis man die gewünschten Werte von N und E erhält.

7.3.2 Identische Fermionen

Mit der zusätzlichen Annahme, dass $d_k \gg N_k$ gilt, erhalten wir analog mit Gl. (7.25) für identische Fermionen

$$N_k \approx \frac{d_k}{e^{\alpha + \beta E_k} + 1}. \quad (7.39)$$

7.3.3 Unterscheidbare Teilchen

Analog findet man mit Gl. (7.26) für unterscheidbare Teilchen

$$N_k \approx d_k e^{-(\alpha + \beta E_k)}. \quad (7.40)$$

7.4 Physikalische Bedeutung von α und β

Zur weiteren Interpretation betrachten wir ein *ideales Gas* in einem quaderförmigen Kasten, d.h. ein System von sehr vielen nicht wechselwirkenden Teilchen in einem dreidimensionalen unendlich hohen Potenzialtopf mit Volumen $V = \ell_x \ell_y \ell_z$.

In Abschnitt 2.3 haben wir gesehen, dass die Einteilchen-Energien in einem eindimensionalen Potenzialtopf mit Breite a durch Gl. (2.63)

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \quad \text{mit} \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (7.41)$$

gegeben sind. Wie man z.B. mit Hilfe eines Separationsansatzes zeigen kann (Übung), lauten dann die Energien des dreidimensionalen Potenzialtopfs

$$E_{\vec{n}} = E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_{\vec{n}}^2 \quad (7.42)$$

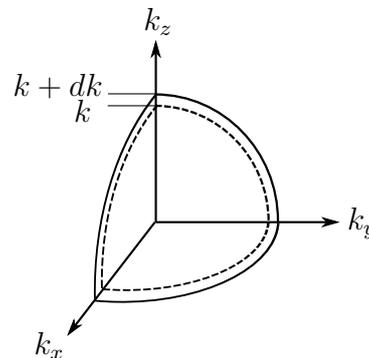
mit

$$\vec{k}_{\vec{n}} = \begin{pmatrix} k_{n_x} \\ k_{n_y} \\ k_{n_z} \end{pmatrix}, \quad k_{n_i} = \frac{n_i \pi}{\ell_i}. \quad (7.43)$$

Die Energie $E_{\vec{n}}$ hängt also nur von $|\vec{k}_{\vec{n}}|$ ab, d.h. Zustände mit gleichem $|\vec{k}_{\vec{n}}|$ sind entartet.

Für große $|\vec{n}|$ kann die Summe über die Einteilchenenergien durch ein Integral über $\vec{k}_{\vec{n}}$ genähert werden. Dabei gehen wir insbesondere davon aus, dass die Kantenlängen ℓ_i des Kastens sehr groß sind, so dass die verschiedenen k_{n_i} sehr dicht bei einander liegen.

Betrachten wir nun eine schmale Kugelschale im \vec{k} -Raum, d.h. einen schmalen Bereich zwischen $k = |\vec{k}|$ und $k + dk$. Da $n_i \geq 0$ und damit $k_i \geq 0$ gilt, beschränken wir uns auf einen Oktanten. Wieviele Zustände liegen in dieser Schicht?



Das \vec{k} -Raum-Volumen der Schicht beträgt

$$dV_{\vec{k}} = \frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk \quad (7.44)$$

Andererseits folgt aus $\vec{k}_{\vec{n}} = \left(\frac{n_x\pi}{\ell_x}, \frac{n_y\pi}{\ell_y}, \frac{n_z\pi}{\ell_z}\right)^T$, dass man den \vec{k} -Raum in kleine Quader mit dem \vec{k} -Raum-Volumen

$$\frac{\pi^3}{\ell_x \ell_y \ell_z} = \frac{\pi^3}{V} \quad (7.45)$$

zerlegen kann, in dem jeweils ein Zustand liegt.

Daraus folgt, dass in der Schicht (im Mittel)

$$d_k = \frac{\frac{1}{8} \cdot 4\pi k^2 dk}{\pi^3/V} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (7.46)$$

Zustände liegen. Im Fall einer infinitesimal dünnen Schicht sind die Zustände alle miteinander entartet, so dass wir d_k mit dem zuvor verwendeten Entartungsfaktor identifizieren können. Damit wollen wir nun die Nebenbedingungen (7.38) auswerten.

Wir beginnen dieses Mal mit unterscheidbaren Teilchen. Aus Gl. (7.40) folgt dann für die erste Nebenbedingung

$$\begin{aligned} N = \sum_k N_k &= \sum_k d_k e^{-(\alpha+\beta E_k)} \approx \int_0^\infty \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk e^{-(\alpha+\beta E_k)} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} e^{-\alpha} \int_0^\infty dk k^2 e^{\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \end{aligned} \quad (7.47)$$

Das Integral kann auf ein Gauß'sches Integral zurückgeführt werden, und man findet schließlich

$$N = V e^{-\alpha} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.48)$$

Die zweite Nebenbedingung ergibt

$$\begin{aligned} E = \sum_k d_k e^{-(\alpha+\beta E_k)} E_k &\approx \int_0^\infty \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk e^{-(\alpha+\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m})} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \frac{3V}{2\beta} e^{-\alpha} \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Vergleicht man die beiden Ergebnisse, erhält man

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2\beta}. \quad (7.50)$$

Andererseits gilt in einem *klassischen idealen Gas*

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.51)$$

mit der *Boltzmann-Konstante*

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad (7.52)$$

und der *Temperatur* T . Wir identifizieren also:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad (7.53)$$

Ferner definiert man das *chemische Potenzial*

$$\boxed{\mu := -\frac{\alpha}{\beta} = -\alpha k_B T}, \quad (7.54)$$

dessen Bedeutung später noch klarer wird.

Für nicht-wechselwirkende ununterscheidbare Teilchen können wir analog vorgehen. Die Gleichungen (7.53) und (7.54) für die Zusammenhänge zwischen α und β einerseits und T und μ andererseits werden dabei unverändert beibehalten. Allerdings können die Integrale dann i.A. nicht mehr analytisch ausgeführt werden (außer für $T = 0$). Allgemein gilt dann²⁶

$$\boxed{N = V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} n(E_k), \quad E = V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} n(E_k) E_k} \quad (7.55)$$

mit $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ und den *Verteilungsfunktionen* (vgl. Gln. (7.40), (7.39) und (7.37))

$$\boxed{n(\varepsilon) = \begin{cases} \gamma e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} & \text{für unterscheidbare Teilchen („Maxwell-Boltzmann“)} \\ \gamma \frac{1}{e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} & \text{für identische Fermionen („Fermi-Dirac“)} \\ \gamma \frac{1}{e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1} & \text{für identische Bosonen („Bose-Einstein“)} \end{cases}} \quad (7.56)$$

Dabei ist γ ein möglicher zusätzlicher Entartungsfaktor auf Grund bisher nicht berücksichtigter Freiheitsgrade (z.B. Spin).

Die folgenden Grenzfälle sind von besonderem Interesse:

²⁶Wir integrieren hier über den vollen dreidimensionalen \vec{k} -Raum, was etwas einprägsamer ist als die reine Radialintegration über k in den vorherigen Gleichungen. Auf Grund der Isotropie des idealen Gases kann man die Winkelintegration aber trivial ausführen: $\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{2\pi^2} \int k^2 dk$.

- Fermi-Dirac-Verteilung für $T = 0$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \gamma \frac{1}{e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} = \gamma \theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} \gamma & \text{für } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (7.57)$$

Alle Niveaus unterhalb von $\varepsilon = \mu$ sind also besetzt, alle Niveaus oberhalb von $\varepsilon = \mu$ sind unbesetzt. μ kennzeichnet also die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Bereichen bei $T = 0$ und wird in diesem Zusammenhang oft als *Fermi-Energie* E_F bezeichnet.

- Für $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \gg 1$ gilt

$$\frac{1}{e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} \pm 1} \approx e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T} \quad (7.58)$$

und damit $n_{Fermi}(\varepsilon) \approx n_{Bose}(\varepsilon) \approx n_{Boltzmann}(\varepsilon)$.

7.5 Schwarzkörperstrahlung

s. *Transparente*

Anhang A

Vektorraumaxiome

Eine Menge V heißt Vektorraum, wenn seine Elemente („Vektoren“) die folgenden Axiome erfüllen:

1. Für alle Vektoren $\alpha, \beta \in V$ existiert ein Element $\gamma \equiv \alpha + \beta$, genannt die Summe von α und β , mit den Eigenschaften:

(i) $\alpha + \beta \in V$

(ii) $\alpha + \beta = \beta + \alpha$

(iii) $(\alpha + \beta) + \gamma = \alpha + (\beta + \gamma)$

(iv) Es gibt einen eindeutigen Nullvektor $\mathbf{0}$ mit $\alpha + \mathbf{0} = \alpha$ für alle α .

(v) Für jeden Vektor α existiert ein eindeutiger inverser Vektor $\tilde{\alpha}$ mit $\alpha + \tilde{\alpha} = \mathbf{0}$.

2. Für alle $\alpha \in V$ und jede Zahl („Skalar“) $a \in \mathbb{R}, \mathbb{C}$ existiert ein Vektor $\gamma \equiv a\alpha$, genannt das Produkt von α mit a („Skalarmultiplikation“), mit den Eigenschaften:

(vi) $a\alpha \in V$

(vii) $a(\alpha + \beta) = a\alpha + a\beta$

(viii) $(a + b)\alpha = a\alpha + b\alpha$

(ix) $(ab)\alpha = a(b\alpha)$

(x) $1\alpha = \alpha$