

Quantenmechanik

Vorlesung an der Universität Heidelberg

Carlo Ewerz

Institut für Theoretische Physik
Universität Heidelberg

Letzte Änderung: 11. Juni 2015



Inhaltsverzeichnis

Vorbemerkungen	1
Bedeutung der Quantenmechanik	1
Struktur der Vorlesung	1
Literatur	2
Zu diesen Notizen	3
I Motivation	4
I.1 Klassisch nicht erklärbare Phänomene	4
I.2 Anwendungen der Quantenmechanik	5
I.3 Konzepte und Konsequenzen der Quantenmechanik	6
I.4 Elemente der klassischen und der Quanten-Physik	7
II Aufbau der Quantenmechanik	8
II.1 Hilberträume	8
II.1.a Hilbertraum	8
II.1.b Tensorprodukt von Hilberträumen	10
II.2 Lineare Operatoren	11
II.2.a Matrizen in endlich-dimensionalen Vektorräumen	11
II.2.b Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum	13
II.3 Postulate der Quantenmechanik	16
II.4 Zeitentwicklung	20
II.5 Statistischer Operator	23
II.6 Kommutatoren und Poisson-Klammern	27
II.7 Zum Meßprozeß	28
III Zwei-Zustand-Systeme	29
III.1 NH ₃ -Molekül (Ammoniak-Maser)	29
III.2 Allgemeines Zwei-Zustand-System, Pauli-Matrizen	31
III.3 Spin $\frac{1}{2}$	32
III.4 Messungen an Spin- $\frac{1}{2}$ Systemen	35
IV Orts- und Impulsraum	37
IV.1 Ortsraum	37
IV.2 Impulsraum	39
IV.3 Übergang zwischen Orts- und Impulsraum	40

V	Harmonischer Oszillator	43
V.1	1-dimensionaler harmonischer Oszillator	44
V.1.a	Leiteroperatoren und Spektrum	44
V.1.b	Ortsraumdarstellung, Eindeutigkeit des Grundzustands	48
V.1.c	Zeitentwicklung der Erwartungswerte, quasiklassische Zustände	50
V.2	Matrixdarstellung von Operatoren	50
V.2.a	Allgemeine Matrixdarstellung	51
V.2.b	Matrixdarstellung durch Eigenzustände des harmonischen Oszillators	51
V.3	3-dimensionaler harmonischer Oszillator	53
V.4	Anwendung: Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen	54
VI	Verallgemeinerte Eigenzustände, 1-dim. stückweise konstante Potentiale	56
VI.1	Freies Teilchen in einer Dimension	56
VI.2	Verallgemeinerte Eigenzustände	57
VI.3	Umgang mit temperierten Distributionen	59
VI.4	Teilchen im 1-dim. Raum mit Stufenpotential	60
VI.5	Reflexion und Transmission an Potentialstufe	60
VI.6	Potentialwall, Tunneleffekt	60
VI.7	Potentialtopf	60
VII	Näherungsmethoden der Quantenmechanik	61
VII.1	Stationäre Störungstheorie	61
VII.1.a	Störungstheorie ohne Entartung	62
VII.1.b	Störungstheorie mit Entartung	66
VII.1.c	Beispiele	68
VII.2	Ritzsches Variationsverfahren	68
VII.3	WKB-Näherung	69
VIII	Drehimpuls	70
VIII.1	Drehimpulsoperatoren, Vertauschungsrelationen	70
VIII.2	Spektrum des Drehimpulses	72
VIII.3	Bahndrehimpuls in Ortsdarstellung	73

Vorbemerkungen

Bedeutung der Quantenmechanik

Ziel der Vorlesung ist es, die wesentlichen Aspekte der Theorie der Quantenmechanik zu erlernen und zu verstehen.

Die Quantenmechanik spielt eine entscheidende Rolle im heutigen naturwissenschaftlichen Verständnis der Welt. Viele Anwendungen der Physik im täglichen Leben, in Technologie und in allen Naturwissenschaften basieren auf der Quantenmechanik. Nach verschiedenen Schätzungen beruhen zwischen einem Viertel und der Hälfte des Bruttosozialprodukts der Industrielationen direkt oder mittelbar auf Anwendungen der Quantenmechanik. Jeder Physiker hat alleine schon deshalb eine gesellschaftliche Verantwortung, die Grundlagen der Quantenphysik zu kennen. Darüberhinaus ist die Entdeckung der Quantenmechanik eine der größten kulturellen und intellektuellen Leistungen der Menschheit, die die naturwissenschaftliche (und zum Teil auch die philosophische) Sicht der Welt in revolutionärer Weise verändert hat.

Neben diesen kulturellen Aspekten ist die Quantenmechanik aus ganz praktischen Gründen für alle Studierenden der Physik die wahrscheinlich wichtigste Vorlesung im Studium, da sie unabdingbare Voraussetzung für fast alle weiterführenden Vorlesungen ist.

Struktur der Vorlesung

In dieser Vorlesung nehme ich an, daß die Hörer mit den grundlegenden Phänomenen der Quantenmechanik aus den Vorlesungen über Experimentalphysik bereits vertraut sind. Dadurch ist es uns möglich, in dieser Vorlesung deduktiv vorzugehen. Wir werden – nach einer kurzen Einführung – die Postulate und Axiome der Quantenmechanik an den Anfang setzen und daraus die Phänomene herleiten. Motivation hierfür ist zum einen, daß man die Quantenmechanik nicht herleiten kann.¹ Die Welt könnte genau so gut anderen Gesetzen gehorchen. Durch die oft benutzte Analogie zwischen Wellen in der klassischen Physik und Materiewellen in der Quantenmechanik kann der Eindruck entstehen, daß man aus der klassischen Physik durch einfache Änderung der Interpretation der Wellen die Quantenmechanik erhalten könnte. Die deduktive Vorgehensweise soll diesem falschen Eindruck vorbeugen. Zum zweiten ist der pädagogische Sinn, der darin liegen mag, alle historischen Irrwege in der Entwicklung der Quantenmechanik nachzuzeichnen, nach meiner Auffassung in den meisten Fällen eher gering. Die historische Entwicklung, deren Studium ich generell empfehle, läßt sich besser einordnen, wenn man die Quantenmechanik bereits kennt.

¹Herleiten kann man die Quantenmechanik allenfalls als nicht-relativistischen Grenzfall der Quantenfeldtheorie, was allerdings für Hörer, die mit letzterer nicht vertraut sind, nicht nützlich ist.

In einer Vorlesung der theoretischen Physik ist es natürlich, daß die Mathematik eine nicht geringe Rolle spielt. Es ist ein großes Wunder der Natur, daß sie überhaupt durch Mathematik beschrieben werden kann, wovon wir dankbar Gebrauch machen sollten. Es wird allerdings in dieser Vorlesung keine maximale mathematische Strenge angestrebt.

Die Quantenmechanik hat durchaus philosophische und weltanschauliche Konsequenzen von nicht geringer Bedeutung. Die Diskussion darüber ist allerdings aufgrund mangelnder Kenntnis der physikalischen Zusammenhänge häufig komplett fehlgeleitet. Wenn scheinbare Alltagsbegriffe wie 'Wahrscheinlichkeit' oder 'Unschärfe' im Zentrum der Diskussion stehen, glauben leider viele beflissene Zeitgenossen, darüber eine Meinung zu haben und mitreden zu können. Es empfiehlt sich aber vernünftigerweise, erst einmal zu lernen, was die Quantenmechanik genau ist, welche tatsächliche Bedeutung die in ihr auftretenden Konzepte haben, und was sie vorhersagen kann, bevor man ihre geisteswissenschaftlichen Konsequenzen diskutiert. In dieser Vorlesung werden daher philosophische Aspekte zurückgestellt oder nur am Rande erwähnt.

Literatur

Es gibt viele Lehrbücher zur Quantenmechanik, darunter nur wenige, von denen abgeraten werden muß. Daher ist für jeden Studierenden dasjenige Lehrbuch das beste, welches ihr oder ihm am besten gefällt.

Für besonders empfehlenswert halte ich

- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantenmechanik 1 & 2, De Gruyter Verlag,
- G. Grawert, Quantenmechanik, AULA Verlag (vergriffen),
- E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Wiley & Sons,
- G. Baym, Lectures on Quantum Mechanics, Perseus Books,
- S. Weinberg, Lectures on Quantum Mechanics, Cambridge University Press,
- K. Gottfried, T.-M. Yan, Quantum Mechanics: Fundamentals, Springer Verlag.

Weitere gute Lehrbücher zur Quantenmechanik sind

- M. Bartelmann et al, Theoretische Physik, Springer Verlag,
- F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer Verlag,
- A. Messiah, Quantenmechanik 1 & 2, de Gruyter Verlag,
- L. Landau, E. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 3, Verlag Harri Deutsch,
- L. Schiff, Quantum Mechanics, McGraw,
- W. Thirring, Lehrbuch der theoretischen Physik 3 – Quantenmechanik von Atomen und Molekülen, Springer Verlag.

Gute Bücher, die speziellere Themen behandeln (nicht als Lehrbücher geeignet) sind

- J.S. Bell, Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics, Cambridge Univ. Press,

- S. Haroche, J.-M. Raimond, Exploring the Quantum – Atoms, Cavities, and Photons, Oxford Univ. Press.

Grundlegende, klassische, und immer noch lesenswerte Werke sind

- P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford Univ. Press,
- J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Springer Verlag,
- W. Heisenberg, Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Hirzel Verlag.

Bei entsprechendem Bedarf sind folgende Lehrbücher zu mathematischen Grundlagen zu empfehlen:

- K. Jänich, Mathematik 1 & 2, geschrieben für Physiker, Springer Verlag,
- K. Jänich, Analysis für Physiker und Ingenieure, Springer Verlag.

Zu diesen Notizen

Diese Vorlesungsnotizen können und sollen die Vorlesung nicht ersetzen. Sie sollen vielmehr das Nacharbeiten der Vorlesung erleichtern.

Die hier behandelten Themen wurden zum großen Teil in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts erforscht. Wahrscheinlich enthalten diese Notizen keine Gleichung, die sich nicht bereits in Publikationen, Lehrbüchern oder Vorlesungsskripten anderer Autoren findet. In den vorliegenden Notizen wird lediglich der Versuch einer nützlichen und hoffentlich kohärenten Darstellung der Quantenmechanik unternommen, die sich an Studenten des Bachelorstudiengangs Physik richtet. Es wird keinerlei Anspruch auf Originalität, letzte Exaktheit oder Vollständigkeit erhoben. Teile dieser Darstellung orientieren sich an Vorlesungen, durch die der Autor selber wichtige Aspekte der Quantenmechanik gelernt hat, darunter insbesondere Vorlesungen von Dieter Schütte an der Universität Bonn und von Hans Günter Dosch an der Universität Heidelberg.

Kapitel I

Motivation

In diesem kurzen einleitenden Kapitel wollen wir uns zunächst einige physikalische Phänomene vergegenwärtigen, die im Rahmen der klassischen Physik nicht beschrieben werden können. Die entsprechenden Experimente haben zur Zeit der Entstehung der Quantenmechanik erheblich zur Entwicklung der Theorie beigetragen. Wir werden dann einige der zahlreichen Anwendungen der Quantenmechanik nennen, bevor wir einen kurzen Überblick über einige wichtige Konzepte geben, die wir im Laufe der Vorlesung genauer verstehen wollen. Eine Gegenüberstellung von wichtigen Begriffen aus der klassischen Physik und der Quantenmechanik soll schließlich die Orientierung in den folgenden Kapiteln erleichtern.

I.1 Klassisch nicht erklärbare Phänomene

Schwarzkörperstrahlung

Betrachten wir einen Körper bei Temperatur T , der sich im Strahlungsgleichgewicht befindet. Er emittiert im gesamten Frequenzspektrum elektromagnetische Strahlung, die eine spektrale Energiedichte $\rho(T, \nu)$ aufweist.

Die klassische Beschreibung führt auf das **Rayleigh-Jeans-Gesetz** (Rayleigh 1900, durch Jeans 1905 wurde der Vorfaktor korrigiert),

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T, \quad (\text{I.1})$$

worin k_B die Boltzmann-Konstante ist. Die gesamte Energiedichte im Hohlraum ist damit divergent:

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(T, \nu) d\nu = \infty, \quad (\text{I.2})$$

was man als *Ultraviolett Katastrophe* bezeichnet.

Bei großen Frequenzen hatte Wien das **Wiensche Gesetz** gefunden,

$$\rho(T, \nu) = \nu^3 g\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (\text{I.3})$$

und einen empirischen Ansatz für die Funktion g entwickelt.

Planck interpolierte zwischen beiden Formeln und führte dazu eine dimensionsbehaftete Konstante h ein, das **Plancksche Wirkungsquantum**. Dessen numerischer Wert wurde zu

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J sec} \quad (\text{I.4})$$

bestimmt. Die resultierende **Plancksche Strahlungsformel** lautet

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (\text{I.5})$$

Planck konnte diese Formel dann aus einer Quantisierungsvorschrift für die abgegebene Strahlung herleiten. Sie reproduziert obige Formeln für kleine bzw. große ν , und führt auf $u(T) = aT^4$, also das Stefan-Boltzmann-Gesetz. Insbesondere erhält man für kleine ν den klassischen Grenzfall.

Der beste uns heute bekannte schwarze Strahler ist das gesamte Universum, dessen Mikrowellenhintergrund genau die Plancksche Formel für einen Strahler der Temperatur 2.75 K erfüllt.

Photoelektrischer Effekt

Compton-Effekt

Doppelspalt-Beugung

Atomspektroskopie

Weitere Phänomene

Weitere Beispiele für klassisch nicht erklärbare Phänomene sind

- die Stabilität der Atome und der Atomkerne sowie die Radioaktivität,
- die Stabilität der Materie: ein Schlag mit der Faust auf den Tisch demonstriert tatsächlich das Paulische Ausschließungsprinzip.
- Supraleitung und Suprafluidität.

I.2 Anwendungen der Quantenmechanik

Prominente Anwendungen der Quantenmechanik sind u. a.

- der Transistor, in dem die Bandstruktur der Halbleiter durch die Quantenmechanik bestimmt wird;
- der Laser, in dem stimulierte Emission stattfindet;
- das Elektronenmikroskop, in dem die Wellennatur der Materie ausgenutzt wird;
- die Kernspintomographie (MRT), wobei die Kernspinresonanz selbst ein quantenmechanischer Effekt ist, aber auch die benutzten supraleitenden Magneten auf Quantenmechanik beruhen;

- die Magnetoenzephalographie (MEG), bei der die magnetische Aktivität des Gehirn mittels SQUIDS (SQUID - Superconducting Quantum Interference Device) gemessen wird. Letztere werden allgemein zur Messung sehr kleiner Magnetfelder eingesetzt.
- Atomuhren und GPS: In Atomuhren wird die exakte Messung der Frequenzen von atomaren Übergängen benutzt. Die Sekunde ist definiert als das 9192631770-fache der Periodendauer, die dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinniveaus des Grundzustands des ^{133}Cs -Atoms entspricht. Das Global Positioning System (GPS) benutzt die Laufzeitunterschiede der Signale zu vier verschiedenen GPS-Satelliten zur Ortsbestimmung auf der Erdoberfläche. Mit 'normalen' Uhren an Bord der Satelliten wäre die notwendige Genauigkeit nicht erreichbar.

I.3 Konzepte und Konsequenzen der Quantenmechanik

Als Ausblick wollen wir einige wichtige Konzepte und Begrifflichkeiten nennen, die typisch für quantenmechanischen Verhalten sind und in der klassischen Physik nicht auftreten. Ziel ist es, diese Konzepte im Laufe der Vorlesung genauer zu verstehen.

- **Welle-Teilchen-Dualismus**, oder allgemeiner die **Komplementarität**: Diese Begriffe wurden (und werden heute weniger) benutzt, um den Widerspruch vieler Phänomene mit der klassischen Physik zu beschreiben.
- Die Wellen der Quantenmechanik sind **Wahrscheinlichkeitsamplituden**. Die Aussagen der Quantenmechanik sind *statistischer Natur* (M. Born, 1926).
- **Superpositionsprinzip**: ein quantenmechanisches System kann in einer Überlagerung von Zuständen sein, die sich klassisch ausschliessen.
- **Ausschließungsprinzip**: Bei Teilchen mit bestimmtem Spin (ungeradzahlig Vielfache von $1/2$) können sich nicht zwei solche Teilchen im selben Quantenzustand befinden.
- **Unschärferelation**: Eine vollständige Charakterisierung eines Zustands ist in der Quantenmechanik im allgemeinen unmöglich, was auch mit dem Meßprozeß verbunden ist.
- **Korrespondenzprinzip**: Die Quantenmechanik reduziert sich auf die klassische Theorie für den Grenzwert großer Quantenzahlen.
- Eine große Bedeutung haben **Korrelationen**, z. B. in Einstein-Podolski-Rosen (EPR) Experimenten und 'delayed choice' Experimenten, in denen scheinbare 'Fernwirkungen' auftreten.
- **Matrizenmechanik** (Heisenberg, 1925) und **Wellenmechanik** (Schrödinger, 1926) sind äquivalente Darstellungen der allgemeinen (abstrakte) Formulierung der Quantenmechanik durch Dirac (1925).
- Wichtige Hilfsmittel bei der Aufstellung der Quantenmechanik waren **Gedankenexperimente**. Bemerkenswerterweise sind viele davon heute praktische durchführbar!
- Bis heute ist der am wenigsten verstandene Aspekt der Quantenmechanik der Meßprozeß. Insbesondere führt diese Problematik auf die Frage der objektiven Realität der

Wellenfunktion. Hier unterscheiden sich die sog. **'Kopenhagener Interpretation'** und die **'Many-Worlds Interpretation'** der Quantenmechanik. Dabei geht es unter anderem um die Unterscheidung/Grenze zwischen Quantenobjekt und klassischer Welt bzw. Meßapparat.

I.4 Elemente der klassischen und der Quanten-Physik

Ebenfalls als Ausblick und zur Orientierung im folgenden Kapitel hier eine Übersicht einiger Grundelemente der klassischen und der Quanten-Physik:

Klassische Physik	Quantenphysik
reiner Zustand	
Punkt im Phasenraum (\vec{q}, \vec{p}) z. B. ebene e. m. Welle $\vec{E}_0 \sin(kr)$	Vektor $ \psi\rangle$ im Hilbertraum \mathcal{H}
gemischter Zustand	
Dichte im Phasenraum $\rho(\vec{p}, \vec{q})$ $\rho \geq 0, \int \rho dq dp = 1$ z. B. unpolarisierte ebene e. m. Welle	statistischer Operator selbstadjungierter Operator ρ in \mathcal{H} $\text{tr } \rho = 1$ und Eigenwerte ≥ 0
Observable	
Funktion des Zustands, $f(\vec{q}, \vec{p})$ z. B. $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$	selbstadjungierter Operator in \mathcal{H} , \mathbf{A} z. B. Hamilton-Operator \mathbf{H}
mögliche Meßwerte	
Wertebereich von $f(\vec{q}, \vec{p})$	Eigenwerte von \mathbf{A}
beobachtete Messwerte	
Wert der Funktion $f(\vec{q}, \vec{p})$ Funktional des gemischten Zustands: $\langle f \rangle = \int d^3 q d^3 p \rho(\vec{p}, \vec{q}) f(\vec{q}, \vec{p})$	Erwartungswert: $\langle \psi \mathbf{A} \psi \rangle$ Spur $\text{tr}(\rho \mathbf{A})$
zeitliche Entwicklung	
Hamilton-Gleichungen für $\vec{p}(t), \vec{q}(t)$ $\partial_t p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \partial_t q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$	im Schrödinger-Bild: Schrödinger-Gl. $i\hbar \partial_t \psi\rangle = \mathbf{H} \psi\rangle$

Kapitel II

Aufbau der Quantenmechanik

II.1 Hilberträume

Wie wir sehen werden, sind Quantenzustände *abstrakte* Objekte in einem Hilbertraum. Wellenfunktionen als Funktionen des Ortes, wie sie häufig diskutiert werden (später auch von uns), haben aber keinerlei realere Bedeutung als die abstrakten Zustände! Im Gegenteil ist es so, daß die Konzentration auf die 'klassische', nur auf dem Ortsraum basierende Intuition gelegentlich das Verständnis der Quantenmechanik erschwert und Ursprung vieler scheinbarer Paradoxien ist.

II.1.a Hilbertraum

*Definition: Hilbertraum*¹

Ein Hilbertraum ist ein Vektorraum \mathcal{H} über \mathbb{C} mit einem Skalarprodukt, der vollständig und separabel ist. Das heißt:

1. \mathcal{H} ist ein **Vektorraum**:

Für $f, g \in \mathcal{H}$ und $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ ist $\alpha f + \beta g \in \mathcal{H}$.

2. **Skalarprodukt**:

Ein Skalarprodukt auf \mathcal{H} ist eine Abbildung $(\cdot, \cdot) : \mathcal{H}^2 \rightarrow \mathbb{C}$, so daß für $f, g, h \in \mathcal{H}$ und $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ gilt

$$\begin{aligned}(f, g) &= (g, f)^* \\ (f, \alpha g + \beta h) &= \alpha(f, g) + \beta(f, h) \\ (f, f) &\geq 0, \quad \text{und} \quad (f, f) = 0 \text{ genau wenn } f = 0.\end{aligned}\tag{II.1}$$

Durch das Skalarprodukt wird eine **Norm** auf \mathcal{H} definiert:

$$\|f\| = \sqrt{(f, f)}\tag{II.2}$$

¹Wir betrachten hier strenggenommen nur einen Spezialfall. Allgemein ist ein Hilbertraum nicht notwendig über \mathbb{C} definiert und auch nicht notwendig separabel. Auch im folgenden werden wir nicht alle mathematischen Details diskutieren. Für deren Diskussion siehe z. B. J. Weidmann, 'Lineare Operatoren in Hilberträumen', Teubner Verlag.

3. Vollständigkeit:

Jede Cauchyfolge konvergiert in \mathcal{H} . Dabei ist eine Cauchyfolge eine Folge $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$ mit

$$\forall \epsilon > 0 \quad \exists M \in \mathbb{N} \quad \forall n, m > M \quad \|f_n - f_m\| < \epsilon, \quad (\text{II.3})$$

und Konvergenz einer Folge gegen ein $f \in \mathcal{H}$ (sog. 'starke Konvergenz') bedeutet

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\| = 0. \quad (\text{II.4})$$

4. Separabilität:

Es gibt eine *abzählbare* orthonormale Basis $e_1, e_2, \dots, e_n, \dots$ (d. h. $(e_i, e_j) = \delta_{ij}$), so daß für jedes $f \in \mathcal{H}$

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e_n \quad \text{mit} \quad c_n = (e_n, f). \quad (\text{II.5})$$

Bemerkungen

Die Elemente des Hilbertraums werden in der Quantenmechanik als **Zustände** bezeichnet.

Aus den Eigenschaften des Skalarprodukts folgt

- Es gilt

$$(\alpha f, \beta g) = \alpha^* \beta (f, g), \quad (\text{II.6})$$

- **Schwarzsche Ungleichung**

Für $f, g \in \mathcal{H}$ gilt

$$|(f, g)|^2 \leq (f, f)(g, g) \quad (\text{II.7})$$

und Gleichheit genau dann wenn $f = \alpha g$ mit $\alpha \in \mathbb{C}$ (Beweis siehe Übungen).

- Man kann jeden Vektor in \mathcal{H} durch eine Folge komplexer Zahlen darstellen:

$$f \in \mathcal{H} \quad \longleftrightarrow \quad (c_1, c_2, \dots)$$

mit $c_n = (e_n, f)$ für eine O.N. Basis $\{e_i\}_{i \in \mathbb{N}}$.

Beispiele

- komplexer n-dimensionaler Vektorraum
- $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$, der Raum der komplexwertigen (nach Lebesgue) quadratintegriblen Funktionen $\phi(\vec{x})$ auf \mathbb{R}^d , d. h.

$$\int d^d x |\phi(\vec{x})|^2 < \infty. \quad (\text{II.8})$$

Das Skalarprodukt ist in diesem Fall

$$(\psi, \phi) = \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \phi(\vec{x}). \quad (\text{II.9})$$

Notation

In der Quantenmechanik benutzt man oft eine von Dirac eingeführte Notation: einen Vektor aus \mathcal{H} bezeichnet man mit einem **Ket** $|\rangle$, z. B. $|f\rangle$ für $f \in \mathcal{H}$.

Es gibt den zu \mathcal{H} dualen Raum \mathcal{H}^* der linearen Funktionale auf \mathcal{H} , d. h.

$$\mathcal{F} : |\psi\rangle \in \mathcal{H} \longmapsto \mathcal{F}(|\psi\rangle) \in \mathbb{C} \quad (\text{II.10})$$

mit

$$\mathcal{F}(\lambda|\psi_1\rangle + \mu|\psi_2\rangle) = \lambda\mathcal{F}(|\psi_1\rangle) + \mu\mathcal{F}(|\psi_2\rangle). \quad (\text{II.11})$$

Vektoren in \mathcal{H}^* nennt man **Bras**. Offenbar wird mittels Skalarprodukt jedem Ket $|f\rangle$ ein Bra $\langle f|$ zugeordnet: $\langle f|g\rangle \in \mathbb{C}$ – im Englischen als bracket (bra-c-ket) bezeichnet, was die Benennung der Bras und Kets erklärt.²

II.1.b Tensorprodukt von Hilberträumen

Wir betrachten zwei Hilberträume $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ mit Elementen $|f^1\rangle, |g^1\rangle, \dots$, bzw. $|f^2\rangle, |g^2\rangle, \dots$. Das **Tensorprodukt** oder **direkte Produkt** $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ der beiden Räume ist definiert durch die Elemente

$$|f\rangle = |f^1\rangle \otimes |f^2\rangle \quad (\text{II.12})$$

und deren Linearkombinationen³, mit dem Skalarprodukt

$$\langle f|g\rangle = \langle f^1|g^1\rangle \langle f^2|g^2\rangle. \quad (\text{II.13})$$

Es gilt

- $$(\lambda|f^1\rangle) \otimes |f^2\rangle = \lambda|f^1\rangle \otimes |f^2\rangle = |f^1\rangle \otimes (\lambda|f^2\rangle) \quad (\text{II.14})$$

- $$|f^1\rangle \otimes (|f^2\rangle + |g^2\rangle) = |f^1\rangle \otimes |f^2\rangle + |f^1\rangle \otimes |g^2\rangle \quad (\text{II.15})$$

- Ist $\{|e_n^1\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ eine O. N. Basis von \mathcal{H}_1 und $\{|e_m^2\rangle\}_{m \in \mathbb{N}}$ eine O. N. Basis von \mathcal{H}_2 , so ist $\{|e_n^1\rangle \otimes |e_m^2\rangle\}_{n, m \in \mathbb{N}}$ eine O. N. Basis von $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

Für jeden Vektor $|f\rangle$ gibt es also eine Entwicklung

$$|f\rangle = \sum_{n, m \in \mathbb{N}} c_{nm} |e_n^1\rangle \otimes |e_m^2\rangle \quad (\text{II.16})$$

mit $c_{nm} \in \mathbb{C}$.

Entsprechend definiert man höhere Tensorprodukte $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3 \otimes \dots$.

²Man kann zeigen, daß es in unendlich-dimensionalen Hilberträumen zwar zu jedem Ket ein Bra gibt, aber nicht zu jedem möglichen Bra ein Ket. Dieser Sachverhalt wird für uns keine Rolle spielen. Für Details siehe z. B. Cohen-Tannoudji et al.

³genauer: die lineare abgeschlossene Hülle solcher Produkte

Beispiele

- $\mathbb{C}^n \otimes \mathbb{C}^m = \mathbb{C}^{n \cdot m}$
- $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^n) \otimes \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^m) = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{n+m})$
- Sind $\mathcal{L}_2(S^2)$ die auf der Einheitskugel im \mathbb{R}^3 mit Maß $d \cos \theta d\varphi$ quadratintegrablen Funktionen (mit Basis Y_{lm}), und $\mathcal{L}_2(\mathbb{R}_+)$ die auf der positiven reellen Achse mit Maß $r^2 dr$ quadratintegrablen Funktionen $g(r)$, so ist $\mathcal{L}_2(S^2) \otimes \mathcal{L}_2(\mathbb{R}_+) = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^3)$.

Symmetrische und antisymmetrische Produkträume

Wir definieren den **antisymmetrischen Produktraum** $\mathcal{H}_{\text{antisym}} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$ als lineare Hülle der antisymmetrisierten Produktvektoren

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|f\rangle \otimes |g\rangle - |g\rangle \otimes |f\rangle) . \quad (\text{II.17})$$

Hierzu müssen natürlich die beiden Faktoren des Tensorprodukts $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$ übereinstimmen. Analog definieren wir den **symmetrischen Produktraum** $\mathcal{H}_{\text{sym}} \subset \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$ als lineare Hülle der symmetrisierten Produktvektoren

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|f\rangle \otimes |g\rangle + |g\rangle \otimes |f\rangle) . \quad (\text{II.18})$$

Diese Definitionen erweitert man ganz analog auf höhere Tensorräume $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \dots$.

II.2 Lineare Operatoren

II.2.a Matrizen in endlich-dimensionalen Vektorräumen

Wir betrachten lineare Abbildungen auf n -dimensionalen Vektorräumen über \mathbb{C} . Solche Abbildungen sind darstellbar durch Matrizen:

$$\mathbf{A} = (a_{ik}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ & \dots & & a_{nn} \end{pmatrix} . \quad (\text{II.19})$$

Die zu dieser Matrix **adjungierte Matrix** erhält man durch komplexe Konjugation und Transposition:⁴

$$\mathbf{A}^\dagger = (\overline{\mathbf{A}})^\text{T} , \quad (\text{II.20})$$

⁴Oft schreiben Mathematiker \mathbf{A}^* statt \mathbf{A}^\dagger und $\bar{\alpha}$ statt α^* .

d. h.

$$\mathbf{A}^\dagger = (a_{ki}^*) = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & a_{31}^* & \dots \\ a_{12}^* & a_{22}^* & a_{32}^* & \dots \\ a_{13}^* & a_{23}^* & a_{33}^* & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ & \dots & & a_{nn}^* \end{pmatrix}. \quad (\text{II.21})$$

Die Einheitsmatrix ist

$$\mathbf{1} = (\delta_{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \dots & & & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{II.22})$$

Es ist

$$|\mathbf{A}f\rangle = \begin{pmatrix} \sum_i a_{1i} f_i \\ \sum_i a_{2i} f_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & \\ & a_{ik} \\ & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ f_k \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{II.23})$$

- Es gilt

$$\langle f | \mathbf{A}g \rangle = \langle \mathbf{A}^\dagger f | g \rangle = \langle g | \mathbf{A}^\dagger f \rangle^*. \quad (\text{II.24})$$

- $a \in \mathbb{C}$ ist **Eigenwert** von \mathbf{A} und $|f_a\rangle$ zugehöriger **Eigenvektor**, wenn

$$|\mathbf{A}f_a\rangle = a |f_a\rangle. \quad (\text{II.25})$$

- Eine Matrix \mathbf{U} heißt **unitär**, wenn $\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger$. Dann gilt

$$\langle \mathbf{U}f | \mathbf{U}g \rangle = \langle f | g \rangle. \quad (\text{II.26})$$

(Dies ist eine Verallgemeinerung von Drehungen und Raumspiegelungen auf Vektorräume über \mathbb{C} .)

- Ist $\{|e_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$ ein vollständiges System, so auch $\{|\mathbf{U}e_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$, falls \mathbf{U} unitär ist.
- Eine Matrix \mathbf{A} heißt **hermitesch**, **symmetrisch** oder **selbstadjungiert**, wenn

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{II.27})$$

- Es gilt der Satz:

Wenn \mathbf{A} hermitesch, so gibt es eine unitäre Matrix \mathbf{U} , so daß

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U} = \text{diagonal} \quad (\text{II.28})$$

mit reellen Diagonalelementen (= Eigenwerten von \mathbf{A}). Die Eigenwerte sind Lösungen der sog. **Säkulargleichung**

$$\det(\mathbf{A} - x\mathbf{1}) = 0. \quad (\text{II.29})$$

- Die **Spur** ist die Summe der Diagonalelemente,

$$\operatorname{tr} \mathbf{A} = \operatorname{tr}(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^n a_{ii}, \quad (\text{II.30})$$

die unabhängig von der Basiswahl ist, denn

$$\operatorname{tr}(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}) = \operatorname{tr}(\mathbf{A} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger) = \operatorname{tr}(\mathbf{A}) \quad (\text{II.31})$$

falls \mathbf{U} unitär.

II.2.b Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum

Ein linearer Operator \mathbf{A} ist eine Abbildungsvorschrift für Elemente aus \mathcal{H} mit Definitionsbereich $\mathcal{D}_{\mathbf{A}} \subset \mathcal{H}$, d. h.

$$\begin{aligned} \mathbf{A} : \mathcal{D}_{\mathbf{A}} &\longrightarrow \mathcal{H} \\ |f\rangle &\longmapsto |g\rangle = \mathbf{A}|f\rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

so daß für $f_1, f_2 \in \mathcal{H}$ und $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ gilt

$$\mathbf{A}|\alpha f_1 + \beta f_2\rangle = \alpha \mathbf{A}|f_1\rangle + \beta \mathbf{A}|f_2\rangle. \quad (\text{II.33})$$

Man schreibt statt $\mathbf{A}|f\rangle$ auch oft $|\mathbf{A}f\rangle$.

- \mathbf{A}^\dagger ist zu \mathbf{A} **adjungierter Operator**, falls

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}^\dagger f | g \rangle &= \langle f | \mathbf{A}g \rangle \\ \langle \mathbf{A}f | g \rangle &= \langle f | \mathbf{A}^\dagger g \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

- $|f\rangle$ ist **Eigenvektor** zu \mathbf{A} mit **Eigenwert** $a \in \mathbb{C}$, wenn

$$\mathbf{A}|f\rangle = a|f\rangle. \quad (\text{II.35})$$

Die Gesamtheit der Eigenwerte heißt **Spektrum**. Mit $|f\rangle$ ist auch $\alpha|f\rangle$ ($\alpha \in \mathbb{C}$) Eigenvektor:

$$\mathbf{A}(\alpha|f\rangle) = \alpha \mathbf{A}|f\rangle = \alpha a|f\rangle = a(\alpha|f\rangle). \quad (\text{II.36})$$

Wir können daher immer auf 1 normieren, d. h. $|f\rangle$ so wählen, daß $\langle f | f \rangle = 1$. Es hat aber mit $|f\rangle$ auch $e^{i\theta}|f\rangle$ die Norm 1. Durch lineare Operatoren lassen sich daher $|f\rangle$ und $e^{i\theta}|f\rangle$ nicht unterscheiden. (Zustände der Quantenmechanik sind daher Äquivalenzklassen von Vektoren im Hilbertraum, sog. "Strahlen" im Hilbertraum, s. u.) Die relativen Phasen sind aber wichtig!

Ein Eigenwert heißt **nicht-entartet**, wenn der Eigenvektor bis auf einen komplexen Faktor eindeutig bestimmt ist.

Ein Eigenwert heißt **entartet**, wenn es mindestens zwei linear unabhängige Eigenvektoren zum diesem Eigenwert gibt. Man spricht von **g -facher Entartung**, wenn g linear unabhängige Eigenvektoren zu diesem Eigenwert existieren. Linearkombinationen solcher Eigenvektoren haben wieder denselben Eigenwert.

- Ein Operator heißt **selbstadjungiert (hermitesch, symmetrisch)**, falls

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A} \quad (\text{II.37})$$

und die Definitionsbereiche beider Operatoren übereinstimmen. (Es gibt Unterschiede zwischen den drei Begriffen, die für uns aber nicht von Bedeutung sein werden.⁵) Die Observablen der Quantenmechanik sind selbstadjungierte Operatoren.

- Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell.
- Zwei Eigenvektoren eines hermiteschen Operators zu *verschiedenen* Eigenwerten sind orthogonal. Denn: $\langle f_1 | \mathbf{A} f_2 \rangle = a_1 \langle f_1 | f_2 \rangle$ und $\langle f_1 | \mathbf{A} f_2 \rangle = a_2 \langle f_1 | f_2 \rangle$ implizieren $\langle f_1 | f_2 \rangle = 0$ falls $a_1 \neq a_2$.
- Es gilt der Satz:⁶
Die Eigenvektoren eines selbstadjungierten Operators bilden ein vollständiges System im Hilbertraum.
- Der **Erwartungswert** eines Operators \mathbf{A} im normierten Zustand $|f\rangle$ ist

$$\langle f | \mathbf{A} f \rangle = \langle \mathbf{A}^\dagger f | f \rangle = \langle f | \mathbf{A}^\dagger f \rangle^* . \quad (\text{II.38})$$

Daher sind Erwartungswerte selbstadjungierter Operatoren reell. (Man schreibt oft auch $\langle f | \mathbf{A} | f \rangle$ statt $\langle f | \mathbf{A} f \rangle$.)

- Ein **unitärer Operator** ist ein solcher, für den

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} \quad (\text{II.39})$$

oder, gleichbedeutend damit,

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger . \quad (\text{II.40})$$

- Unitäre Operatoren erhalten das Skalarprodukt. Sie bilden eine O. N.-Basis in eine andere ab (analog einer Koordinatentransformation),

$$\langle \mathbf{U} e_i | \mathbf{U} e_j \rangle = \langle e_i | \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} e_j \rangle = \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij} . \quad (\text{II.41})$$

- Ein **Projektionsoperator** ist einer, für den gilt

$$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P} \quad \text{und} \quad \mathbf{P}^\dagger = \mathbf{P} . \quad (\text{II.42})$$

Ist der Bildraum des Projektionsoperators ein-dimensional, d. h. besteht nur aus dem Vielfachen *eines* Vektors $|e\rangle$ mit $\| |e\rangle \| = 1$, so ist

$$\mathbf{P}_e = |e\rangle \langle e| \quad (\text{II.43})$$

mit $\mathbf{P}_e |f\rangle = |e\rangle \langle e| f\rangle$.

Für $|g\rangle = \alpha |e\rangle + |h_\perp\rangle$ mit $\langle e | h_\perp \rangle = 0$ gilt

$$\mathbf{P}_e |g\rangle = |e\rangle \langle e| g\rangle = \alpha |e\rangle . \quad (\text{II.44})$$

⁵Genauer heißt ein Operator hermitesch, wenn er zu sich selbst formal adjungiert ist. Er heißt symmetrisch, wenn er zusätzlich dicht definiert ist. Er heißt selbstadjungiert, wenn er symmetrisch ist und die Definitionsbereiche von \mathbf{A} und \mathbf{A}^\dagger übereinstimmen.

⁶Auch hier gibt es in ∞ -dimensionalen Vektorräumen Feinheiten, die für uns nicht relevant sein werden.

- Ist $\{|e_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ ein vollständiges Orthonormalsystem, so

$$\mathbf{1} = \sum_i |e_i\rangle \langle e_i| . \quad (\text{II.45})$$

- Die **Spur** eines Operators \mathbf{A} ist definiert als

$$\text{tr}(\mathbf{A}) = \sum_i \langle e_i | \mathbf{A} e_i \rangle \quad (\text{II.46})$$

mit einem vollständigen System $\{|e_i\rangle\}_i$. Die Spur ist unabhängig von der Wahl des vollständigen Systems. (Beweis siehe Übungen.)

- Das **Produkt** von Operatoren ist definiert als

$$\mathbf{AB} |f\rangle = \mathbf{A} |\mathbf{B}f\rangle = |\mathbf{AB}f\rangle . \quad (\text{II.47})$$

- Der **Kommutator** zweier Operatoren ist

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} . \quad (\text{II.48})$$

Ist $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$, d. h. $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, so sagt man, daß \mathbf{A} und \mathbf{B} **kommutieren**.

- Der **Antikommutator** zweier Operatoren ist definiert als

$$\{\mathbf{A}, \mathbf{B}\} = \mathbf{AB} + \mathbf{BA} . \quad (\text{II.49})$$

- Ist $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ und $|f\rangle$ Eigenvektor zu \mathbf{A} mit Eigenwert a , so ist auch $\mathbf{B} |f\rangle$ Eigenvektor zu \mathbf{A} :

$$\mathbf{AB} |f\rangle = \mathbf{BA} |f\rangle = \mathbf{B} a |f\rangle = a \mathbf{B} |f\rangle . \quad (\text{II.50})$$

(Aber: $\mathbf{B} |f\rangle$ ist nur dann zu $|f\rangle$ proportional, wenn a nicht entartet ist.) Der Eigenraum \mathcal{H}_a von \mathbf{A} zum Eigenwert a ist also invariant unter \mathbf{B} .

- Sind \mathbf{A} und \mathbf{B} hermitesch, $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ und $|f_1\rangle, |f_2\rangle$ Eigenvektoren zu \mathbf{A} mit *verschiedenen* Eigenwerten, so ist $\langle f_1 | \mathbf{B} f_2 \rangle = 0$, denn $\mathbf{AB} |f_2\rangle = a_2 |\mathbf{B} f_2\rangle$ (s. o.), und Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

- **Satz:**

Sind \mathbf{A} und \mathbf{B} selbstadjungiert und ist $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$, so haben \mathbf{A} und \mathbf{B} *gemeinsame* Eigenvektoren, aus denen man eine O. N. Basis von \mathcal{H} konstruieren kann.

- Eine **Funktion** $F(\mathbf{A})$ eines Operators kann man auf zwei Arten definieren:

– Hat $F(x)$ eine Potenzreihenentwicklung,

$$F(x) = \sum_n F_n x^n , \quad (\text{II.51})$$

so kann man definieren

$$F(\mathbf{A}) = \sum_n F_n \mathbf{A}^n , \quad (\text{II.52})$$

zum Beispiel für die Exponentialfunktion $\exp(\mathbf{A})$.

- Für einen Eigenvektor $|\phi_n\rangle$ mit $\mathbf{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$ gilt $F(\mathbf{A})|\phi_n\rangle = F(a_n)|\phi_n\rangle$. Hat der Operator ein vollständiges System von Eigenvektoren, z.B. wenn er selbstadjungiert ist, dann kann man jeden Vektor in solche Eigenvektoren zerlegen, $|g\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle$, und es gilt

$$F(\mathbf{A})|g\rangle = \sum_j c_j F(a_j) |\phi_j\rangle . \quad (\text{II.53})$$

Wenn beide Definitionen angewandt werden können, führen sie zum selben Resultat.

- Ist \mathbf{A} hermitesch, so ist $\exp(i\mathbf{A})$ unitär (siehe Übungen).
- Es ist im allgemeinen $\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) \neq \exp(\mathbf{A} + \mathbf{B})$, falls nicht $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$. Für den allgemeinen Fall, d. h. zwei allgemeine Operatoren \mathbf{C} und \mathbf{D} gilt die **Baker-Campbell-Hausdorff-Formel**

$$\exp(\mathbf{C})\exp(\mathbf{D}) = \exp(\mathbf{C} + \mathbf{D} + Z(\mathbf{C}, \mathbf{D})) \quad (\text{II.54})$$

mit

$$Z(\mathbf{C}, \mathbf{D}) = \frac{1}{2} [\mathbf{C}, \mathbf{D}] + \frac{1}{12} [\mathbf{C}, [\mathbf{C}, \mathbf{D}]] - \frac{1}{12} [\mathbf{D}, [\mathbf{C}, \mathbf{D}]] + \dots . \quad (\text{II.55})$$

- Wenn aber \mathbf{A} und \mathbf{B} jeweils mit ihrem Kommutator vertauschen, d. h. $[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{A}] = 0$ und $[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{B}] = 0$ (dieser Fall tritt in der Quantenmechanik oft auf, z. B. wenn der Kommutator $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ eine komplexe Zahl ist), so gelten die einfacheren Formeln (s. Übungen)

$$\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) = \exp\left(\mathbf{A} + \mathbf{B} + \frac{1}{2} [\mathbf{A}, \mathbf{B}]\right) \quad (\text{II.56})$$

und

$$\exp(\mathbf{A})\exp(\mathbf{B}) = \exp(\mathbf{B})\exp(\mathbf{A})\exp([\mathbf{A}, \mathbf{B}]) . \quad (\text{II.57})$$

- **Tensorprodukt** oder **direktes Produkt** von Operatoren:

Ist \mathbf{A}_1 ein linearer Operator auf \mathcal{H}_1 und \mathbf{A}_2 ein linearer Operator auf \mathcal{H}_2 , so definiert man

$$(\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{A}_2)(|f^1\rangle \otimes |f^2\rangle) = |\mathbf{A}_1 f^1\rangle \otimes |\mathbf{A}_2 f^2\rangle . \quad (\text{II.58})$$

Für einen beliebigen Vektor $|f\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$,

$$|f\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\phi_n\rangle \otimes |\psi_m\rangle , \quad (\text{II.59})$$

gilt dann

$$(\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{A}_2)|f\rangle = \sum_{n,m} c_{nm} |\mathbf{A}_1 \phi_n\rangle \otimes |\mathbf{A}_2 \psi_m\rangle . \quad (\text{II.60})$$

Jedes \mathbf{A}_1 läßt sich in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ **einbetten** als $\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{1}_{\mathcal{H}_2}$.

Für $\mathbf{A}_1 \otimes \mathbf{1}_{\mathcal{H}_2} + \mathbf{1}_{\mathcal{H}_1} \otimes \mathbf{A}_2$ schreiben Physiker oft $\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2$.

II.3 Postulate der Quantenmechanik

Wir geben die Postulate zunächst für den Fall des **reinen Zustands** an – nicht weil dieser wichtiger ist, sondern weil er einfacher ist. Der **gemischte Zustand** ist der allgemeinere und wichtigere. Dieser wird beschrieben durch den statistischer Operator, siehe Kapitel II.5.

Postulate

1. Zustände

Zustände werden beschrieben durch Vektoren⁷ $|\psi\rangle$ in einem Hilbertraum \mathcal{H} .

Bemerkung:

Dies impliziert das Superpositionsprinzip, das wichtigste Prinzip der Quantenmechanik.

2. Observablen

Observablen, d. h. meßbare physikalische Größen, werden beschrieben durch selbstadjungierte Operatoren $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$ auf \mathcal{H} .

Bemerkung:

Dies impliziert die Quantisierung von Meßwerten, da selbstadjungierte Operatoren diskrete Spektren haben können. Es sind aber auch kontinuierliche Spektren möglich.

3. Mögliche Meßwerte

Die möglichen Meßwerte einer Observablen \mathbf{A} sind die Eigenwerte von \mathbf{A} .

Bemerkung:

Dies impliziert, daß Meßwerte immer reell sind.

4. Ausgang der Messung

Sei $\{|\phi_j\rangle\}_j$ ein vollständiges System von normierten Eigenvektoren der Observable \mathbf{A} mit Eigenwerten a_j , d. h. $\mathbf{A}|\phi_j\rangle = a_j|\phi_j\rangle$. Ist das System im Zustand ψ mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$, so ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Einzelmessung an *einem* von vielen gleich präparierten Systemen (dem **quantenmechanischen Ensemble**) den nichtentarteten Meßwert a_j zu erhalten,

$$w_j = |\langle\phi_j|\psi\rangle|^2. \quad (\text{II.61})$$

Ist a_j g_j -fach entartet, so

$$w_j = \sum_{i=1}^{g_j} |\langle\phi_j^i|\psi\rangle|^2, \quad (\text{II.62})$$

worin $\{|\phi_j^i\rangle\}_{i\in\{1,\dots,g_j\}}$ eine O. N. Basis des Eigenraums zu a_j ist. (Dies ist unabhängig von der Wahl dieser Basis.)

Bemerkungen:

- Als Observable ist der Operator \mathbf{A} ein selbstadjungierter Operator und besitzt daher immer ein solches vollständiges System von orthonormierten Eigenvektoren. (Im Fall von entarteten Eigenwerten kann man eine Basis der entsprechenden entarteten Unterräumen orthonormieren.)

⁷genauer: durch Äquivalenzklassen solcher Vektoren, siehe Bemerkung zu Postulat 4 unten

Man kann den Zustand $|\psi\rangle$ in diese vollständige Orthonormalsystem entwickeln, z. B. im nicht-entarteten Fall

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle . \quad (\text{II.63})$$

Damit ist dann⁸ zufolge (II.61)

$$w_j = |\langle\phi_j | \psi\rangle|^2 = |c_j|^2 . \quad (\text{II.65})$$

Man erkennt, daß die Gesamtwahrscheinlichkeit, bei der Messung irgendeinen der Werte $\{a_j\}$ zu erhalten, gleich eins ist, denn

$$\sum_j w_j = \sum_j |c_j|^2 = \langle\psi | \psi\rangle = 1 . \quad (\text{II.66})$$

Analoges gilt für den entarteten Fall.

Bei N Messungen erhält man N_j mal den Wert a_j , und es gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_j}{N} = w_j . \quad (\text{II.67})$$

- Der Mittelwert der Meßwerte bei einer großen Anzahl N von Einzelmessungen ist

$$\frac{1}{N} \sum_n a_n N_n \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sum_n a_n w_n = \sum_n a_n |c_n|^2 . \quad (\text{II.68})$$

Betrachtet man den Erwartungswert von \mathbf{A} , den man häufig auch auf folgende Weisen schreibt

$$\langle\psi | \mathbf{A}\psi\rangle = \langle\psi | \mathbf{A} | \psi\rangle = \langle\mathbf{A}\rangle_\psi = \langle\mathbf{A}\rangle \quad (\text{II.69})$$

(letzteres insbesondere, wenn aus dem Zusammenhang klar ist, in welchem Zustand $|\psi\rangle$ der Erwartungswert genommen werden soll), so findet man

$$\langle\psi | \mathbf{A}\psi\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\phi_i | \mathbf{A}\phi_j\rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j a_j \langle\phi_i | \phi_j\rangle = \sum_j a_j |c_j|^2 . \quad (\text{II.70})$$

Der Mittelwert der Messungen ist also gleich dem Erwartungswert.

Man beachte, daß der Mittelwert oder Erwartungswert aber nicht notwendig der wahrscheinlichste Wert ist. Er kann sogar ein Wert $\notin \{a_j\}$ sein, der also gar nicht als Meßwert auftreten kann. Ein einfaches Beispiel ist eine Spin-Messung (s. folgendes Kapitel), bei der immer $a_j \in \{-\frac{\hbar}{2}, \frac{\hbar}{2}\}$ aber je nach Zustand $|\psi\rangle$ der Mittelwert 0 sein kann.

⁸Falls $|\psi\rangle$ nicht normiert war, muß man die richtigen Wahrscheinlichkeiten bestimmen als

$$w_j = \frac{|c_j|^2}{\langle\psi | \psi\rangle} . \quad (\text{II.64})$$

- Im allgemeinen schwanken die Werte der Einzelmessungen um den Mittelwert. Eine nützliche Größe, um dies zu charakterisieren, ist⁹ das **Schwankungsquadrat** des Operators \mathbf{A} im Zustand $|\psi\rangle$

$$(\Delta\mathbf{A})^2 = \langle (\mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi. \quad (\text{II.72})$$

Man bezeichnet

$$(\Delta\mathbf{A}) = \sqrt{\langle (\Delta\mathbf{A})^2 \rangle} \quad (\text{II.73})$$

als **Standardabweichung**. Es gilt (siehe Übungen)

$$(\Delta\mathbf{A})^2 = \langle \mathbf{A}^2 \rangle - \langle \mathbf{A} \rangle^2 \quad (\text{II.74})$$

und

$$(\Delta\mathbf{A})^2 \geq 0, \quad (\text{II.75})$$

wobei die Gleichheit nur eintritt, falls $|\psi\rangle$ Eigenzustand von \mathbf{A} ist.

- Zwei normierte Zustände mit

$$|\psi'\rangle = e^{i\theta} |\psi\rangle \quad (\theta \in \mathbb{R}) \quad (\text{II.76})$$

ergeben offenbar dieselben Wahrscheinlichkeiten bei einer Messung. Die Eigenwerte der Observablen sind auch von der Normierung der Zustände unabhängig, und die Normierung der Zustände dient nur der Normierung der Wahrscheinlichkeiten. Daher ergeben bei einer Messung alle Zustände $c|\psi\rangle$ mit $c \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ dasselbe Resultat (d. h. denselben Eigenwert der Observable). Wir haben es also genau genommen in der Quantenmechanik nicht mit Zuständen im Hilbertraum \mathcal{H} zu tun, sondern mit **Äquivalenzklassen** von Zuständen, sog. **Strahlen** im Hilbertraum.

Aber: betrachten wir

$$|\psi\rangle = \lambda_1 |\psi_1\rangle + \lambda_2 |\psi_2\rangle. \quad (\text{II.77})$$

Dies ist *nicht* äquivalent zu

$$|\tilde{\psi}\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1} |\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2} |\psi_2\rangle \quad (\text{II.78})$$

wenn nicht $\theta_1 = \theta_2 + 2n\pi$. *Relative* Phasen sind wichtig!

5. Reduktion des Wellenpakets ("Kollaps der Wellenfunktion")

Unmittelbar nach einer Messung der Observable \mathbf{A} mit dem Ergebnis a_n befindet sich das System in einem Eigenzustand zu \mathbf{A} mit Eigenwert a_n .

Bemerkungen:

- Eine Messung ist eine **Projektion!** Vor der Messung hat man den Zustand $|\psi\rangle$, nach der Messung mit Ergebnis a_n dagegen

$$\frac{\mathbf{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \mathbf{P}_n \psi \rangle}}, \quad (\text{II.79})$$

wobei \mathbf{P}_n der Projektionsoperator auf den Eigenzustand zu a_n ist.

⁹Offenbar ist stattdessen nicht dafür geeignet die Größe

$$\langle \mathbf{A} - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi \rangle_\psi = \langle \mathbf{A} \rangle_\psi - \langle \mathbf{A} \rangle_\psi = 0. \quad (\text{II.71})$$

- Unmittelbar nach der Messung (d. h. bevor sich das System entwickeln konnte) ergibt eine erneute Messung von **A** *dasselbe* Resultat.
- Wichtig ist, daß vor der Messung einer Observablen i. a. kein bestimmter Meßwert zugeschrieben werden kann. Die Vorstellung, bei einer Messung würde man bloß einen schon existierenden Wert "nachsehen", ist falsch und widerspricht dem Experiment.¹⁰
- Offenbar ist dieses fünfte Postulat sehr problematisch. Es ergeben sich viele Fragen, die mit dem Geschehen beim Meßprozeß verbunden sind. Wir werden darauf in Abschnitt II.7 ein wenig genauer eingehen.

6. Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung des Systems, d. h. der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ zur Zeit t ist gegeben durch die **Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.80})$$

mit dem **Hamiltonoperator** **H**, der der Observablen "Energie" entspricht.

7. Korrespondenzregeln, kanonische Quantisierung

Die den klassischen Größen **Ort** und **Impuls** entsprechenden Observablen $\mathbf{Q}_i = (\vec{\mathbf{Q}})_i$ und $\mathbf{P}_i = (\vec{\mathbf{P}})_i$ erfüllen in kartesischen Koordinaten die **kanonischen Vertauschungsrelationen**

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] &= -i\hbar\delta_{jk} \\ [\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] &= 0 \\ [\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] &= 0. \end{aligned} \quad (\text{II.81})$$

Betrachtet man eine beliebige klassische physikalische Größe $\mathcal{A}(\vec{x}, \vec{p}, t)$, so erhält man die entsprechende quantenmechanische Observable als $\mathcal{A}(\vec{\mathbf{Q}}, \vec{\mathbf{P}}, t)$, d. h. durch Ersetzen der klassischen Orts- und Impulsvektoren durch die quantenmechanischen Observablen.¹¹

II.4 Zeitentwicklung

Wir beobachten zunächst, daß die Schrödinger-Gleichung eine homogene, lineare Differentialgleichung ist. Damit ist die Zeitentwicklung komplett deterministisch! Ist der Zustand zur Zeit $t = 0$ bekannt, so legt die Schrödinger-Gleichung ihn zu jeder späteren Zeit t fest. Der oft diskutierte "Indeterminismus" der Quantenmechanik ist nicht Folge der Dynamik bzw. der Zeitentwicklung von Zuständen. Er resultiert alleine aus dem Meßprozeß und der statistischen Interpretation der Wellenfunktion in Bezug auf die zu erwartenden Meßwerte.

¹⁰John Bell hat daher vorgeschlagen, den Begriff "Messung" zu vermeiden und stattdessen "Experiment" zu verwenden.

¹¹Bei Produkten der Art $\vec{x} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{x}$ ist diese Vorschrift nicht eindeutig. Dann sollte man die Symmetrisierungsregel

$$\vec{x} \cdot \vec{p} \longrightarrow \frac{1}{2} (\vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{P}} + \vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{Q}}) \quad (\text{II.82})$$

etc. anwenden.

Wir wollen uns in diesem Abschnitt II.4 nun mit dem Fall befassen, daß der Hamilton-Operator \mathbf{H} nicht von der Zeit t abhängt. Mit anderen Worten: wir betrachten ein **konservatives** System. Die sog. **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.83})$$

hat dann die formale Lösung

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (\text{II.84})$$

- Der **Zeitentwicklungsoperator** ist

$$\mathbf{U}_t = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} . \quad (\text{II.85})$$

Offenbar ist \mathbf{U}_t wieder ein *linearer* Operator. Allgemeiner kann man als Zeitentwicklungsoperator definieren $\mathbf{U}(t, t_0)$ mit

$$|\psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (\text{II.86})$$

(was auch für nicht-konservative Systeme möglich ist). Für konservative Systeme gilt dann

$$\mathbf{U}(t, t_0) = e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} , \quad (\text{II.87})$$

und für $t_0 = 0$ erhalten wir obiges $\mathbf{U}_t = \mathbf{U}(t, t_0 = 0)$.

- \mathbf{H} ist ein selbstadjungierter Operator (der Observable Energie zugeordnet), und daher ist \mathbf{U}_t unitär. Daher ist bei der Zeitentwicklung die Norm erhalten,

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{U}_t \psi(0) | \mathbf{U}_t \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \psi(0) \rangle . \quad (\text{II.88})$$

Damit ist auch die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten.

Wir wollen uns nun darauf konzentrieren, wie man die formale Lösung (II.84) benutzen kann, um die Zeitentwicklung des Systems explizit zu berechnen. Da \mathbf{H} hermitesch ist, existiert ein vollständiges System von Eigenzuständen $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$,

$$\mathbf{H} |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle . \quad (\text{II.89})$$

Sind aber die Eigenwerte und zugehörigen Eigenzustände des Hamilton-Operators bekannt, ist auch die Zeitentwicklung des Systems bekannt! Denn wir können den Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ in die Eigenzustände entwickeln,

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0) |\phi_n\rangle \quad (\text{II.90})$$

mit

$$c_n(t_0) = \langle \phi_n | \psi(t_0) \rangle . \quad (\text{II.91})$$

Dann ist

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle &= \sum_n c_n(t_0) e^{-i\mathbf{H}(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t_0) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\phi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle , \end{aligned} \quad (\text{II.92})$$

wobei wir in der zweiten Zeile (II.89) benutzt haben, um die Wirkung von \mathbf{H} auf die Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ durch die Energieeigenwerte E_n auszudrücken. (Dies ist nur für die Eigenzustände so einfach möglich!)

Falls $|\psi(t_0)\rangle$ selbst schon Eigenvektor ist von \mathbf{H} ist, d. h. falls $|\psi(t_0)\rangle = |\phi_n\rangle$, so gilt

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle . \quad (\text{II.93})$$

Eigenzustände entwickeln sich also nur mit einem Phasenfaktor, der nicht meßbar ist, wenn man nur diesen Zustand betrachtet. Die Eigenzustände von \mathbf{H} werden daher als **stationäre Zustände** bezeichnet. Man beachte aber: ein allgemeiner Zustand ψ ist i. a. die Überlagerung von verschiedenen stationären Zuständen, und die entsprechenden Koeffizienten (die $c_n(t)$ in (II.92)) entwickeln sich mit *verschiedenen* Phasen, was zu meßbaren Effekten führt.

Wir haben damit das Problem der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.94})$$

für ein konservatives System komplett auf das Eigenwertproblem

$$\mathbf{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (\text{II.95})$$

abgebildet, aus dem wir die stationären Zustände bestimmen können. Diese Eigenwertgleichung heißt daher **stationäre Schrödinger-Gleichung**.

Die hier betrachteten konservativen Systeme sind in der Physik sehr wichtig. Die Energieerhaltung ist Folge der Invarianz unter Zeittranslationen, die ein Teil der fundamentalen Symmetriegruppe der nicht-relativistischen Quantenmechanik sind, der Galilei-Gruppe. In vielen Anwendungen treten aber auch Probleme auf, in denen der Hamiltonoperator zeitabhängig ist, z. B. wenn wir die Wechselwirkung eines Atoms (beschrieben durch \mathbf{H}) mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld betrachten.

- Für den Erwartungswert eines Operators $\mathbf{A}(t)$ findet man (Beweis: siehe Übungen)

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{A}, \mathbf{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right\rangle . \quad (\text{II.96})$$

Hieraus folgt u. a. das sog. Ehrenfest-Theorem, eine Bewegungsgleichung für die Erwartungswerte von Ort und Impuls.

- Als Folge von (II.96) finden wir:
Ist $[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0$ und \mathbf{A} nicht explizit zeitabhängig, so ist \mathbf{A} bezüglich jedes Zustands zeitunabhängig, d. h. ist erhalten. (Wir werden sehen, daß dies eng mit den Symmetrien des Systems zusammen zusammenhängt.)

Wir haben die Zeitabhängigkeit bisher so betrachtet, daß die Zustände $|\psi(t)\rangle$ zeitabhängig waren, die Operatoren dagegen zeitunabhängig (abgesehen von eventueller expliziter Zeitabhängigkeit), z. B. sind \mathbf{P} , \mathbf{Q} usw. zeitunabhängig. Dies nennt man **Schrödingerbild** oder **Schrödinger-Darstellung**, also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \mathbf{H} |\psi(t)\rangle \quad (\text{II.97})$$

und

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (\text{II.98})$$

Wir können die Zeitabhängigkeit aber auch zum Operator schlagen, so daß die Zustände zeitunabhängig und die Observablen zeitabhängig sind. Dies nennt man dann das **Heisenbergbild** oder die **Heisenberg-Darstellung**. (Diese ist zur Diskussion von Symmetrien oder für viele Zwecke in der Quantenfeldtheorie besonders günstig.) Wir definieren im Heisenbergbild den Operator \mathbf{A}_H durch

$$\mathbf{A}_H = e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} . \quad (\text{II.99})$$

Man findet durch Ableiten (der Term $\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H$ tritt nur für explizit zeitabhängiges \mathbf{A} auf)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{A}_H &= \frac{i\mathbf{H}}{\hbar} e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} + e^{i\mathbf{H}t/\hbar} \dot{\mathbf{A}} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} \left(\frac{-i\mathbf{H}}{\hbar} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \mathbf{A}_H] + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_H, \mathbf{A}_H] + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}_H . \end{aligned} \quad (\text{II.100})$$

Die letzte Gleichung ergibt sich, da offenbar $\mathbf{H}_H = \mathbf{H}$ nach (II.99). Die Zustandsvektoren im Heisenbergbild sind

$$|\psi\rangle_H = e^{i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t)\rangle = |\psi(t=0)\rangle , \quad (\text{II.101})$$

denn

$$\frac{d}{dt} |\psi\rangle_H = \frac{d}{dt} \left(e^{i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t)\rangle \right) = \frac{d}{dt} \left(e^{i\mathbf{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi(t=0)\rangle \right) = 0 . \quad (\text{II.102})$$

Schrödingerbild und Heisenbergbild führen zu identischen Resultaten, z. B.

$$\langle \psi(t) | \mathbf{A} \psi(t) \rangle = \langle \psi |_H \mathbf{A}_H | \psi \rangle_H \quad (\text{II.103})$$

etc.

II.5 Statistischer Operator

Wir haben bisher *reine* Zustände betrachtet, bei denen das System in genau einem Zustand im Hilbertraum ist. Die reinen Zustände nehmen in Lehrbüchern einen breiten Raum ein, weil sie instruktiv und einfach sind. In der Realität liegt die dabei behandelte Situation aber nicht immer vor. Häufig ist der Zustand eines Systems nicht vollständig bekannt. Beispiele sind

- Polarisation von Photonen, die von einer natürlichen Quelle ausgesandt werden,
- Impulsverteilung von Teilchen aus einem Ofen,
- allgemein Systeme im thermischen Gleichgewicht mit Temperatur T , bei denen ein Zustand der Energie E_n mit einer Wahrscheinlichkeit $\sim e^{-E_n/(k_B T)}$ vorliegt.

In solchen Fällen hat man eine unvollständige Information über den tatsächlichen Zustand. Oft ist aber immerhin bekannt, daß bei einem solchen System etwa mit der Wahrscheinlichkeit p_1 der Zustand $|\psi_1\rangle$ vorliegt, mit Wahrscheinlichkeit p_2 der Zustand $|\psi_2\rangle$ usw. Man spricht dann von einem **statistischen Gemisch** von Zuständen. Offenbar ist dann $\sum_i p_i = 1$, denn irgendein Zustand liegt sicher vor. Wir werden im folgenden annehmen, daß die $|\psi_i\rangle$ normiert

sind; sie müssen aber nicht orthogonal sein. Ein Beispiel für ein statistisches Gemisch ist, daß bei einer natürlichen Strahlungsquelle alle Polarisationen des Photons gleich wahrscheinlich sind.

Ist der genaue Zustand bekannt, sagen die Postulate der Quantenmechanik, welche Ergebnisse bei (vielen) Messungen zu erwarten sind. Um eine Vorhersage für ein Gemisch zu erhalten, kann man daher für jeden Zustand die zu erwartenden Meßwerte berechnen und diese mit den Wahrscheinlichkeiten für das Vorliegen des jeweiligen Zustands gewichten. Im Gemisch ist der Mittelwert einer Observablen dann

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \mathbf{A} \psi_i \rangle . \quad (\text{II.104})$$

- *Warnung:* Ein statistisches Gemisch ist keine quantenmechanische Superposition! Eine quantenmechanische Superposition, $\sum_k c_k |\psi_k\rangle$ ist *nicht* äquivalent zu einem Gemisch, in dem mit Wahrscheinlichkeit $|c_1|^2$ der Zustand $|\psi_1\rangle$ vorliegt etc. Dabei würde man Interferenz verwerfen. Wir können dies leicht sehen, indem wir den Erwartungswert eines Operators \mathbf{A} im Zustand $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ betrachten:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_j \rangle \\ &= \sum_i |c_i|^2 \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \mathbf{A} | \psi_j \rangle . \end{aligned} \quad (\text{II.105})$$

Nur der erste Term in der letzten Gleichung entspräche einem statistischen Gemisch, in dem die Zustände $|\psi_i\rangle$ mit Wahrscheinlichkeiten $|c_i|^2$ vorliegen. Der letzte Term enthält aber Interferenzterme. Der Zustand $|\psi\rangle$ stellt also kein statistisches Gemisch dar.

Beim statistischen Gemisch sind zwei verschiedene Wahrscheinlichkeiten im Spiel:

1. Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines Zustands entsprechend der unvollständigen Information über das System (wie in der klassischen statistischen Mechanik),
2. Wahrscheinlichkeit beim Meßprozeß.

Zur Beschreibung des Gemisches (auch gemischter Zustand genannt) benutzt man den **statistischen Operator** oder **Dichteoperator**, oft auch als **Dichtematrix** bezeichnet.¹² Um diese Beschreibung zu verwenden, müssen wir einige der in Abschnitt II.3 diskutierten Postulate allgemeiner formulieren, d. h. für den statistischen Operator anstatt für den reinen Zustand. Die oben diskutierten Postulate für den reinen Zustand werden wir dann als Spezialfälle der allgemeineren Postulate wiederfinden. Die zu ändernden Postulate betreffen die Zustände (Postulat 1), den Ausgang der Messung (Postulat 4), sowie die Zeitentwicklung (Postulat 6).

Postulat 1: Zustände

Zustände werden beschrieben durch den statistischen Operator ρ , einen selbstadjungierten Operator mit nicht-negativen Eigenwerten und $\text{tr } \rho = 1$.

¹²Genaugenommen bezeichnet Dichtematrix die Matrixelemente des Dichteoperators.

Bemerkung:

Da ρ selbstadjungiert ist, existiert ein vollständiges System von orthonormalen Eigenvektoren $|r_n\rangle$, so daß ρ die Darstellung hat

$$\rho = \sum_n p_n |r_n\rangle \langle r_n| \quad (\text{II.106})$$

mit $p_n \geq 0$ und $\sum_n p_n = 1$. Letzteres folgt aus $\text{tr } \rho = 1$. Als Folge davon gilt $0 \leq p_n \leq 1$, was auch der erwarteten Interpretation der p_n als Wahrscheinlichkeiten entspricht.

Postulat 4: Ausgang der Messung

Die Mittelwerte von Messungen einer Funktion F einer Observable \mathbf{A} sind

$$\langle F(\mathbf{A}) \rangle = \text{tr} (\rho F(\mathbf{A})) . \quad (\text{II.107})$$

Postulat 6: Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung des Systems ist gegeben durch die **von Neumann-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\mathbf{H}(t), \rho(t)] . \quad (\text{II.108})$$

Bemerkung:

Aus der Spektralzerlegung (II.106) erhält man durch Ableiten bzw. durch Anwenden der von Neumann-Gleichung (die linear in ρ ist)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) &= \sum_n p_n \left(|\dot{r}_n\rangle \langle r_n| + |r_n\rangle \langle \dot{r}_n| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_n p_n (\mathbf{H} |r_n\rangle \langle r_n| - |r_n\rangle \langle r_n| \mathbf{H}) , \end{aligned} \quad (\text{II.109})$$

woraus man durch Vergleich die zeitabhängige Schrödingergleichung findet,

$$\frac{\partial}{\partial t} |r_n\rangle = \frac{1}{i\hbar} \mathbf{H} |r_n\rangle . \quad (\text{II.110})$$

Damit gilt für ρ (falls \mathbf{H} zeitunabhängig ist)

$$\rho(t) = \mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger \quad (\text{II.111})$$

mit $\mathbf{U}_t = e^{-i\mathbf{H}t/\hbar}$, denn

$$\rho(t) = \sum_n p_n |r_n(t)\rangle \langle r_n(t)| = \sum_n p_n \mathbf{U}_t |r_n(0)\rangle \langle r_n(0)| \mathbf{U}_t^\dagger = \mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger . \quad (\text{II.112})$$

Für Erwartungswerte findet man

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle (t) &= \text{tr} (\rho \mathbf{A}) \\ &= \text{tr} \left(\underbrace{\mathbf{U}_t \rho(0) \mathbf{U}_t^\dagger}_{\rho(t)} \mathbf{A} \right) \\ &= \text{tr} \left(\rho(0) \underbrace{\mathbf{U}_t^\dagger \mathbf{A} \mathbf{U}_t}_{\mathbf{A}(t)} \right) , \end{aligned} \quad (\text{II.113})$$

worin man das Schrödingerbild bzw. das Heisenbergbild wiedererkennt.

- Ein **reiner Zustand** ist einer, in dem ρ ein Projektionsoperator auf einen 1-dimensionalen Unterraum von \mathcal{H} ist, d. h. alle p_n bis auf eines sind gleich Null. Dann ist also

$$\rho = |f\rangle\langle f|. \quad (\text{II.114})$$

In der Tat ist damit

$$\text{tr } \rho = \sum_i \langle e_i | f \rangle \langle f | e_i \rangle = \sum_i \langle f | e_i \rangle \langle e_i | f \rangle = \langle f | f \rangle = 1 \quad (\text{II.115})$$

sowie

$$\rho |f\rangle = |f\rangle \langle f | f \rangle = |f\rangle, \quad (\text{II.116})$$

$|f\rangle$ ist also Eigenzustand mit Eigenwert 1, und alle anderen Eigenwerte verschwinden. Im reinen Fall (und nur dann!) ist

$$\rho^2 = \rho, \quad (\text{II.117})$$

d. h. ρ ist Projektionsoperator, und

$$\text{tr } \rho^2 = 1. \quad (\text{II.118})$$

Ist eine dieser beiden Beziehungen erfüllt, trifft auch die andere zu und es liegt ein reiner Zustand vor. Für Mittelwerte erhält man im reinen Fall

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \text{tr}(|f\rangle\langle f| \mathbf{A}) = \sum_i \langle e_i | f \rangle \langle f | \mathbf{A} e_i \rangle = \sum_i \langle f | \mathbf{A} e_i \rangle \langle e_i | f \rangle = \langle f | \mathbf{A} f \rangle. \quad (\text{II.119})$$

Der Mittelwert ist im reinen Fall gleich dem Erwartungswert.

- Für ein *statistisches Gemisch* gilt dagegen im allgemeinen

$$\rho^2 \neq \rho \quad \text{und} \quad \text{tr } \rho^2 \leq 1. \quad (\text{II.120})$$

Dies erkennt man folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \text{tr } \rho^2 &= \text{tr} \left[\left(\sum_i p_i |r_i\rangle \langle r_i| \right) \left(\sum_j p_j |r_j\rangle \langle r_j| \right) \right] \\ &= \text{tr} \sum_{i,j} p_i p_j |r_i\rangle \langle r_i | r_j\rangle \langle r_j| \\ &= \text{tr} \sum_i p_i^2 |r_i\rangle \langle r_i| \\ &= \sum_{n,i} \langle r_n | p_i^2 |r_i\rangle \langle r_i | r_n \rangle \\ &= \sum_n p_n^2 \langle r_n | r_n \rangle \\ &= \sum_n p_n^2 \\ &\leq 1, \end{aligned} \quad (\text{II.121})$$

wobei im letzten Schritt $0 \leq p_n \leq 1$ ausgenutzt wurde. Die Gleichheit liegt offenbar nur im reinen Fall vor, also wenn genau ein $p_n = 1$ und alle anderen p_n verschwinden.

Man bezeichnet die Diagonalelemente ρ_{nn} des statistischen Operators als **Besetzungen** und die Nicht-Diagonalelemente ρ_{nm} ($n \neq m$) als **Kohärenzen**. Dies ist offenbar stark von der Wahl der Basis abhängig.¹³

II.6 Kommutatoren und Poisson-Klammern

In der klassischen Physik ist ein System durch eine Dichteverteilung $\rho(p, q)$ im Phasenraum beschrieben. Für dieses gilt die **Liouville-Gleichung**

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q) = \{H, \rho\} \quad (\text{II.125})$$

mit der **Poisson-Klammer** $\{.,.\}$

$$\{f, g\} = \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} \right). \quad (\text{II.126})$$

Die Liouville-Gleichung erhält man aus der Erhaltung der Phasenraumdichte

$$0 = \frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (\text{II.127})$$

unter Verwendung der Hamilton-Gleichungen.

¹³Die Motivation für diese Bezeichnungen kann man folgendermaßen verstehen. Betrachten wir normierte (nicht notwendig orthogonale) Zustände $|\psi_k\rangle$, die im Gemisch mit Wahrscheinlichkeiten p_k vorliegen. Dann ist

$$\rho = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|. \quad (\text{II.122})$$

Wählen wir eine (beliebige) Orthonormalbasis $\{|u_n\rangle\}$, so kann man die Zustände $|\psi_k\rangle$ entwickeln als

$$|\psi_k\rangle = \sum_i c_i^{(k)} |u_i\rangle, \quad (\text{II.123})$$

und die Elemente von ρ in der Basis $\{|u_n\rangle\}$ sind dann

$$\begin{aligned} \rho_{nn} &= \langle u_n | \rho | u_n \rangle = \sum_k p_k \langle u_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | u_n \rangle = \sum_k p_k c_n^{(k)} c_n^{(k)*} \\ &= \sum_k p_k \left| c_n^{(k)} \right|^2, \\ \rho_{nm} &= \langle u_n | \rho | u_m \rangle = \sum_k p_k \langle u_n | \psi_k \rangle \langle \psi_k | u_m \rangle \\ &= \sum_k p_k c_n^{(k)} c_m^{(k)*}. \end{aligned} \quad (\text{II.124})$$

Daher kann ρ_{nn} als mittlere Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, das System im Zustand $|u_k\rangle$ zu finden, hängt also mit der sogenannten Besetzung dieses Zustands zusammen. Die Nicht-Diagonalelemente ρ_{nm} ($n \neq m$) enthalten dagegen Interferenzterme zwischen den Zuständen $|u_n\rangle$ und $|u_m\rangle$. Ist ein $\rho_{nm} = 0$, so verschwinden im Mittel alle Interferenzeffekte zwischen den Zuständen $|u_n\rangle$ und $|u_m\rangle$. Die Abhängigkeit dieser Aussagen von der Wahl der Basis $\{|u_n\rangle\}$, in der ρ angegeben wird, ist offensichtlich. Es gibt immer auch eine Basis, in der ρ Diagonalgestalt hat. Es kann aber in vielen Situationen sinnvoll sein, den statistischen Operator in einer Basis zu betrachten, in der er nicht diagonal ist, z. B. wenn man die Zustände einer anderen Basis experimentell gut präparieren oder kontrollieren kann.

Heisenbergs Forderung für den Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik besagt, daß man Poisson-Klammern durch den Kommutator ersetzen soll,

$$\{.,.\} \longrightarrow \frac{1}{i\hbar} [.,.]. \quad (\text{II.128})$$

Aus der Liouville-Gleichung für ρ erhält man so die von Neumann-Gleichung für ρ (und damit die Schrödingergleichung).

II.7 Zum Meßprozeß

... sagen wir später noch etwas.

Kapitel III

Zwei-Zustand-Systeme

III.1 NH₃-Molekül (Ammoniak-Maser)

Als einfachstes Beispiel für ein quantenmechanisches System betrachten wir das Ammoniak (NH₃) Molekül. Eine wichtige Anwendung der quantenmechanischen Eigenschaften dieses Systems ist der Ammoniak-Maser.¹

Das NH₃-Molekül hat zwei Zustände, die zueinander orthogonal sind: in einem befindet sich das N-Atom oberhalb der durch die drei H-Atome aufgespannten Ebene, im anderen darunter.² Wir bezeichnen die beiden orthonormierten Zustände mit $|u\rangle$ und $|d\rangle$ und schreiben sie als

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |d\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.1})$$

Die Dynamik (bzw. die Energie) ist für beide Zustände gleich, so daß der Hamiltonoperator symmetrisch unter der Vertauschung der beiden Zustände sein muß. Das System wird beschrieben durch den (demzufolge symmetrischen) Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E & W \\ W & E \end{pmatrix}, \quad (\text{III.2})$$

wobei $E, W \in \mathbb{R}$. Die Eigenwerte erhält man als Lösungen von

$$\det(\mathbf{H} - x\mathbf{1}) = 0. \quad (\text{III.3})$$

Man findet leicht

$$E_1 = E + W \quad E_2 = E - W. \quad (\text{III.4})$$

Die zugehörigen Eigenvektoren $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit

$$\mathbf{H} |i\rangle = E_i |i\rangle \quad (i = 1, 2) \quad (\text{III.5})$$

¹Maser: Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation, der Maser ist das Analogon zum Laser, emittiert aber im Mikrowellenbereich.

²Natürlich gibt es auch noch andere Zustände, die elektronischen Anregungen oder Schwingungen dieses Moleküls entsprechen. Deren typische Energieskalen sind aber andere als die für die beiden genannten Zustände relevanten. Wir betrachten daher hier nur die beiden beschriebenen Zustände. Deren Existenz setzen wir hier als experimentelle Tatsache voraus, eine Herleitung der Molekülstruktur ist weit komplizierter.

bestimmt man zu

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.6})$$

so daß

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), \quad |d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle). \quad (\text{III.7})$$

Wir wollen annehmen, daß das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|f(t = 0)\rangle = |u\rangle$ ist und wollen seinen Zustand zu einem beliebigen Zeitpunkt bestimmen. Die Zeitabhängigkeit der Eigenzustände von \mathbf{H} ist sofort bekannt, da es sich dabei um stationäre Zustände handelt, die sich mit Phasenfaktoren entsprechend ihren Energieeigenwerten entwickeln. Um die Zeitabhängigkeit des gesamten Systems zu bestimmen, drücken wir daher die Zustände durch die Eigenzustände von \mathbf{H} aus, siehe (III.7). Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} |f(t)\rangle &= \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) |f(0)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e^{-i(E+W)t/\hbar} |1\rangle + e^{-i(E-W)t/\hbar} |2\rangle \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iEt/\hbar} \left[e^{-iWt/\hbar} |1\rangle + e^{iWt/\hbar} |2\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Der Erwartungswert von \mathbf{H} , d. h. der Erwartungswert der Energie, ist also (beachte, daß $\langle 1 | 2 \rangle = 0$)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H} \rangle &= \langle f(t) | \mathbf{H} f(t) \rangle \\ &= \langle f(0) | e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{H} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} f(0) \rangle \\ &= \langle f(0) | \mathbf{H} f(0) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 1 | + \langle 2 |) \mathbf{H} \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle 1 | + \langle 2 |) [(E + W) |1\rangle + (E - W) |2\rangle] \\ &= \frac{1}{2} [(E + W) \langle 1 | 1 \rangle + (E - W) \langle 2 | 2 \rangle] \\ &= \frac{1}{2} (E + W + E - W) \\ &= E. \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß wir bei einer Messung zur Zeit t den Zustand $|u\rangle$ messen, ist

$$\begin{aligned} |\langle u | f(t) \rangle|^2 &= \left| \langle u | \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iEt/\hbar} \left[e^{-iWt/\hbar} |1\rangle + e^{iWt/\hbar} |2\rangle \right] \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} \left| e^{-iWt/\hbar} \langle u | 1 \rangle + e^{iWt/\hbar} \langle u | 2 \rangle \right|^2 \\ &= \left| \frac{e^{-iWt/\hbar} + e^{iWt/\hbar}}{2} \right|^2 \\ &= \cos^2 \left(\frac{Wt}{\hbar} \right), \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

da $\langle u | 1 \rangle = \langle u | 2 \rangle = 1/\sqrt{2}$.

Analog findet man

$$|\langle d | f(t) \rangle|^2 = \sin^2 \left(\frac{Wt}{\hbar} \right). \quad (\text{III.11})$$

Eine Messung zur Zeit t ergibt also mit einer Wahrscheinlichkeit $\cos^2(Wt/\hbar)$ den Meßwert 'N-Atom oben', und mit einer Wahrscheinlichkeit $\sin^2(Wt/\hbar)$ den Meßwert 'N-Atom unten'. In einer Messung findet man das N-Atom aber entweder oben oder unten. Die Wahrscheinlichkeit für die beiden Fälle ändert sich kontinuierlich. Es wäre daher *falsch*, das Resultat so zu interpretieren, daß das N-Atom mit einer Frequenz $W/(2\pi\hbar)$ durch die H_3 -Ebene schwingt.

Wenn $W > 0$, so ist energetisch $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|u\rangle - |d\rangle)$ der Grundzustand. Ist W sehr klein, so ist auch $E_2 - E_1$ sehr klein. (Dies wird im Ammoniak-Maser ausgenutzt.)

Wenn W sehr klein ist, reicht schon eine geringe Wechselwirkung dieses quantenmechanischen Systems mit der Umgebung (durch Stöße, thermische Strahlung etc) aus, um das System vom Zustand $|2\rangle$ in den Zustand $|1\rangle$ zu heben, oder umgekehrt den Übergang $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ zu induzieren. Dabei geht typischerweise der Phasenzusammenhang sehr schnell verloren und es tritt Dekohärenz ein. Dann haben wir es nicht mehr mit einem reinen Zustand zu tun, sondern müssen das System durch einen statistischen Operator beschreiben. Dabei kann dann die Umgebung korrekt berücksichtigt werden.

III.2 Allgemeines Zwei-Zustand-System, Pauli-Matrizen

Der allgemeinste Hamiltonoperator für ein Zwei-Zustand-System ist eine hermitesche 2×2 -Matrix, d. h.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{21}^* \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{III.12})$$

mit $h_{11}, h_{22} \in \mathbb{R}$. Eine Basis des Raums solcher hermiteschen 2×2 -Matrizen ist gegeben durch

$$\{\mathbf{1}, \boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2, \boldsymbol{\sigma}_3\} \quad (\text{III.13})$$

mit den **Pauli-Matrizen**

$$\boxed{\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},} \quad (\text{III.14})$$

die oft auch mit $\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$ bezeichnet werden. Dabei ist $\boldsymbol{\sigma}_3$ so gewählt, daß es diagonal ist. Der allgemeine Hamiltonoperator (III.12) kann dann geschrieben werden als

$$\mathbf{H} = \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \mathbf{1} + \text{Re}(h_{21}) \boldsymbol{\sigma}_1 + \text{Im}(h_{21}) \boldsymbol{\sigma}_2 + \frac{h_{11} - h_{22}}{2} \boldsymbol{\sigma}_3. \quad (\text{III.15})$$

Wichtige Eigenschaften der Pauli-Matrizen sind folgende (siehe auch Übungen):

- Die Eigenwerte der Pauli-Matrizen sind jeweils ± 1 .
-

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \boldsymbol{\sigma}_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Mit der Bezeichnung $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle$ und $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle$ also

$$\sigma_3 |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle . \quad (\text{III.17})$$

•

$$\det \sigma_j = -1 \quad (\text{III.18})$$

•

$$\text{tr } \sigma_j = 0 \quad (\text{III.19})$$

•

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \mathbf{1} \quad (\text{III.20})$$

•

$$\sigma_1 \sigma_2 = -\sigma_2 \sigma_1 = i \sigma_3 , \quad (\text{III.21})$$

und allgemein für den Kommutator zweier Pauli-Matrizen

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{III.22})$$

• Für den Antikommutator zweier Pauli-Matrizen gilt

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad (\text{III.23})$$

• Aus Kombination von Kommutator und Antikommutator erhält man

$$\sigma_k \sigma_l = \delta_{kl} + i \varepsilon_{klm} \sigma_m \quad (\text{III.24})$$

und daraus

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) . \quad (\text{III.25})$$

III.3 Spin $\frac{1}{2}$

Elektronen treten in zwei Zuständen auf. Diese entsprechen dem Freiheitsgrad **Spin**. (Dabei vernachlässigen wir für den Moment alle anderen Freiheitsgrade, wie Ort, Impuls etc.) Das Elektron ist daher ein Zustand im 2-dimensionalen Hilbertraum. Damit ist der allgemeine Hamiltonoperator für das Elektron von der Form (III.12).

Experimenteller Befund ist, daß der Spin mit einem Magnetfeld wechselwirkt. Wir setzen für diese Wechselwirkung – motiviert durch das Experiment, eine wirkliche Herleitung ist erst im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik bzw. der Quantenfeldtheorie (QFT) möglich – an:

$$\mathbf{H} = -\mu \sum_{k=1}^3 B_k \sigma_k = -\mu \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{III.26})$$

mit reellem μ . Hierbei haben wir definiert

$$\vec{B} \cdot \vec{\sigma} = \sum_{k=1}^3 B_k \sigma_k , \quad (\text{III.27})$$

was offenbar als Summe von 2×2 -Matrizen mit Koeffizienten B_k wieder eine 2×2 -Matrix ist.

Wählen wir das Magnetfeld \vec{B} in z -Richtung, $\vec{B} = B\vec{e}_3$, so ist

$$\mathbf{H} = -\mu B \boldsymbol{\sigma}_3 = -\mu \begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & -B \end{pmatrix}. \quad (\text{III.28})$$

Man liest leicht die zugehörigen Energieeigenwerte $\pm\mu B$ ab. Die zugehörigen Eigenvektoren sind

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} && \text{mit Eigenwert } -\mu B \\ |-\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} && \text{mit Eigenwert } +\mu B. \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Wir werden sehen, daß

$$\mu = \frac{e_0 \hbar}{2m_e c} = \mu_B \quad (\text{III.30})$$

Für das Elektron (d. h. für m_e) nennt man μ das **Bohrsche Magneton**, für das Proton spricht man bei der analogen Größe ($m_e \rightarrow m_p$) vom **Kernmagneton**. Häufig schreibt man auch

$$\mu = \frac{q\hbar}{2mc}, \quad (\text{III.31})$$

wobei q die Ladung des Teilchens ist. (Oben ist mit e_0 die Protonladung bezeichnet.)

Wir wollen nun das zeitliche Verhalten studieren, das aus dem obigen Hamiltonoperator resultiert. Wir wollen annehmen, daß $|\chi(0)\rangle$ folgende Überlagerung ist:

$$|\chi(0)\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle. \quad (\text{III.32})$$

Damit ist für alle θ die Norm $\| |\chi(0)\rangle \| = 1$. Wir erhalten

$$\begin{aligned} |\chi(t)\rangle &= \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) \left[\cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \right] \\ &= \exp[-i(-\mu B \boldsymbol{\sigma}_3)t/\hbar] \left[\cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \right] \\ &= \cos \frac{\theta}{2} e^{i\mu B t/\hbar} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\mu B t/\hbar} |-\rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

Der Erwartungswert eines Operators \mathbf{A} im Zustand $|\chi(t)\rangle$ ist

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A} \rangle (t) &= \langle \chi(t) | \mathbf{A} \chi(t) \rangle \\ &= \cos^2 \frac{\theta}{2} \langle + | \mathbf{A} + \rangle + \sin^2 \frac{\theta}{2} \langle - | \mathbf{A} - \rangle \\ &\quad + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-2i\mu B t/\hbar} \langle + | \mathbf{A} - \rangle + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{2i\mu B t/\hbar} \langle - | \mathbf{A} + \rangle. \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Wollen wir z. B. $\langle \boldsymbol{\sigma}_3 \rangle (t)$ bestimmen, so beobachten wir erst, daß $\boldsymbol{\sigma}_3 |\pm\rangle = \pm |\pm\rangle$ und deshalb

$$\langle + | \boldsymbol{\sigma}_3 | + \rangle = 1, \quad \langle - | \boldsymbol{\sigma}_3 | - \rangle = -1, \quad \langle + | \boldsymbol{\sigma}_3 | - \rangle = \langle - | \boldsymbol{\sigma}_3 | + \rangle = 0, \quad (\text{III.35})$$

woraus wir erhalten

$$\langle \sigma_3 \rangle (t) = \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} = \cos \theta. \quad (\text{III.36})$$

Dies ist unabhängig von der Zeit t , denn $[\sigma_3, \mathbf{H}] = 0$.

Die letzte Beobachtung ist allgemeinerer Natur: Ist $[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0$, so auch $[\mathbf{A}, e^{-i\mathbf{H}t/\hbar}] = 0$, und damit

$$\langle e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} f | \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} \mathbf{A} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | \mathbf{A} e^{+i\mathbf{H}t/\hbar} e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} g \rangle = \langle f | \mathbf{A} g \rangle. \quad (\text{III.37})$$

Für $\langle \sigma_1 \rangle (t)$ finden wir dagegen mit $\sigma_1 |\pm\rangle = |\mp\rangle$ und

$$\langle + | \sigma_1 | + \rangle = 0, \quad \langle + | \sigma_1 | - \rangle = 1, \quad \langle - | \sigma_1 | + \rangle = 1, \quad \langle - | \sigma_1 | - \rangle = 0 \quad (\text{III.38})$$

daß

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \rangle (t) &= \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{-2i\mu B t/\hbar} + \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} e^{2i\mu B t/\hbar} \\ &= \sin \theta \cos(2\mu B t/\hbar). \end{aligned} \quad (\text{III.39})$$

Der Erwartungswert von σ_1 oszilliert also mit der Kreisfrequenz

$$\omega_{\text{QM}} = \frac{2\mu B}{\hbar}. \quad (\text{III.40})$$

Diese Größe ist experimentell meßbar, und man findet

$$\omega_{\text{QM}} = \frac{e_0 B}{mc}, \quad (\text{III.41})$$

so daß in der Tat

$$\mu = \frac{e_0 \hbar}{2mc}. \quad (\text{III.42})$$

Um die Begriffe zu fixieren, ist es nützlich, sich den **klassischen Kreisel** und die **Larmor-Präzession** in Erinnerung zu rufen (siehe z. B. Jackson, Kapitel 5.8). Ein Kreisel mit Drehimpuls \vec{S} habe das magnetische Moment $\vec{M} = \gamma \vec{S}$. Er habe einen Winkel θ zur 3-Achse und bewege sich im Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$. Dann erfährt er das Drehmoment $\vec{N} = \vec{M} \times \vec{B}$. Daraus resultiert eine Präzession um die 3-Achse, beschrieben durch

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{S} = \gamma \vec{S} \times \vec{B}, \quad (\text{III.43})$$

mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma |B|$. Die 3-Komponente bleibt zeitlich konstant, $S_3 = |\vec{S}| \cos \theta$. Die 1-Komponente dagegen oszilliert mit ω_L :

$$S_1 = |\vec{S}| \sin \theta \cos(\omega_L t). \quad (\text{III.44})$$

Daraus ergibt sich folgende Korrespondenz zur Quantenmechanik:

Klassische Physik	Quantenphysik
Energie $H = -\vec{M} \cdot \vec{B}$	Hamiltonoperator $\mathbf{H} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\mu \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$
$\omega_L = \gamma B $	d. h. $\vec{M} = \mu \vec{\sigma} = \frac{e_0 \hbar}{2mc} \vec{\sigma}$
$\vec{S} = \frac{1}{\gamma} \vec{M}$	$\omega_{\text{QM}} = \frac{2\mu}{\hbar} B $
	d. h. $\gamma = \frac{2\mu}{\hbar}$
	$\vec{S} = \frac{\hbar}{2\mu} \vec{M} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$

Insbesondere ist es also sinnvoll, den **Spinoperator** $\vec{\mathbf{S}}$ zu definieren als

$$\vec{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}. \quad (\text{III.45})$$

Tatsächlich findet man für das Elektron, daß

$$\vec{\mathbf{M}} = g \frac{e_0}{2mc} \frac{\hbar \vec{\sigma}}{2} = g \frac{e_0}{2mc} \vec{\mathbf{S}}, \quad (\text{III.46})$$

worin $g_e \simeq 2$ der **Landé-Faktor** ist.

Ein wichtiger Effekt ist, daß der *klassische* Kreisel nach der Zeit $T = \frac{2\pi}{\omega_L} = \frac{\pi\hbar}{\mu B}$ wieder in der Ausgangslage ist, der quantenmechanische Zustand dagegen ist nach der Zeit $T = \frac{2\pi}{\omega_{\text{QM}}} = \frac{2\pi\hbar}{2\mu B}$

$$\begin{aligned} |\chi(T)\rangle &= \cos \frac{\theta}{2} \underbrace{e^{i\mu BT/\hbar}}_{=e^{i\pi}} |+\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{-i\mu BT/\hbar} |-\rangle \\ &= -|\chi(t=0)\rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

und damit ist erst nach $2T$ wieder $|\chi(2T)\rangle = |\chi(0)\rangle$. Dies ist irrelevant für Einteilchenexperimente, aber wichtig für Interferenzeffekte!

Die wirkliche Grundlage des Spins in der Quantenmechanik erschließt sich erst beim Studium der Darstellungstheorie der Drehgruppe bzw. der Rotationen im dreidimensionalen Raum.

III.4 Messungen an Spin- $\frac{1}{2}$ Systemen

Wir haben für ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ im Magnetfeld \vec{B} den Hamiltonoperator

$$\mathbf{H} = -\frac{2\mu}{\hbar} \vec{\mathbf{S}} \cdot \vec{B} = -\frac{2\mu}{\hbar} \sum_{i=1}^3 \mathbf{S}_i B_i. \quad (\text{III.48})$$

Die Zustände von $\vec{\mathbf{M}}$ bzw. $\vec{\mathbf{S}}$ können im inhomogenen Magnetfeld getrennt werden, wie z. B. im Stern-Gerlach-Experiment.

Reine Zustände

Es liege der reine Zustand $|\chi\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ vor, so daß

$$\mathbf{S}_3 |\chi\rangle = \frac{\hbar}{2} |\chi\rangle. \quad (\text{III.49})$$

Dann wird bei einer Einzelmessung von \mathbf{S}_3 mit der Wahrscheinlichkeit 1 der Wert $\frac{\hbar}{2}$ gefunden. Der Erwartungswert von \mathbf{S}_3 in diesem Zustand ist $\langle \mathbf{S}_3 \rangle = \frac{\hbar}{2}$, der Erwartungswert von \mathbf{S}_1 in diesem Zustand ist dagegen $\langle \mathbf{S}_1 \rangle = 0$. (Dies entspricht gerade $\theta = 0$ in obiger Rechnung, siehe (III.39).) Um die Wahrscheinlichkeit der Ergebnisse einer Einzelmessung von \mathbf{S}_1 zu bestimmen, entwickeln wir nach Eigenzuständen von \mathbf{S}_1 ,

$$|\xi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |\xi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.50})$$

mit Eigenwerten

$$\mathbf{S}_1 |\xi_+\rangle = \frac{\hbar}{2} |\xi_+\rangle \quad \mathbf{S}_1 |\xi_-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\xi_-\rangle. \quad (\text{III.51})$$

Eine Einzelmessung von \mathbf{S}_1 am Zustand $|\chi\rangle$ ergibt dann die Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} |\langle \xi_+ | \chi \rangle|^2 &= \frac{1}{2} & \text{für } +\frac{\hbar}{2} \\ |\langle \xi_- | \chi \rangle|^2 &= \frac{1}{2} & \text{für } -\frac{\hbar}{2}. \end{aligned} \quad (\text{III.52})$$

Hat die Messung $+\frac{\hbar}{2}$ ergeben, ist der Zustand $|\xi_+\rangle$, und eine erneute Einzelmessung von \mathbf{S}_1 ergibt mit Wahrscheinlichkeit 1 wieder $+\frac{\hbar}{2}$. Eine Einzelmessung von \mathbf{S}_3 unmittelbar nach der Messung von \mathbf{S}_1 ergibt aber mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ den Wert $+\frac{\hbar}{2}$ und mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ den Wert $-\frac{\hbar}{2}$.

Allgemeiner Spin- $\frac{1}{2}$ Zustand

Ein allgemeiner Spin- $\frac{1}{2}$ Zustand wird durch einen statistischen Operator beschrieben. Dieser ist selbstadjungiert und kann daher entwickelt werden in den $\mathbf{1}$ -Operator und die Pauli-Matrizen σ_i :

$$\rho = \alpha \mathbf{1} + \sum_{i=1}^3 P_i \sigma_i = \begin{pmatrix} \alpha + P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & \alpha - P_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{III.53})$$

wobei $\alpha, P_i \in \mathbb{R}$. Aus der Bedingung $\text{tr } \rho = 1$ folgt

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad (\text{III.54})$$

und aus der Nicht-Negativität der Eigenwerte von ρ folgt

$$\sum_{i=1}^3 P_i^2 \leq \frac{1}{4}. \quad (\text{III.55})$$

Man erhält für den Erwartungswert der Komponenten des Spinoperators in diesem allgemeinen Zustand

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \text{tr}(\rho \mathbf{S}_i) = \hbar P_i. \quad (\text{III.56})$$

Den Vektor \vec{P} bezeichnet man daher als **Polarisation**.

Ist speziell der Ausgangszustand $|\xi_+\rangle$ (s. o.), so ist $\langle \mathbf{S}_1 \rangle = \frac{\hbar}{2}$, und der zugehörige statistische Operator

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{2} \mathbf{1} + \frac{1}{2} \sigma_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.57})$$

Ist das System nicht perfekt isoliert, tritt durch Wechselwirkung mit der Umgebung Dekohärenz ein, wodurch die nicht-diagonalen Elemente von ρ verschwinden, $\rho^{(1)} \rightarrow \frac{1}{2} \mathbf{1}$. Wenn dann \mathbf{S}_3 mit dem Ergebnis $+\frac{\hbar}{2}$ gemessen wird, so reduziert sich

$$\rho \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{III.58})$$

Es bleibt die philosophisch interessante Frage, was beim Meßprozeß mit dem Rest passiert.

Kapitel IV

Orts- und Impulsraum

Bisher haben wir Zustände im abstrakten Hilbertraum betrachtet. Jetzt wollen wir Darstellungen wählen, die für bestimmte Probleme günstig sind. Die Darstellung im Ortsraum ist z. B. für Vorgänge im Raum sehr günstig. Danach werden wir die Impulsdarstellung kennenlernen, die für andere Probleme wie z. B. Streuprozesse besonders günstig ist.

Die Hamiltonsche Formulierung der Mechanik und die Darstellung von klassischen mechanischen Vorgängen als Trajektorien im Phasenraum zeigen uns, daß zwischen Koordinaten und Impulsen eine Symmetrie besteht. Für die Quantenmechanik können analog zur Darstellung im Ortsraum auch eine Darstellung im Impulsraum formulieren. Keine der beiden Darstellungen ist besser oder schlechter als die andere. Wie wir aus den Postulaten der Quantenmechanik sehen, ist die komplette Information in abstrakten Zuständen im Hilbertraum enthalten. Sowohl Orts- als auch Impulsraum sind nur mögliche Darstellungen dieser abstrakten Zustände. Wir können jederzeit diejenige Darstellung benutzen, die für ein gegebenes Problem günstiger ist. (Es gibt sogar Probleme, für eine gemischte Darstellung günstig ist, wobei man z. B. eine Koordinate im Impulsraum und zwei Koordinaten im Ortsraum behandelt.)

IV.1 Ortsraum

Wir wählen als Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$, d. h. den Raum der komplexwertigen, quadratintegrierbaren Funktionen auf dem d -dimensionalen Raum \mathbb{R}^d , wobei wir schreiben $\vec{x} = (x_1, \dots, x_d)$. Die Elemente von \mathcal{H} sind also Abbildungen, die wir **Wellenfunktionen** oder genauer **Ortswellenfunktionen** (oder auch Ortsraumwellenfunktionen) nennen,

$$\begin{aligned} \psi : \mathbb{R}^d &\longrightarrow \mathbb{C} \\ \vec{x} &\longmapsto \psi(\vec{x}) \end{aligned} \tag{IV.1}$$

mit

$$\langle \psi | \psi \rangle < \infty, \tag{IV.2}$$

wobei das Skalarprodukt auf \mathcal{H} definiert ist als

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \phi(\vec{x}). \tag{IV.3}$$

Anwendungen sind z. B. für $d = 1$ lineare Modelle, für $d = 3$ ein Teilchen im Raum, für $d = 6$ zwei Teilchen im Raum etc.

Die verschiedenen Größen (Zustände, Operatoren etc.) im abstrakten Hilbertraum haben dann folgende Darstellung im Ortsraum:

abstrakter Hilbertraum	Ortsraum
\mathcal{H}	$\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
$ \psi\rangle \in \mathcal{H}$	$\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
Ortsoperator $\vec{\mathbf{Q}}$	\vec{x}
Komponente \mathbf{Q}_k des Ortsoperators	x_k
$\vec{\mathbf{Q}} \psi\rangle$	$\vec{x}\psi(\vec{x})$
$\mathbf{Q}_k \psi\rangle$	$x_k\psi(\vec{x})$
$\langle \mathbf{Q}_k \rangle = \langle \psi \mathbf{Q}_k \psi \rangle$	$\int d^d x \psi^*(\vec{x}) x_k \psi(\vec{x})$

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum** ist

$$|\psi(\vec{x})|^2 = \psi^*(\vec{x})\psi(\vec{x}), \quad (\text{IV.4})$$

wie man an obiger Ortsraumdarstellung des Erwartungswerts des Ortsoperators erkennen kann.

Als nächstes suchen wir eine Ortsraumdarstellung der Vertauschungsrelation

$$[\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] = -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1}, \quad (\text{IV.5})$$

bzw. eine dafür geeignete Form für den Impulsoperator \mathbf{P} . Hierzu beobachten wir, daß

$$\begin{aligned} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}\right) (x_k \psi(\vec{x})) &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j} x_k\right) \psi(\vec{x}) - i\hbar x_k \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}) \\ &= -i\hbar \delta_{jk} \psi(\vec{x}) + x_k \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

d. h.

$$\left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}, x_k\right] \psi(\vec{x}) = -i\hbar \delta_{jk} \psi(\vec{x}). \quad (\text{IV.7})$$

Damit können wir auch die Darstellung folgender Größen im Ortsraum angeben:

abstrakter Hilbertraum	Ortsraum
$[\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] = -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1}$	$\left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}, x_k\right] \psi(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \delta_{jk} \psi(\vec{x})$
$\mathbf{P}_k \psi\rangle$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{x})$
$\vec{\mathbf{P}} \psi\rangle$	$-i\hbar \nabla \psi(\vec{x})$
$[\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] = 0$	$(x_j x_k - x_k x_j) \psi(\vec{x}) = 0$
$[\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] = 0$	$-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial x_j}\right) \psi(\vec{x}) = 0$

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse m im Potential V , der im abstrakten Hilbertraum die Form

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\vec{\mathbf{Q}}) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^3 \mathbf{P}_j^2 + V(\mathbf{Q}_k) \quad (\text{IV.8})$$

hat, ist im Ortsraum demzufolge gegeben durch

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + V(x_k). \quad (\text{IV.9})$$

Es ist zu beachten, daß die Operatoren im Ortsraum immer auf eine Wellenfunktion anzuwenden sind. Oft werden Operatorrelationen angegeben, die nur in diesem Sinne gelten.

Die Selbstadjungiertheit der Operatoren \mathbf{Q}_k bzw. \mathbf{P}_k , also

$$\langle \psi | \mathbf{Q}_k \phi \rangle = \langle \mathbf{Q}_k \psi | \phi \rangle \quad \text{bzw.} \quad \langle \psi | \mathbf{P}_k \phi \rangle = \langle \mathbf{P}_k \psi | \phi \rangle, \quad (\text{IV.10})$$

kann man im Ortsraum folgendermaßen überprüfen. Es ist

$$\int d^d x \psi^*(\vec{x}) x_k \phi(\vec{x}) = \int d^d x (x_k \psi(\vec{x}))^* \phi(\vec{x}), \quad (\text{IV.11})$$

da x_k reell ist. Analog ist

$$\begin{aligned} \int d^d x \psi^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \phi(\vec{x}) &= -\frac{\hbar}{i} \int d^d x \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \psi^*(\vec{x}) \right) \phi(\vec{x}) \\ &= \int d^d x \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi(\vec{x}) \right)^* \phi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

wobei wir im ersten Schritt eine partielle Integration durchgeführt haben und ausnutzen, daß der zugehörige Oberflächenterm verschwindet, weil $\psi(\vec{x}), \psi^*(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$ als quadratintegrale Funktionen im Unendlichen gegen Null gehen.

IV.2 Impulsraum

Für die Darstellung im Impulsraum können wir analog vorgehen, wobei wir jetzt Wellenfunktionen betrachten wollen, die vom Impuls abhängen, sog. **Impulsraumwellenfunktionen**. Wir finden dann für die abstrakten Objekte im Hilbertraum folgende Darstellung im Impulsraum:

abstrakter Hilbertraum	Impulsraum
\mathcal{H}	$\mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
$ \tilde{\psi}\rangle \in \mathcal{H}$	$\tilde{\psi}(\vec{p}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$
Impulsoperator $\vec{\mathbf{P}}$	\vec{p}
Komponente \mathbf{P}_k des Impulsoperators	p_k
$\vec{\mathbf{P}} \tilde{\psi}\rangle$	$\vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p})$
$\mathbf{P}_k \tilde{\psi}\rangle$	$p_k\tilde{\psi}(\vec{p})$
$\langle \mathbf{P}_k \rangle = \langle \tilde{\psi} \mathbf{P}_k \psi \rangle$	$\int d^d p \tilde{\psi}^*(\vec{p}) p_k \tilde{\psi}(\vec{p})$

Hier erkennt man ab, daß

$$|\tilde{\psi}(\vec{p})|^2 = \tilde{\psi}^*(\vec{p}) \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (\text{IV.13})$$

als **Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum** interpretiert werden kann.

Ganz analog zu den Überlegungen im Falle des Ortsraums finden wir im Impulsraum weiter (man beachte aber die Vorzeichen!):

abstrakter Hilbertraum

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_k] &= -i\hbar \delta_{jk} \mathbf{1} \\ \mathbf{Q}_k |\tilde{\psi}\rangle & \\ \vec{\mathbf{Q}} |\tilde{\psi}\rangle & \\ [\mathbf{P}_j, \mathbf{P}_k] &= 0 \\ [\mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_k] &= 0 \end{aligned}$$

Impulsraum

$$\begin{aligned} \left[p_j, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} \right] \tilde{\psi}(\vec{p}) &= -i\hbar \delta_{jk} \tilde{\psi}(\vec{p}) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial p_k} \tilde{\psi}(\vec{p}) & \\ i\hbar \nabla \tilde{\psi}(\vec{p}) & \\ (p_j p_k - p_k p_j) \tilde{\psi}(\vec{p}) &= 0 \\ -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \tilde{\psi}(\vec{p}) &= 0 \end{aligned}$$

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse m im Potential V ist dann in der Impulsraumdarstellung

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(i\hbar \nabla). \quad (\text{IV.14})$$

Auch im Impulsraum ist zu beachten, daß Operatoren bzw. Identitäten zwischen Operatoren immer in Wirkung auf Wellenfunktionen zu verstehen sind.

IV.3 Übergang zwischen Orts- und Impulsraum

Der Zusammenhang zwischen dem Ortsraum und dem Impulsraum ist durch die Fourier-Transformation gegeben, wie wir im folgenden sehen werden.

Die Fourier-Transformation kann allgemein in d Dimensionen genutzt werden, die dann auftretenden Exponentialfaktoren sind

$$\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) = \prod_{j=1}^d \exp(-ik_j x_j). \quad (\text{IV.15})$$

Damit ist die Fourier-Transformation definiert als¹

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{k}) &= \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

und ihre Inverse ist

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{+i\vec{k} \cdot \vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{k}). \quad (\text{IV.17})$$

Dann gilt (siehe Übungen)

$$\mathcal{F} \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}); \vec{k} \right] = ik_j \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}], \quad (\text{IV.18})$$

$$\mathcal{F}[x_j \psi(\vec{x}); \vec{k}] = i \frac{\partial}{\partial k_j} \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}]. \quad (\text{IV.19})$$

Wir suchen nun eine Abbildung vom Orts- in den Impulsraum

$$\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d) \longrightarrow \tilde{\psi}(\vec{p}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d) \quad (\text{IV.20})$$

¹Oft verteilt man die Faktoren (2π) in der Fourier-Transformation und ihrer Inversen anders. Wir wählen hier das symmetrische Auftreten dieser Faktoren.

mit

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi(\vec{x}) \longrightarrow p_j \tilde{\psi}(\vec{p}) \quad (\text{IV.21})$$

$$x_j \psi(\vec{x}) \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j} \tilde{\psi}(\vec{p}). \quad (\text{IV.22})$$

Gemäß (IV.18) und (IV.19) wird dies gerade durch die Fourier-Transformation erfüllt, nämlich

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \mathcal{F}[\psi(\vec{x}); \vec{k}] \quad (\text{IV.23})$$

mit der **de Broglie-Relation**

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}, \quad (\text{IV.24})$$

d. h. wir haben die Abbildung

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d x \exp\left(-\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right) \psi(\vec{x}) \quad (\text{IV.25})$$

mit der Inversen

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d k \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \tilde{\psi}(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^d} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d p}{\hbar^d} \exp\left(\frac{i\vec{p} \cdot \vec{x}}{\hbar}\right) \tilde{\psi}\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right), \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

und die gewünschten Relationen (IV.21) und (IV.22) sind hiermit leicht zu überprüfen.

Oft schreibt man statt $\tilde{\psi}(\vec{p}/\hbar)$ auch $\tilde{\psi}(\vec{p})$. Weiter schreibt man oft einfach $\psi(\vec{p})$ statt $\tilde{\psi}(\vec{p})$ für die zu $\psi(\vec{x})$ gehörende Impulsraumwellenfunktion. Dann kennzeichnet nur das Argument, ob der Orts- oder Impulsraum gemeint ist. In der Literatur (insbesondere zur Quantenfeldtheorie) werden oft sogenannte **natürliche Einheiten** benutzt, bei denen man neben $\hbar = 1$ auch die Lichtgeschwindigkeit $c = 1$ setzt.

Nützliche Informationen im Zusammenhang mit der Fourier-Transformation sind die folgenden.

- Ist $\psi(\vec{x}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$, so auch $\tilde{\psi}(\vec{k}) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^d)$.
- Das **Theorem von Plancherel** besagt, daß die Fourier-Transformation unitär ist, also

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\phi} \rangle. \quad (\text{IV.27})$$

- Für die Gaußsche Glockenkurve in d Dimensionen gilt mit $\vec{a} \in \mathbb{R}^d$ und $\lambda \in \mathbb{R}$

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-\lambda(\vec{x}-\vec{a})^2} = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{\frac{d}{2}}, \quad (\text{IV.28})$$

und diese Relation kann für $\text{Re } \lambda > 0$ komplex fortgesetzt werden.

- Es gelten die sehr nützlichen Distributionsidentitäten ($\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^d$)

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d x e^{-i(\vec{k}-\vec{a})\cdot\vec{x}} = (2\pi)^d \delta(\vec{k} - \vec{a}) \quad (\text{IV.29})$$

und

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{b})} = (2\pi)^d \delta(\vec{x} - \vec{b}). \quad (\text{IV.30})$$

Zum Beispiel ist für $d = 1$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}. \quad (\text{IV.31})$$

Kapitel V

Harmonischer Oszillator

In der klassischen Physik ist der harmonische Oszillator in einer Raumdimension durch das Potential

$$V(x) = \frac{1}{2}Dx^2 \quad (\text{V.1})$$

beschrieben. Für ein Teilchen der Masse m in diesem Potential ergibt sich die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dV}{dx} = -Dx. \quad (\text{V.2})$$

Die allgemeine Lösung ist eine harmonische Schwingung der Form

$$x = x_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (\text{V.3})$$

mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad (\text{V.4})$$

durch die man das Potential für ein Teilchen der Masse m also ausdrücken kann als

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (\text{V.5})$$

Mit der kinetischen Energie

$$T = \frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{V.6})$$

ist daher die Energie

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \quad (\text{V.7})$$

Eine wichtige Anwendung des harmonischen Oszillators liegt in der Beschreibung kleiner Schwingungen um ein lokales Minimum eines beliebigen (differenzierbaren) Potentials, d. h. kleiner Schwingungen um eine stabile Ruhelage. Mit dieser Methode kann man für viele Probleme eine gute Näherung finden.

Eine weitere Anwendung des harmonischen Oszillators liegt in der Beschreibung des elektromagnetischen Feldes, das als Überlagerung unendlich vieler harmonischer Oszillatoren (Moden) aufgefaßt werden kann. In der Quantenfeldtheorie findet man, daß man das elektromagnetische Feld quantisiert, indem man diese einzelnen Moden als quantenmechanische harmonische Oszillatoren beschreibt.

Aufgrund seiner vielen Anwendungen ist der quantenmechanische harmonische Oszillator enorm wichtig. Zudem stellt er eines der wenigen exakt lösbaren Probleme der Quantenmechanik dar. An ihm kann man viele wichtige Effekte der Quantenmechanik exemplarisch studieren. Außerdem kann er für viele nicht exakt lösbare Probleme als Ausgangspunkt für eine systematische Näherungsmethode benutzt werden, siehe das spätere Kapitel zur Störungstheorie.

V.1 1-dimensionaler harmonischer Oszillator

V.1.a Leiteroperatoren und Spektrum

Den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators in einer Dimension erhalten wir aus der Hamiltonfunktion (d. h. der Energie E):

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{Q}^2. \quad (\text{V.8})$$

Wir werden sehen, daß man die Energieeigenwerte dieses Problems rein algebraisch bestimmen kann. Ein solches Verfahren ist in ähnlicher Form häufig in der Quantenmechanik sehr nützlich.

Zur Vereinfachung der Notation definieren wir

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Q}} &= \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \mathbf{Q} \\ \hat{\mathbf{P}} &= \sqrt{\frac{1}{m\omega\hbar}} \mathbf{P}, \end{aligned} \quad (\text{V.9})$$

so daß

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{P}}^2 + \hat{\mathbf{Q}}^2 \right) \hbar\omega. \quad (\text{V.10})$$

Aus den kanonischen Vertauschungsrelationen $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = -i\hbar$, $[\mathbf{P}, \mathbf{P}] = [\mathbf{Q}, \mathbf{Q}] = 0$ folgt

$$[\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}}] = -i, \quad [\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{P}}] = [\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{Q}}] = 0. \quad (\text{V.11})$$

Weiter definieren wir die sog. **Leiteroperatoren**

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}} \right) \\ \mathbf{A}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.12})$$

\mathbf{A} heißt **Absteigeoperator**, \mathbf{A}^\dagger heißt **Aufsteigeoperator**. \mathbf{A} und \mathbf{A}^\dagger sind nicht hermitesch. Sie sind aber zueinander adjungiert,

$$(\mathbf{A}^\dagger)^\dagger = \mathbf{A}, \quad (\mathbf{A})^\dagger = \mathbf{A}^\dagger. \quad (\text{V.13})$$

Mit diesen Leiteroperatoren ist

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Q}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\mathbf{A}^\dagger + \mathbf{A} \right) \\ \hat{\mathbf{P}} &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\mathbf{A}^\dagger - \mathbf{A} \right). \end{aligned} \quad (\text{V.14})$$

Wir definieren noch den Operator

$$\mathbf{N} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A}. \quad (\text{V.15})$$

Offenbar ist \mathbf{N} hermitesch, $\mathbf{N}^\dagger = \mathbf{N}$.

Es ist dann

$$\mathbf{H} = \left(\mathbf{N} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega, \quad (\text{V.16})$$

denn

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}}) (\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}}^2 + i\hat{\mathbf{Q}}\hat{\mathbf{P}} - i\hat{\mathbf{P}}\hat{\mathbf{Q}} + \hat{\mathbf{P}}^2) \\ &= \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{Q}}^2 + \hat{\mathbf{P}}^2 - \mathbf{1}) \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

Weiter ist

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}^\dagger] = \mathbf{1}, \quad (\text{V.18})$$

denn

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}^\dagger] = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{P}}] = \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{Q}}] - \frac{i}{2} [\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}] = \mathbf{1}. \quad (\text{V.19})$$

Nun ist

$$\langle \psi | \mathbf{N} \psi \rangle = \langle \mathbf{A} \psi | \mathbf{A} \psi \rangle \geq 0. \quad (\text{V.20})$$

Sei $|\psi_\nu\rangle$ normierter Eigenvektor zu \mathbf{N} mit Eigenwert ν ,

$$\mathbf{N} |\psi_\nu\rangle = \nu |\psi_\nu\rangle, \quad \langle \psi_\nu | \psi_\nu \rangle = 1. \quad (\text{V.21})$$

Wegen (V.20) sind alle Eigenwerte von \mathbf{N} nicht-negativ,

$$\nu \geq 0. \quad (\text{V.22})$$

Es gilt

$$\mathbf{A} |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu} |\psi_{\nu-1}\rangle, \quad (\text{V.23})$$

wir wir nun sehen wollen. Zunächst zur die Normierung:

$$\langle \mathbf{A} \psi_\nu | \mathbf{A} \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \psi_\nu \rangle = \langle \psi_\nu | \mathbf{N} \psi_\nu \rangle = \nu. \quad (\text{V.24})$$

Außerdem

$$\begin{aligned} \mathbf{N} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle &= \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle \\ &= \underbrace{([\mathbf{A}^\dagger, \mathbf{A}] + \mathbf{A} \mathbf{A}^\dagger)}_{=-\mathbf{1}} \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle \\ &= (-\mathbf{A} + \mathbf{A} \mathbf{N}) |\psi_\nu\rangle \\ &= (-1 + \nu) \mathbf{A} |\psi_\nu\rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.25})$$

d. h. $\mathbf{A} |\psi_\nu\rangle$ ist Eigenvektor zu \mathbf{N} mit Eigenwert $(\nu - 1)$ und damit proportional zu $|\psi_{\nu-1}\rangle$, womit wir (V.23) gezeigt haben.

Durch Iteration erhalten wir

$$\mathbf{A}^n |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu(\nu-1)\cdots(\nu-n+1)} |\psi_{\nu-n}\rangle \quad (\text{V.26})$$

für jede beliebige positive ganze Zahl n , woraus sich der Name *Absteigeoperator* für \mathbf{A} erklärt. Wir hatten gesehen, daß alle Eigenwerte zu \mathbf{N} nicht-negativ sein müssen (siehe (V.22)). Daher muß die Prozedur (V.26) abbrechen, denn sonst würde $\nu-n$ für hinreichend große n negative Werte annehmen. Das Abbrechen der Prozedur (V.26) erfordert aber, daß alle Eigenwerte ν von \mathbf{N} ganzzahlig sind. Denn dann wird

$$\mathbf{A}^{n+1} |\psi_n\rangle = \sqrt{n(n-1)\cdots(n-n)} |\psi_{n-n-1}\rangle = 0, \quad (\text{V.27})$$

und man kann tatsächlich nicht zu tieferen (negativen) Eigenwerten von \mathbf{N} absteigen. Es gibt also mindestens ein $|\psi_0\rangle$ mit Eigenwert 0 zu \mathbf{A} (und damit zu \mathbf{N}):

$$\mathbf{A} |\psi_0\rangle = 0. \quad (\text{V.28})$$

Wir werden weiter unten sehen, daß der Zustand $|\psi_0\rangle$ eindeutig bestimmt ist.

Aus $|\psi_0\rangle$ können alle Eigenzustände zu \mathbf{N} (und damit zu \mathbf{H}) konstruiert werden durch Anwenden des Aufsteigeoperators (siehe Übungen):

$$\mathbf{A}^\dagger |\psi_\nu\rangle = \sqrt{\nu+1} |\psi_{\nu+1}\rangle \quad (\text{V.29})$$

und durch Iteration

$$(\mathbf{A}^\dagger)^n |\psi_0\rangle = \sqrt{n(n-1)\cdots 1} |\psi_n\rangle = \sqrt{n!} |\psi_n\rangle. \quad (\text{V.30})$$

Dies erklärt den Namen *Aufsteigeoperator*. (Auch die Zustände $|\psi_n\rangle$ sind eindeutig bestimmt, siehe unten und Übungen).

Wir sehen also, daß die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (\text{V.31})$$

sind, und die zugehörigen Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ können aus dem Zustand $|\psi_0\rangle$ durch Anwenden von $(\mathbf{A}^\dagger)^n$ erzeugt werden.

Das Energiespektrum des harmonischen Oszillators ist also in der Quantenmechanik *quantisiert*, während in der klassische harmonische Oszillator kontinuierliche Energiewerte annehmen kann. Man bezeichnet n als **Quantenzahl** des harmonischen Oszillators, da durch sie die Zustände charakterisiert. Den niedrigsten Zustand, $n=0$, bezeichnet man als **Grundzustand**. Die zugehörige Energie

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega \quad (\text{V.32})$$

bezeichnet man als **Grundzustandsenergie**. Sie wird auch die **Nullpunktsenergie** des harmonischen Oszillators genannt.

Da die Zustände $|\psi_n\rangle$ durch die Quantenzahl n eindeutig bestimmt werden, schreibt man oft auch einfach

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle. \quad (\text{V.33})$$

Ähnliche Notationen werden in der Quantenmechanik oft verwendet, wenn Zustände durch eine oder mehrere Quantenzahlen, d. h. Eigenwerte bestimmter Observablen, gekennzeichnet werden können.

Die obige algebraische Herleitung des Energiespektrums und der Nullpunktsenergie beruhte auf den kanonischen Vertauschungsrelationen von Orts- und Impulsoperator, aus denen auch die Unschärferelation resultierte. Man kann die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators auch direkt als Folge der Unschärferelation verstehen. Dazu beobachten wir zunächst, daß im Eigenzustand $|\psi_n\rangle$ die Erwartungswerte von Ort und Impuls verschwinden (siehe Übungen),

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{P} \rangle = 0. \quad (\text{V.34})$$

Damit werden die Schwankungsquadrate für die Zustände $|\psi_n\rangle$

$$\begin{aligned} (\Delta \mathbf{Q})^2 &= \langle \mathbf{Q}^2 \rangle - \langle \mathbf{Q} \rangle^2 = \langle \mathbf{Q}^2 \rangle, \\ (\Delta \mathbf{P})^2 &= \langle \mathbf{P}^2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.35})$$

Allgemein folgt aus der Vertauschungsrelation $[\mathbf{P}, \mathbf{Q}] = -i\hbar$ die Unschärferelation

$$(\Delta \mathbf{P})^2 (\Delta \mathbf{Q})^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (\text{V.36})$$

und für den Fall der Zustände $|\psi_n\rangle$ also

$$\langle \mathbf{P}^2 \rangle \langle \mathbf{Q}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (\text{V.37})$$

Damit finden wir für den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E = \langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \mathbf{P}^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \mathbf{Q}^2 \rangle \geq \frac{\langle \mathbf{P}^2 \rangle}{2m} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{2} \frac{1}{4 \langle \mathbf{P}^2 \rangle}. \quad (\text{V.38})$$

Dieser Ausdruck hat als Funktion von $\langle \mathbf{P}^2 \rangle$ ein Minimum bei

$$\langle \mathbf{P}^2 \rangle_{\min} = \frac{m \hbar \omega}{2}, \quad (\text{V.39})$$

woraus wir folgern können

$$E \geq \frac{m \hbar \omega}{2m \cdot 2} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{8} \frac{2}{m \hbar \omega} = \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (\text{V.40})$$

Die Nullpunktsenergie ist also der kleinste mögliche Wert von E , der mit der Unschärferelation verträglich ist.

Allgemein findet man (siehe Übungen) für die Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ des harmonischen Oszillators

$$(\Delta \mathbf{P})(\Delta \mathbf{Q}) = (2n + 1)\hbar. \quad (\text{V.41})$$

Wir bemerken noch, daß für die Eigenzustände des harmonischen Oszillators häufig die einfache Notation

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle \quad (\text{V.42})$$

benutzt wird. Das ist hier möglich, da diese Zustände durch die Quantenzahl n eindeutig bestimmt sind, siehe unten. Eine solche Notation verwendet man oft in der Quantenmechanik für simultane Eigenzustände von kommutierenden Observablen, wenn sie durch die entsprechenden Quantenzahlen vollständig charakterisiert werden können. Man versucht typischerweise, einen solchen maximalen Satz von kommutierenden Observablen zur Charakterisierung des Systems zu finden, wie wir später noch oft sehen werden.

V.1.b Ortsraumdarstellung, Eindeutigkeit des Grundzustands

Der Grundzustand der 1-dimensionalen harmonischen Oszillators ist charakterisiert durch

$$\begin{aligned}
 0 &= \mathbf{A} |\psi_0\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathbf{Q}} + i\hat{\mathbf{P}}) |\psi_0\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \mathbf{Q} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \right) |\psi_0\rangle .
 \end{aligned} \tag{V.43}$$

Im Ortsraum erhalten wir also die Differentialgleichung

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x + \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) = 0 . \tag{V.44}$$

Diese ist durch Separation der Variablen lösbar:

$$\int \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} \int x dx , \tag{V.45}$$

und damit

$$\psi_0(x) = C \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) . \tag{V.46}$$

Aus der Normierungsbedingung $\int dx |\psi_0(x)|^2 = 1$ erhalten wir (bis auf einen Phasenfaktor)

$$C = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} . \tag{V.47}$$

Wir erkennen damit, daß der Grundzustand als Lösung einer Differentialgleichung eindeutig bestimmt ist.¹

Die angeregten Zustände $|\psi_n\rangle$ können aus dem Grundzustand durch Anwendung des Aufsteigeoperators erzeugt werden. Zum Beispiel erhält man für $n = 1$ den Zustand $|\psi_1\rangle = \mathbf{A}^\dagger |\psi_0\rangle$, d. h. in Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned}
 \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x - \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_0(x) \\
 &= \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} x \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) .
 \end{aligned} \tag{V.48}$$

Man kann zeigen, daß allgemein für die angeregten Zustände $|\psi_n\rangle$ in der Ortsraumdarstellung gilt

$$\psi_n(x) = N_n H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \tag{V.49}$$

mit

$$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{V.50}$$

¹Wir erinnern daran, daß Zustände als Äquivalenzklassen von Vektoren im Hilbertraum definiert sind, die sich nur um Phasenfaktoren unterscheiden.

und den **Hermite-Polynomen** H_n . Die Hermite-Polynome kann man definieren z. B. durch

$$\exp(-s^2 + 2s\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} H_n(\xi) s^n, \quad (\text{V.51})$$

d. h.

$$H_n(\xi) = \left. \frac{\partial^n}{\partial s^n} \exp(-s^2 + 2s\xi) \right|_{s=0}. \quad (\text{V.52})$$

Die niedrigsten Hermite-Polynome sind

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi. \end{aligned} \quad (\text{V.53})$$

Das Polynom H_n ist vom Grade n und hat n einfache Nullstellen. Damit hat auch die Wellenfunktion $\psi_n(x)$ des n -ten angeregten Zustands n einfache Nullstellen.

Die Hermite-Polynome bilden ein System von orthogonalen Polynomen bzgl. eines geeignet gewählten Skalarprodukts:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}. \quad (\text{V.54})$$

Die Eindeutigkeit der angeregten Zustände des harmonischen Oszillators kann man durch vollständige Induktion (ausgehend vom Grundzustand) beweisen, siehe Übungen. Im Induktionsschritt $n \rightarrow n+1$ nimmt man dazu die Existenz mehrerer ($i > 1$) Zustände $|\psi_{n+1}^i\rangle$ im Energieniveau mit der Quantenzahl $n+1$ an. Durch sukzessive Anwendung des Absteige- und des Aufsteigeoperators kann man unter Verwendung der Eindeutigkeit des Zustands $|\psi_n\rangle$ zeigen, daß die $|\psi_{n+1}^i\rangle$ proportional zueinander sind und damit denselben quantenmechanischen Zustand beschreiben.

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators bilden ein vollständiges System in $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$. Jedes $f(x) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^2)$ kann man daher schreiben als

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \psi_n(x) \quad (\text{V.55})$$

mit

$$f_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) f(x). \quad (\text{V.56})$$

Ist zum Zeitpunkt $t = 0$ der Anfangszustand im harmonischen Oszillator durch $\phi(x, t = 0)$ gegeben, kann man demzufolge die Zeitentwicklung erhalten als

$$\phi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-i(n+\frac{1}{2})\omega t} c_n \psi_n(x) \quad (\text{V.57})$$

mit

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) \phi(x, 0). \quad (\text{V.58})$$

V.1.c Zeitentwicklung der Erwartungswerte, quasiklassische Zustände

Nach den Ehrenfestschen Gleichungen gilt für die Erwartungswerte von Ort und Impuls im Falle des harmonischen Oszillators

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{Q}, \mathbf{H}] \rangle = \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{m} \quad (\text{V.59})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{P}, \mathbf{H}] \rangle = -m\omega^2 \langle \mathbf{Q} \rangle . \quad (\text{V.60})$$

Diese Gleichungen kann man integrieren und erhält

$$\langle \mathbf{Q} \rangle(t) = \langle \mathbf{Q} \rangle(0) \cos \omega t + \frac{1}{m\omega} \langle \mathbf{P} \rangle(0) \sin \omega t \quad (\text{V.61})$$

$$\langle \mathbf{P} \rangle(t) = \langle \mathbf{P} \rangle(0) \cos \omega t - m\omega \langle \mathbf{Q} \rangle(0) \sin \omega t, \quad (\text{V.62})$$

wie man leicht überprüfen kann.

Wir finden hier also eine gewisse Analogie zum klassischen Oszillator. Allerdings gibt es Fälle, in denen das Verhalten des quantenmechanischen Oszillators sich sehr deutlich vom klassischen Oszillator unterscheidet, und zwar selbst für große Quantenzahl n . (Der Grenzfall großer Quantenzahl entspricht oft dem klassischen Grenzwert.) Ist nämlich z. B. zum Zeitpunkt $t = 0$ der Oszillator in einem stationären Zustand, also in einem der Energieeigenzustände $|\psi_n\rangle$, so sind die Erwartungswerte *aller* Observablen Konstanten der Bewegung. Ein Wellenpaket, das zeitlich oszilliert, erfordert also die Überlagerung mehrerer der Zustände $|\psi_n\rangle$.

Ein besonders interessanter Zustand des harmonischen Oszillators ist der **kohärente** oder **quasiklassische** Zustand, der in den Übungen im Detail behandelt wird. Man kann ihn durch

$$|\phi_c\rangle = e^{-\frac{|c|^2}{2}} \exp(c\mathbf{A}^\dagger) |\psi_0\rangle \quad (c \in \mathbb{R}) \quad (\text{V.63})$$

definieren. Dieser Zustand kommt dem klassischen Oszillator sehr nahe. Er beschreibt ein mit der klassischen Frequenz oszillierendes Gaußsches Wellenpaket, das nicht mit der Zeit dispergiert. Wählt man zum Beispiel zur Zeit t den um a verschobenen Grundzustand,

$$\phi(x, 0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2\right), \quad (\text{V.64})$$

so kann man zeigen, daß es sich hierbei um einen kohärenten Zustand handelt, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte zur Zeit t beschrieben wird durch

$$|\phi(x, t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar}(x-a\cos\omega t)^2\right), \quad (\text{V.65})$$

woran man leicht sieht, daß das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte mit der klassischen Frequenz ω oszilliert.

V.2 Matrixdarstellung von Operatoren

Es ist oft nützlich, Operatoren bezüglich einer bestimmten Basis bzw. eines vollständigen Systems von Zuständen im Hilbertraum anzugeben, so wie man z. B. auch Matrizen im 3-dimensionalen Raum bezüglich einer bestimmten Basis angibt. Ein Operator kann so – auch in unendlich-dimensionalen Hilberträumen – in Matrixform dargestellt werden.

V.2.a Allgemeine Matrixdarstellung

Wir betrachten zunächst einen allgemeinen Hilbertraum \mathcal{H} , ein vollständiges System von Zuständen $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ darin, sowie einen selbstadjungierten Operator \mathbf{B} .

Zunächst können wir jeden Zustand $|f\rangle$ in die das vollständige System $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ entwickeln,

$$|f\rangle = \sum_k \langle \phi_k | f \rangle |\phi_k\rangle \quad (\text{V.66})$$

und erhalten dann die Wirkung von \mathbf{B} auf $|f\rangle$ als

$$|g\rangle = \mathbf{B}|f\rangle = \sum_k \langle \phi_k | f \rangle \mathbf{B} |\phi_k\rangle. \quad (\text{V.67})$$

Die Projektion auf ein $|\phi_l\rangle$ ist demzufolge

$$\langle \phi_l | g \rangle = \sum_k \langle \phi_l | \mathbf{B} \phi_k \rangle \langle \phi_k | f \rangle. \quad (\text{V.68})$$

Schreiben wir nun $|f\rangle$ und $|g\rangle$ als unendlich-dimensionale Vektoren im sog. **Hilbertschen Folgenraum**,

$$|f\rangle = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | f \rangle \\ \langle \phi_1 | f \rangle \\ \langle \phi_2 | f \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \quad |g\rangle = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | g \rangle \\ \langle \phi_1 | g \rangle \\ \langle \phi_2 | g \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{V.69})$$

so wird die Gleichung (V.68) mit der Matrixdarstellung von \mathbf{B}

$$(\mathbf{B}_{lk}) = (\langle \phi_l | \mathbf{B} \phi_k \rangle) = \begin{pmatrix} \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_0 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \dots \\ \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \\ \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_0 \rangle & \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \mathbf{B} \phi_2 \rangle & \\ \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{V.70})$$

zu

$$|g\rangle = (\mathbf{B}_{lk}) |f\rangle. \quad (\text{V.71})$$

Die Rechenregeln sind ganz analog denen für endliche Matrizen, z. B. erhalten wir die Spur als Summe der Diagonalelemente,

$$\text{tr } \mathbf{B} = \sum_k \langle \phi_k | \mathbf{B} \phi_k \rangle. \quad (\text{V.72})$$

V.2.b Matrixdarstellung durch Eigenzustände des harmonischen Oszillators

Im Falle des harmonischen Oszillators ist insbesondere die Matrixdarstellung von Operatoren bezüglich des vollständigen Systems von Eigenzuständen $\{|\psi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ nützlich.

Die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators bezüglich dieses Systems ist

$$\langle \psi_k | \mathbf{H} | \psi_l \rangle = \left(k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \delta_{kl}. \quad (\text{V.73})$$

Für den Absteigeoperator \mathbf{A} erhalten wir

$$\langle \psi_k | \mathbf{A} | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \sqrt{l} \psi_{l-1} \rangle = \sqrt{l} \delta_{k,l-1} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ \vdots & & 0 & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{V.74})$$

und für den Aufsteigeoperator \mathbf{A}^\dagger

$$\langle \psi_k | \mathbf{A}^\dagger | \psi_l \rangle = \langle \psi_k | \sqrt{l+1} \psi_{l+1} \rangle = \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ \vdots & \sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{V.75})$$

Für Impuls- und Ortsoperator erhalten wir daraus

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathbf{P} | \psi_l \rangle &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \langle \psi_k | (\mathbf{A} - \mathbf{A}^\dagger) | \psi_l \rangle \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\sqrt{l} \delta_{k,l-1} - \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1}) \\ &= -i \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & \dots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} \\ \vdots & -\sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{V.76})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \mathbf{Q} | \psi_l \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \psi_k | (\mathbf{A} + \mathbf{A}^\dagger) | \psi_l \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{l} \delta_{k,l-1} + \sqrt{l+1} \delta_{k,l+1}) \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} \\ \vdots & \sqrt{3} & 0 & \ddots \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{V.77})$$

Sind diese Matrixdarstellungen einmal bekannt, kann man sie sowohl im Orts- als auch im Impulsraum nutzen. So ist z. B. im Ortsraum

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} f(x) = \sum_{k,l} \psi_k(x) \langle \psi_k | \mathbf{P} \psi_l \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_l^*(x') f(x'), \quad (\text{V.78})$$

denn im abstrakten Hilbertraum ist

$$\begin{aligned} \mathbf{P} | f \rangle &= \sum_l \mathbf{P} | \psi_l \rangle \langle \psi_l | f \rangle \\ &= \sum_{k,l} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mathbf{P} \psi_l \rangle \langle \psi_l | f \rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.79})$$

und der mittlere Faktor in der letzten Zeile ist unabhängig von der Darstellung durch obige Matrix (V.76) gegeben.

V.3 3-dimensionaler harmonischer Oszillator

Der Hamiltonoperator des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators ist

$$\mathbf{H} = \frac{\vec{\mathbf{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{\mathbf{Q}}^2, \quad (\text{V.80})$$

bzw. in der Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{1}{2}m\omega^2\vec{x}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^3\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\sum_{k=1}^3x_k^2 \\ &= \sum_{k=1}^3\mathbf{H}^{(k)}, \end{aligned} \quad (\text{V.81})$$

wobei wir die natürliche Zerlegung gemäß den kartesischen Koordinaten gewählt haben, so daß \mathbf{H} als die Summe von Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}^{(k)}$ des eindimensionalen harmonischen Oszillators (jeweils in Richtung k) geschrieben ist. Die Eigenfunktionen von \mathbf{H} kann man am leichtesten mit einem **Separationsansatz** für $\psi(\vec{x})$ finden,

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2)\psi_{n_3}(x_3), \quad (\text{V.82})$$

worin die Faktoren die bekannten Eigenfunktionen des 1-dimensionalen harmonischen Oszillators sind. Man findet damit leicht die Energieeigenwerte

$$\mathbf{H}\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega\psi_{n_1,n_2,n_3}(\vec{x}) \quad (\text{V.83})$$

mit den Quantenzahlen n_1 , n_2 und n_3 , die den einzelnen Faktoren entsprechen, d. h. den eindimensionalen harmonischen Oszillatoren im Separationsansatz. Offenbar hat der Grundzustand des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators die Energie

$$E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega. \quad (\text{V.84})$$

Der Grundzustand ist nicht entartet, da nur die Kombination $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ diese Energie ergibt. Der erste Angeregte Zustand hat

$$E_1 = \left(1 + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \quad (\text{V.85})$$

und ist dreifach entartet, d. h. es gibt drei linear unabhängige Zustände. (Welche? Und wie groß ist die Entartung der höheren angeregten Zustände?)

Im abstrakten Hilbertraum kann obige Zerlegung des Hamiltonoperators und die Faktorisierung der Wellenfunktion folgendermaßen mit Tensorprodukten beschrieben werden. Wir

drücken den Hamiltonoperator $\mathbf{H}^{3d} = \mathbf{H}$ des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators aus durch den des 1-dimensionalen harmonischen Oszillators \mathbf{H}^{1d} als

$$\mathbf{H}^{3d} = \mathbf{H}^{1d} \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}^{1d} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{H}^{1d}. \quad (\text{V.86})$$

Die Eigenzustände sind dann die direkten Produkte

$$|\psi_{n_1, n_2, n_3}\rangle = |\psi_{n_1}\rangle \otimes |\psi_{n_2}\rangle \otimes |\psi_{n_3}\rangle. \quad (\text{V.87})$$

V.4 Anwendung: Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen

In vielen Fällen (aber nicht immer) ist ein Elektron in einem Atom oder Molekül elastisch gebunden, d. h. in guter Näherung durch das Potential eines harmonischen Oszillators beschrieben. Wir wollen das Verhalten dieses Systems in einem homogenen elektrischen Feld E betrachten, wobei nur die elastische Bindung in einer Raumdimension (in Richtung des Feldes) relevant ist.

Der Hamiltonoperator ist entsprechend der klassischen Energie des Systems gegeben durch

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{D}{2} \mathbf{Q}^2 - eE\mathbf{Q}, \quad (\text{V.88})$$

worin e die Elektronladung ist (also $e < 0$). In der Ortsdarstellung erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{D}{2} x^2 - eEx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{D}{2} \left(x - \frac{eE}{D}\right)^2 - \frac{e^2 E^2}{2D}. \end{aligned} \quad (\text{V.89})$$

Durch den Variablenwechsel $x' = x - \frac{eE}{D}$ können wir leicht die Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators als verschobene Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators erkennen,

$$\psi_n(x') = \psi_n\left(x - \frac{eE}{D}\right) \quad (\text{V.90})$$

mit den Eigenwerten

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{e^2 E^2}{2D} \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}. \quad (\text{V.91})$$

Das **Dipolmoment** (genauer: der Anteil des betrachteten Elektrons zum Dipolmoment des Atoms oder Moleküls) entspricht dem Operator $e\mathbf{Q}$. Für den stationären Zustand $|\psi_n\rangle$ findet man ohne elektrisches Feld den Erwartungswert $\langle e\mathbf{Q} \rangle = e\langle \mathbf{Q} \rangle = 0$ (siehe (V.34)). Mit elektrischem Feld E ist dagegen

$$\begin{aligned} \langle e\mathbf{Q} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') e x \psi_n(x') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n^*(x') e \left(x' + \frac{eE}{D}\right) \psi_n(x') \\ &= \frac{e^2 E}{D}. \end{aligned} \quad (\text{V.92})$$

Das mittlere Dipolmoment ist also proportional zu E . Das elektrische Feld führt zu einer Verschiebung der Wellenfunktion des Elektrons und induziert damit ein Dipolmoment.

Die elektrische Suszeptibilität ist

$$\chi = \frac{\langle e\mathbf{Q} \rangle}{E} = \frac{e^2}{D} = \frac{e^2}{m\omega^2}. \quad (\text{V.93})$$

Sie ist interessanterweise unabhängig vom Vorzeichen der betrachteten Ladung, die elastisch gebunden ist. χ nimmt mit größerem ω ab: bei größerem ω wird das Potential 'steifer' und damit schwerer zu deformieren.

Kapitel VI

Verallgemeinerte Eigenzustände, 1-dim. stückweise konstante Potentiale

VI.1 Freies Teilchen in einer Dimension

Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen in einer Raumdimension ist

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m}, \quad (\text{VI.1})$$

der auf dem Hilbertraum \mathcal{H} wirkt. In der Ortsraumdarstellung erhalten wir hierfür

$$\mathbf{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (\text{VI.2})$$

auf dem Hilbertraum $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$ der quadratintegrablen Funktionen.

Man sieht leicht, daß man **Eigenfunktionen** zu \mathbf{H}_x finden kann als

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad \text{mit } k \in \mathbb{R}, \quad (\text{VI.3})$$

und der zugehörige Eigenwert ist

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (\text{VI.4})$$

$\phi(x)$ ist auch Eigenfunktion zum Impulsoperator mit Eigenwert $p = \hbar k$,

$$\mathbf{P}_x \phi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \hbar k \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}, \quad (\text{VI.5})$$

weshalb wir für dieses $\phi(x)$ die Bezeichnung $\psi_p(x)$ einführen.

Problem ist aber, daß $\psi_p(x)$ nicht im Raum der quadratintegrablen Funktionen liegt,

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \notin \mathcal{L}_2(\mathbb{R}), \quad (\text{VI.6})$$

denn

$$|\psi_p(x)|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (\text{VI.7})$$

und damit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_p(x)|^2 = \infty. \tag{VI.8}$$

Wir können aber durch Überlagerung von solchen Funktionen **Wellenpakete** bilden:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{\psi}(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \overline{\mathcal{F}}[\hat{\psi}(k); x], \tag{VI.9}$$

was gerade der (inversen) Fouriertransformation entspricht. Wenn $\hat{\psi}(k)$ normierbar ist, so ist auch $\psi(x)$ normierbar mit derselben Norm. Wir erkennen damit, daß die Fouriertransformation gerade die Entwicklung nach Eigenfunktionen des Impulses und damit auch nach Eigenfunktionen des freien Hamiltonoperators ist.

Für die zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets der obigen Form erhält man

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{H}_x t/\hbar} \psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-i\mathbf{H}_x t/\hbar} \hat{\psi}(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{\psi}(k) \exp\left(-i \frac{\hbar^2 k^2 t}{2m \hbar}\right) e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp\left(-i \frac{\hbar k^2}{2m} t + ikx\right) \hat{\psi}(k). \end{aligned} \tag{VI.10}$$

Wir beobachten hier eine Analogie zu ebenen Wellen in der Wellenoptik:

Wellenoptik	Quantenmechanik
ebene Welle $e^{ikx-i\omega t}$	Impulseigenfunktion $e^{ikx-i\omega t}$
$\omega = \frac{c k }{n(k)}$	$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$
$\lambda = \frac{2\pi}{ k }$	$\lambda_{\text{deBroglie}} = \frac{2\pi}{ k } = \frac{2\pi\hbar}{ p }$

Wir finden also ähnliche Phänomene, aber mit einer anderen Dispersionsrelation.

... wird fortgesetzt: mehr zum Gaußschen Wellenpaket (siehe Übungen)

VI.2 Verallgemeinerte Eigenzustände

Man bezeichnet die oben diskutierten nicht normierbaren Eigenfunktionen (VI.6) als **verallgemeinerte Eigenzustände**. Diese zu verwenden, ist oft nützlich aber auch gefährlich. Oft ist nämlich die Normierbarkeit wichtig für die Bestimmung des Energiespektrums oder anderer Eigenschaften eines Systems. Falls wir z. B. beim harmonischen Oszillator auch exponentiell ansteigende Eigenfunktionen zulassen, finden wir für jede Energie E Eigenfunktionen, da die entsprechende Differentialgleichung immer Lösungen hat. Erst durch die Einschränkung auf normierbare Funktionen erhalten wir das bekannte diskrete Spektrum. Wir werden aber sehen, daß die verallgemeinerten Eigenzustände bei entsprechend umsichtiger Verwendung sehr

hilfreich sind, um Probleme einfach zu lösen. Der Formalismus zum korrekten Umgang mit den verallgemeinerten Eigenzuständen involviert das sogenannte Gelfandsche Raumtripel, das wir nun betrachten – der Einfachheit halber zunächst in einer Dimension.

Sei $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ der Raum der unendlich oft stetig differenzierbaren (d. h. C^∞) und schneller als jede Potenz abfallenden Funktionen. Man bezeichnet diesen Raum $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ als **Schwartz-Raum**. Es sind z. B.

$$e^{x^2} \in \mathcal{S}(\mathbb{R}), \quad \frac{1}{27+x^2} \notin \mathcal{S}(\mathbb{R}). \quad (\text{VI.11})$$

Man kann zeigen, daß der Schwartz-Raum eine dichte Teilmenge der quadratintegrablen Funktionen ist,

$$\mathcal{S}(\mathbb{R}) \subset \mathcal{L}_2(\mathbb{R}) \quad \text{dicht.} \quad (\text{VI.12})$$

Sei nun $\mathcal{S}'(\mathbb{R})$ der Raum der auf $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ stetigen Funktionale (der sog. topologische Dualraum zu $\mathcal{S}(\mathbb{R})$). Seine Elemente bezeichnet man als **temperierte Distributionen** oder als **verallgemeinerte Funktionen**. Vereinfacht ausgedrückt, ist¹

$$T(x) \in \mathcal{S}' \quad \text{wenn} \quad \int T^*(x)\phi(x) dx < \infty \quad \text{für alle } \phi(x) \in \mathcal{S}(\mathbb{R}). \quad (\text{VI.13})$$

Jeder normierbare Zustand ist damit auch ein verallgemeinerter Zustand. Daher gilt²

$$\mathcal{S}(\mathbb{R}) \subset \mathcal{L}_2(\mathbb{R}) \subset \mathcal{S}'(\mathbb{R}), \quad (\text{VI.14})$$

und man bezeichnet diese drei Räume als **Gelfandsches Raumtripel**. Die Verallgemeinerung dieser Überlegungen auf den \mathbb{R}^d ist offensichtlich.

(Nicht-)Beispiele für Funktionen in \mathcal{S}' sind etwa

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \in \mathcal{S}', \quad \delta(x-a) \in \mathcal{S}', \quad e^{x^2} \notin \mathcal{S}'. \quad (\text{VI.15})$$

Es gelten folgende wichtige Tatsachen zu selbstadjungierten Operatoren auf \mathcal{S}' :

- Die Menge der Eigenwerte eines Operators heißt **Spektrum** des Operators. Dabei werden sowohl normierbare als auch verallgemeinerte Eigenzustände zugelassen.
- Es gilt der **Spektralsatz**:
Jeder selbstadjungierte Operator **B** auf $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$ hat ein vollständiges System von Eigenzuständen aus \mathcal{S}' . Diese sind orthogonal zueinander, falls die Eigenwerte verschieden sind. Ist ein Eigenzustand normierbar, so ist der zugehörige Eigenwert ein isolierter Punkt (**diskretes Spektrum**). Ist der (dann verallgemeinerte) Eigenzustand nicht normierbar, so liegt der zugehörige Eigenwert in einem Kontinuum (**kontinuierliches Spektrum**).
- Gibt es zu einem Eigenwert mehrere Eigenzustände, so können diese orthogonalisiert werden.

¹Man beachte, daß wir hier und im folgenden insbesondere vereinfachend die (verallgemeinerte) Funktion T mit dem Funktional $\int T^*(x') \dots dx'$ identifizieren. Für quadratintegrablen Funktionen ist eine solche Identifikation gänzlich problemlos, da $\mathcal{L}_2(\mathbb{R})$ zu seinem Dualraum isometrisch isomorph ist.

²Hier ist die letzte Inklusion wieder im Sinne der Identifikation von Funktion mit dem zugehörigen Funktional zu verstehen.

- Man kann eine **Spektraldarstellung** oder **Spektralzerlegung** jedes selbstadjungierten Operators \mathbf{B} angeben:

$$\mathbf{B} = \sum_n \sum_{i=1}^{g(n)} |n^i\rangle \lambda_n \langle n^i| + \int d\nu \sum_{i=1}^{g(\nu)} |\nu^i\rangle \lambda(\nu) \langle \nu^i|, \quad (\text{VI.16})$$

worin λ_n und $\lambda(\nu)$ die diskreten bzw. kontinuierlichen Eigenwerte sind. All diese Eigenwerte sind reell.

- Zwei selbstadjungiert Operatoren \mathbf{A} und \mathbf{B} haben genau dann ein **gemeinsames** vollständiges System von verallgemeinerten Eigenzuständen, wenn $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$, denn es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{B}\psi_\alpha &= \mathbf{A}b_\alpha = a_\alpha b_\alpha \psi_\alpha \\ \mathbf{B}\mathbf{A}\psi_\alpha &= \mathbf{B}a_\alpha = b_\alpha a_\alpha \psi_\alpha \end{aligned} \quad (\text{VI.17})$$

für alle Zustände aus dem vollständigen System von verallgemeinerten Eigenzuständen, und damit für den gesamten Hilbertraum.

Wir finden also, daß das Spektrum eines selbstadjungierten Operators einen diskreten Teil und einen kontinuierlichen Teil haben kann. Es können, müssen aber nicht beide Teile auftreten.

- Beispiel für ein rein diskretes Spektrum ist der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators. Hier waren die diskreten Eigenwerte $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Die zugehörigen Eigenzustände sind normierbar und bilden ein vollständiges System.
- Der Impulsoperator hat Eigenwerte $p = \hbar k$ mit $k \in \mathbb{R}$. Das Spektrum ist kontinuierlich mit den nicht normierbaren Eigenzuständen $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ mit

$$\int dx \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik'x} \right)^* \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} = \delta(k - k') = \delta(p/\hbar - p'/\hbar). \quad (\text{VI.18})$$

- Der Hamiltonoperator für ein freies Teilchen in einer Dimension,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (\text{VI.19})$$

hat für jedes $E > 0$ zwei verallgemeinerte Eigenzustände ($j = 1, 2$)

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_j x} \quad \text{mit} \quad k_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (\text{VI.20})$$

VI.3 Umgang mit temperierten Distributionen

Die Ableitung einer temperierten Distribution ist wieder eine Distribution. Es gelten die gewöhnlichen Differentiationsregeln in Verbindung mit partieller Integration. Bei der partiellen Integration verschwinden alle Rand- bzw. Oberflächenterme, da im Integranden immer eine weitere, schnell fallenden Funktion steht.

Einige nützliche Identitäten mit temperierten Distributionen sind die folgenden. Es gilt

$$\frac{d}{dx} \theta(x - a) = \delta(x - a), \quad (\text{VI.21})$$

$$\int dx \phi(x) \frac{d}{dx} \delta(x - a) = - \left. \frac{d}{dx} \phi(x) \right|_{x=a}. \quad (\text{VI.22})$$

Für die Delta-Distribution gilt

$$\int dx \phi(x) \delta(x - a) = \phi(a) \quad (\text{VI.23})$$

und daher die Distributionsidentität

$$\phi(x) \delta(x - a) = \phi(a) \delta(x - a). \quad (\text{VI.24})$$

Außerdem haben wir die bekannten Identitäten

$$\delta(x - a) = \delta(a - x) \quad (\text{VI.25})$$

$$\delta(bx - a) = \frac{1}{|b|} \delta\left(x - \frac{a}{b}\right). \quad (\text{VI.26})$$

Die Fourier-Transformation einer temperierten Distribution ist wieder eine temperierte Distribution. Eine häufig benutzte Formel ist z. B.

$$\overline{\mathcal{F}}[e^{-ika}; x] = \sqrt{2\pi} \delta(x - a). \quad (\text{VI.27})$$

VI.4 Teilchen im 1-dim. Raum mit Stufenpotential

VI.5 Reflexion und Transmission an Potentialstufe

VI.6 Potentialwall, Tunneleffekt

VI.7 Potentialtopf

Kapitel VII

Näherungsmethoden der Quantenmechanik

Nur wenige Probleme der Quantenmechanik lassen sich exakt lösen. Darunter sind z. B. der harmonische Oszillator, das Coulombproblem oder Kastenpotentiale. Offensichtlich sind die exakt lösbaren Probleme gut geeignet, um die Grundlagen zu studieren, weshalb sie auch in der Vorlesung und in Lehrbüchern einen breiten Raum einnehmen. In den meisten praktischen Anwendungen der Quantenmechanik hat man es aber mit Problemen zu tun, die nicht exakt lösbar sind. Wie in fast allen Gebieten der Physik ist es daher wichtig, gute Näherungsverfahren zu entwickeln, um auch solche Probleme behandeln zu können. Eines der wichtigsten Näherungsverfahren der Quantenmechanik ist die Störungstheorie.

VII.1 Stationäre Störungstheorie

Die Störungstheorie eignet sich für Probleme, die einem exakt lösbaren Problem in gewisser Weise ähnlich sind. (Wir werden noch sehen, was „ähnlich“ in diesem Zusammenhang genau bedeutet.) Die exakt lösbaren Probleme sind also nicht etwa unwichtig, weil sie in der Praxis selten vorkommen. Im Gegenteil: die Anwendung der Störungstheorie setzt voraus, daß eine exakte Lösung für ein (mehr oder weniger) ähnliches Problem bekannt ist. Damit gewinnen die exakt lösbaren Probleme sogar an Bedeutung.

Wir wollen also Probleme betrachten, deren Hamiltonoperator geschrieben werden kann als

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{W}, \quad (\text{VII.1})$$

wobei \mathbf{H}_0 der Hamiltonoperator eines exakt lösbaren Problems ist, d. h. sowohl die Energieeigenwerte als auch die zugehörigen Eigenfunktionen seien explizit bekannt. Der Hamiltonoperator \mathbf{W} beschreibt dann die **Störung**. Damit das Verfahren funktionieren kann, muß offenbar \mathbf{W} in einem gewissen Sinn klein gegenüber dem ungestörten Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 sein. Wie wir sehen werden, bedeutet dies präzise gesprochen, daß die Matrixelemente der Störung \mathbf{W} (viel) kleiner sein müssen als die Differenzen der Eigenwerte des ungestörten Hamiltonoperators H_0 .

Wir werden im Rahmen der **stationären** Störungstheorie nur solche Probleme betrachten, bei denen \mathbf{W} (und \mathbf{H}_0) nicht explizit zeitabhängig ist. (Der gegenteilige Fall ist Gegenstand der sog. zeitabhängigen Störungstheorie, die wir später behandeln.) Wir wollen weiter annehmen, daß \mathbf{H}_0 ein diskretes Energiespektrum hat, was bei gebundenen Zuständen sicher der Fall ist.

Es wird sich als nützlich erweisen, die Störung in unserer Rechnung „an- und abschalten“ zu können. Da die Störung klein sein soll, macht es Sinn, die Eigenwerte und Eigenfunktionen von \mathbf{H} in eine Potenzreihe zu entwickeln. Die Störung \mathbf{W} selbst ist aber ein Operator, kann also nicht als kleiner Parameter verwendet werden. Um dieses Problem zu lösen, können wir einen Parameter einführen. Wir schreiben also statt (VII.1)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}, \quad (\text{VII.2})$$

worin wir dann λ zwischen 0 und 1 variieren können. Für $\lambda = 0$ erhalten wir den ungestörten Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 , für $\lambda = 1$ den gestörten. Dies ermöglicht uns, die Eigenwerte und Eigenfunktionen von \mathbf{H} in Potenzen von λ zu entwickeln. Am Ende setzen wir dann $\lambda = 1$ und erhalten die Eigenwerte und Eigenfunktionen für \mathbf{H} .

Wie wir sehen werden, müssen wir unterscheiden, ob das Spektrum von \mathbf{H}_0 Entartung aufweist oder nicht. Zunächst behandeln wir den Fall, daß *keine* Entartung vorliegt.

VII.1.a Störungstheorie ohne Entartung

Wir nehmen also an, daß die Eigenwerte von \mathbf{H}_0 nicht entartet sind. Genauer betrachtet, reicht es aus anzunehmen, daß dasjenige Energieniveau nicht entartet ist, dessen Verschiebung wir berechnen wollen.

Zunächst die Ausgangslage: Der ungestörte Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 habe normierte Eigenzustände $|\varphi_k\rangle$ mit diskreten, nicht entarteten¹ Eigenwerten ε_k ,

$$\mathbf{H}_0 |\varphi_k\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.3})$$

die uns alle bekannt sein sollen. Die Eigenzustände des vollen Hamiltonoperators seien mit $|\psi_n\rangle$ bezeichnet, die zugehörigen Eigenwerte mit E_n ,

$$\mathbf{H} |\psi_n\rangle = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (\text{VII.4})$$

wobei $\lambda \in [0, 1]$. Der Operator \mathbf{W} soll selbstadjungiert sein. Offenbar hängt hier einiges von λ ab, so daß wir eigentlich schreiben sollten

$$\mathbf{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle. \quad (\text{VII.5})$$

Wir werden aber im folgenden wieder die einfachere Notation verwenden.

Für $\lambda = 0$ wird aus \mathbf{H} der ungestörte Operator \mathbf{H}_0 , deshalb ist

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle \quad \text{für} \quad \lambda = 0. \quad (\text{VII.6})$$

Die ungestörten Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$ bilden ein vollständiges System, in das wir die exakten Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ entwickeln:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k |\varphi_k\rangle \langle \varphi_k | \psi_n \rangle = \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.7})$$

worin wir $\langle \varphi_k | \psi_n \rangle$ mit c_{kn} bezeichnen. Wir nehmen nun weiter an, daß die Energieeigenwerte $E_n(\lambda)$ und die Entwicklungskoeffizienten $c_{mn}(\lambda)$ *analytisch* von λ abhängen und also in

¹Damit sind die Eigenzustände $|\varphi_k\rangle$ automatisch orthogonal zueinander. (Warum?)

Potenzreihen in λ entwickelt werden können:

$$E_n = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{VII.8})$$

$$c_{mn} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda^{\mu} c_{mn}^{(\mu)} = c_{mn}^{(0)} + \lambda c_{mn}^{(1)} + \lambda^2 c_{mn}^{(2)} + \dots \quad (\text{VII.9})$$

Wie wir gesehen haben, ist für $\lambda = 0$ gerade $|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle$, also

$$\boxed{E_n^{(0)} = \varepsilon_n} \quad (\text{VII.10})$$

Weiter ergibt sich für die Entwicklung von $|\psi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = \sum_k c_{kn} |\varphi_k\rangle = \sum_k \sum_{\mu} \lambda^{\mu} c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle = \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle. \quad (\text{VII.11})$$

Der Plan ist jetzt, in die Eigenwertgleichung für \mathbf{H}

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{VII.12})$$

die obigen Potenzreihen einzusetzen,

$$(\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) \left(\sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle \right) = \left(\sum_{\mu} \lambda^{\mu} E_n^{(\mu)} \right) \left(\sum_{\nu} \lambda^{\nu} \sum_k c_{kn}^{(\nu)} |\varphi_k\rangle \right), \quad (\text{VII.13})$$

und einen Koeffizientenvergleich durchzuführen. Für die linke Seite erhalten wir

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}) \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} |\varphi_k\rangle &= \sum_{\mu} \lambda^{\mu} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} \mathbf{H}_0 |\varphi_k\rangle + \sum_{\mu} \lambda^{\mu+1} \sum_k c_{kn}^{(\mu)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \\ &= \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle \\ &\quad + \lambda \left(\sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \lambda^2 \left(\sum_k c_{kn}^{(2)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle \right) + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.14})$$

und für die rechte Seite von (VII.13)

$$\begin{aligned} E_n |\psi_n\rangle &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \times \\ &\quad \times \left(\sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle + \lambda \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + \lambda^2 \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + \dots \right) \\ &= E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \\ &\quad + \lambda \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \lambda^2 \left(E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle \right) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.15})$$

Für die Koeffizienten von λ^0 haben wir also

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(0)} \varepsilon_n |\varphi_k\rangle, \quad (\text{VII.16})$$

wobei wir (VII.10) verwendet haben. Hieraus folgt

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) |\varphi_k\rangle = 0 \quad (\text{VII.17})$$

Von links $\langle \varphi_m |$ anwenden:

$$\sum_k c_{kn}^{(0)} (\varepsilon_k - \varepsilon_n) \langle \varphi_m | \varphi_k \rangle = 0, \quad (\text{VII.18})$$

so daß

$$c_{mn}^{(0)} (\varepsilon_m - \varepsilon_n) = 0. \quad (\text{VII.19})$$

Der Ausdruck in Klammern ist ungleich Null für $m \neq n$, also

$$c_{mn}^{(0)} = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n. \quad (\text{VII.20})$$

Aber für $\lambda = 0$ ist offenbar $c_{nn} = c_{nn}^{(0)}$,

$$c_{nn}^{(0)} = c_{nn}(\lambda = 0) = 1. \quad (\text{VII.21})$$

Also

$$\boxed{c_{mn}^{(0)} = \delta_{mn}} \quad (\text{VII.22})$$

Weiter für den nächsten Koeffizientenvergleich (die Terme mit λ^1)

$$E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(0)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle. \quad (\text{VII.23})$$

Mit (VII.10) und (VII.22) folgt

$$\varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} |\varphi_n\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \mathbf{W} |\varphi_n\rangle. \quad (\text{VII.24})$$

Anwenden von $\langle \varphi_n |$ ergibt

$$\varepsilon_n c_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} = c_{nn}^{(1)} \varepsilon_n + \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle. \quad (\text{VII.25})$$

Damit

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle} \quad (\text{VII.26})$$

Wendet man andererseits auf (VII.24) $\langle \varphi_m |$ mit $m \neq n$ an, so findet man

$$\varepsilon_n c_{mn}^{(1)} = c_{mn}^{(1)} \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \mathbf{W} \varphi_n \rangle, \quad (\text{VII.27})$$

also

$$\boxed{c_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_m | \mathbf{W} \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \quad \text{für} \quad m \neq n} \quad (\text{VII.28})$$

Nebenbemerkung: Die $c_{mm}^{(s)}$ sind durch die Gleichung (VII.13) für $s \geq 1$ nicht bestimmt. Die Normierung von $|\psi_n\rangle$ in (VII.11) erfordert, sie gleich Null setzen. Diese Bedingung wird aber im weiteren nicht gebraucht.

Für die Terme mit λ^2 erhalten wir schließlich

$$E_n^{(0)} \sum_k c_{kn}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_k c_{kn}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} \sum_k c_{kn}^{(0)} |\varphi_k\rangle = \sum_k c_{kn}^{(2)} \varepsilon_k |\varphi_k\rangle + \sum_k c_{kn}^{(1)} \mathbf{W} |\varphi_k\rangle . \quad (\text{VII.29})$$

Wir wenden $\langle \varphi_n |$ an und benutzen (VII.10) und (VII.22):

$$\varepsilon_n c_{nn}^{(2)} + E_n^{(1)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(2)} = c_{nn}^{(2)} \varepsilon_n + \sum_k c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle \quad (\text{VII.30})$$

Mit (VII.26) also

$$c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle + E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle + c_{nn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle \quad (\text{VII.31})$$

so daß

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} c_{kn}^{(1)} \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle , \quad (\text{VII.32})$$

wobei nach (VII.28)

$$c_{kn}^{(1)} = \frac{\langle \varphi_k | \mathbf{W} \varphi_n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} = \frac{\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle^*}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} . \quad (\text{VII.33})$$

Also

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (\text{VII.34})$$

Bis hierher haben wir die ersten drei Terme in der Potenzreihe für die exakten Energieeigenwerte und die beiden ersten Terme in der Potenzreihe für die exakten Eigenzustände (bzw. deren Entwicklung nach ungestörten Eigenzuständen) des Hamiltonoperators \mathbf{H} gefunden. Nach dem gleichen Prinzip lassen sich iterativ auch die höheren Terme bestimmen. Für praktische Anwendungen ist Störungstheorie aber gerade dann besonders nützlich, wenn schon wenige Terme eine gute Näherung darstellen. (Leider ist dies dem Problem nur selten anzusehen.)

Wir wollen nun sehen, was wir aus den hergeleiteten Formeln lernen können.

- Die Formel für die Energieverschiebung in erster Ordnung,

$$E_n^{(1)} = \langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_n \rangle , \quad (\text{VII.35})$$

ist sehr wichtig. In Worten besagt sie: Die Energieverschiebung eines gegebenen Zustands in erster Näherung ist gerade der Erwartungswert der Störung in diesem Zustand.

- Wenn es sich bei der Störung um ein Potential handelt, $\mathbf{W} = W(\vec{x})$, so hat die Energieverschiebung in erster Ordnung dasselbe Vorzeichen wie die Störung. Es ist

$$E_n^{(1)} = \int d^3x \varphi^*(\vec{x}) W(\vec{x}) \varphi(\vec{x}) . \quad (\text{VII.36})$$

Demzufolge erhält man eine große Energieverschiebung nur dann, wenn die Störung und die Wahrscheinlichkeitsdichte gleichzeitig (d. h. am selben Ort) groß sind.

- An der Formel (VII.34) für die zweite Ordnung sieht man, daß für die Konvergenz der Störungsreihe auch die Nichtdiagonalelemente der Störung \mathbf{W} (viel) kleiner sein müssen als die Energiedifferenzen im Nenner.
- Ist $|\varphi_n\rangle$ der Grundzustand, so ist der Nenner in $E_n^{(2)}$ immer negativ (siehe (VII.34)), und damit $E_n^{(2)}$ selber: Der Beitrag der zweiten Ordnung zur Energieverschiebung des Grundzustands ist immer negativ!
- Wenn die Matrixelemente von \mathbf{W} etwa die gleiche Größe haben (in der Praxis wird man das eher vermuten als wissen), so wirken sich die näherliegenden Niveaus stärker in der Energieverschiebung 2. Ordnung aus, wie man leicht an den Energienennern in (VII.34) erkennt. Um die Energieverschiebung in 2. Ordnung abzuschätzen, wird man daher zunächst die Beiträge der näherliegenden Niveaus in (VII.34) betrachten.
- Aus (VII.34) läßt sich weiter folgendes ablesen: Falls ein Niveau k stark zur Energieverschiebung in zweiter Ordnung und damit in (VII.34) beiträgt (d. h. es liegt nahe am Niveau n oder $\langle \varphi_n | \mathbf{W} \varphi_k \rangle$ ist groß), und liegt das Niveau k *oberhalb* des Niveaus n , d. h. es gilt $\varepsilon_k > \varepsilon_n$, so wird das Niveau n nach *unten* verschoben. Liegt hingegen das Niveau k *unterhalb* des Niveaus n , d. h. $\varepsilon_k < \varepsilon_n$, so wird das Niveau n nach *oben* verschoben. Dies bezeichnet man als die gegenseitige Abstoßung der Niveaus in 2. Ordnung Störungstheorie.
- Die in den Ausdrücken für $c_{mn}^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ auftretenden Energienenner sind von Null verschieden, da wir angenommen hatten, daß das Niveau n nicht entartet ist, für das wir die Korrektur berechnen wollen. Diese Energienenner verschwinden auch dann nicht, wenn eines der anderen Niveaus k in der Summe entartet ist. Auch in diesem Fall bleibt die Herleitung gültig.

Wichtig ist auch zu beachten, daß die in Störungstheorie erhaltenen Näherungen für die exakten Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ im allgemeinen nicht automatisch normiert sind.

VII.1.b Störungstheorie mit Entartung

Wenn ein Energieeigenwert von \mathbf{H}_0 entartet ist, können wir obige Methode nicht zur Berechnung der Energieverschiebung benutzen. Dies erkennt man leicht an obiger Herleitung, insbesondere an den Energienennern, die in diesem Fall Null werden können. Bei sehr vielen Problemen der Quantenmechanik tritt aber Entartung auf. Es ist daher sehr wichtig, auch diesen Fall behandeln zu können. Meist ist die Ursache der Entartung eine zusätzlichen Symmetrie, die durch die Störung \mathbf{W} ganz oder teilweise aufgehoben werden kann. Für den Fall der Entartung wollen wir uns darauf beschränken, die Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie zu berechnen. Prinzipiell kann dies aber zu beliebiger Ordnung durchgeführt werden.

Statt eines Eigenzustands $|\varphi_n\rangle$ von \mathbf{H}_0 mit dem Eigenwert ε_n haben wir jetzt mehrere solche Eigenzustände mit demselben Eigenwert ε_n . Wenn dieses Niveau g_n -fach entartet ist, haben wir also g_n linear unabhängige solche Zustände, die wir jetzt mit $|\varphi_n^i\rangle$ bezeichnen wollen, wobei $i \in \{1, \dots, g_n\}$. Wie man leicht sieht, sind dann auch alle Linearkombinationen dieser $|\varphi_n^i\rangle$ Eigenzustände von \mathbf{H}_0 . Wir erinnern uns, daß es die zentrale Annahme der Störungstheorie war, daß die Eigenzustände von \mathbf{H} *analytisch* aus denen von \mathbf{H}_0 hervorgehen (Entwicklung in Potenzreihen in λ , siehe oben). Die Entartung kann aber durch die

Störung ganz oder teilweise aufgehoben werden. Damit ist aber unmittelbar klar, daß nicht alle der Linearkombinationen der $|\varphi_n^i\rangle$ analytisch mit den exakten Eigenzuständen von \mathbf{H} zusammenhängen können. Wir müssen vielmehr gerade solche Linearkombinationen finden, aus denen die exakten Eigenzustände bei Einschalten der Störung hervorgehen. Umgekehrt betrachtet suchen wir also diejenigen Linearkombinationen der $|\varphi_n^i\rangle$, die sich aus den Eigenzuständen von \mathbf{H} im Grenzwert $\lambda \rightarrow 0$ ergeben. Diese sind gerade solche Zustände, in denen die Störung diagonal ist. Wir werden deshalb gerade die Störung im Entartungsraum diagonalisieren müssen.

Wir wollen jetzt die Eigenzustände von \mathbf{H}_0 so wählen, daß sie ein Orthonormalsystem bilden, insbesondere also die die Eigenzustände, die zu einem entarteten Eigenwert gehören. Dann ist

$$\langle \varphi_m^j | \varphi_n^i \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij}, \quad (\text{VII.37})$$

wobei $i, j \in \{1, \dots, g_n\}$. (Es können ein oder mehrere Niveaus entartet sein.) Wir erwarten natürlich auch mehrere Eigenzustände $|\psi_n^i\rangle$ von \mathbf{H} (mit $i \in \{1, \dots, g_n\}$). Das Vorgehen ist dann zunächst analog wie im nicht-entarteten Fall, wir ersetzen aber im Ansatz für die exakten Eigenzustände zu \mathbf{H} die Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$ durch eine Linearkombination der $|\varphi_n^i\rangle$,

$$|\varphi_n\rangle \longrightarrow \sum_i \alpha_i |\varphi_n^i\rangle. \quad (\text{VII.38})$$

Wir werden dann geeignete Koeffizienten α_i finden müssen. Zuerst können wir wie im nicht-entarteten Fall sehen:

$$\boxed{E_n^{(0)} = \varepsilon_n} \quad (\text{VII.39})$$

denn dies folgte gerade aus der Analytizität in λ . Auch für $E_n^{(1)}$ können wir zunächst analog vorgehen. Im nicht-entarteten Fall hatten wir Gleichung (VII.24) gefunden. Die entsprechende Gleichung, die man mit der Ersetzung (VII.38) jetzt findet, ist

$$\varepsilon_n \sum_k c_{kn}^{(1)} \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle = \sum_k c_{kn}^{(1)} \varepsilon_k \sum_{i_k=1}^{g_k} \alpha_{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle + \mathbf{W} \sum_{i=1}^{g_n} \alpha_i |\varphi_n^i\rangle. \quad (\text{VII.40})$$

Durch Projektion mittels $\langle \varphi_n^j |$ findet man (man beachte, daß hier wie im nicht-entarteten Fall die Terme mit $c_{kn}^{(1)}$ herausfallen)

$$\boxed{\sum_i \alpha_i \langle \varphi_n^j | \mathbf{W} \varphi_n^i \rangle = E_n^{(1)} \alpha_j} \quad (\text{VII.41})$$

Diese Projektion ist für jedes $j \in \{1, \dots, g_n\}$ möglich, so daß (VII.41) ein System von g_n Gleichungen ist. Dieses Gleichungssystem stellt ein endlich-dimensionales (nämlich g_n -dimensionales) Eigenwertproblem für die Energieverschiebungen $E_n^{(1)}$ in 1. Ordnung dar. Die linke Seite des Gleichungssystems ist durch die Koeffizientenmatrix

$$W_{ji} = \langle \varphi_n^j | \mathbf{W} \varphi_n^i \rangle \quad (\text{VII.42})$$

gegeben, deren Einträge die Matrixelemente der Störung \mathbf{W} im Entartungsraum sind. Die Lösungen (also die Eigenwerte $E_n^{(1)}$ und Eigenvektoren $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_{g_n})$) findet man also durch diagonalisieren der Koeffizientenmatrix. Dies hatten wir oben bereits vorausgesehen:

Um die Energieverschiebung in 1. Ordnung Störungstheorie mit Entartung zu finden, muß man *die Störung im Entartungsraum diagonalisieren*.

Die Sache ist einfacher zu durchschauen für ein einfaches Beispiel: Bei 2-facher Entartung erhalten wir aus (VII.41)

$$\begin{aligned} W_{11}\alpha_1 + W_{12}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_1 \\ W_{21}\alpha_1 + W_{22}\alpha_2 &= E_n^{(1)}\alpha_2, \end{aligned} \quad (\text{VII.43})$$

woraus sich zwei (i. a. verschiedene) Eigenwerte $E_n^{(1)}$ ergeben.

Die Parameter α_i können allgemein so normiert werden, daß

$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1. \quad (\text{VII.44})$$

Wir können dann auch die Eigenzustände von \mathbf{H} in 0. Ordnung bestimmen. Statt der c_{kn} , die wir ohne Entartung hatten, finden wir jetzt

$$c_{kn}^{i(0)} = \delta_{kn}\alpha_i, \quad (\text{VII.45})$$

für $i \in \{1, \dots, g_n\}$, wobei wir in der Entwicklung der exakten Eigenzustände von \mathbf{H} nach denen von \mathbf{H}_0 jetzt natürlich auch alle entarteten Zustände berücksichtigen müssen:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k \sum_{i_k}^{g_k} c_{kn}^{i_k} |\varphi_k^{i_k}\rangle. \quad (\text{VII.46})$$

Man kann auch bei Entartung höhere Ordnungen in der Störung bestimmen, wir wollen es aber hier mit der 1. Ordnung bewenden lassen.

VII.1.c Beispiele

Verschiedene Beispiele für Störungstheorie mit und ohne Entartung werden in den Übungen behandelt. Darunter sind:

- ohne Entartung:
endliche Kernaussdehnung und atomare Energieniveaus, anharmonischer Oszillator, Potentialtopf mit Störung: Beimischung anderer Zustände in 1. Ordnung
- mit Entartung:
Zeeman-Effekt für Teilchen ohne Spin: hier wird die Entartung durch die Störung vollständig aufgehoben, und die Störung ist bereits diagonal im Entartungsraum in der betrachteten Basis der ψ_{nlm} , Alkali-Atome: die Störung ist wieder bereits diagonal im Entartungsraum, linearer Stark-Effekt: Entartung wird teilweise aufgehoben.

VII.2 Ritzsches Variationsverfahren

Die stationäre Störungstheorie läßt sich nur anwenden bei Problemen, die einem exakt lösbaeren Problem ähnlich sind. In vielen praktischen Anwendungen ist dies aber nicht der Fall. Das **Ritzsche Variationsverfahren** ist ein quantenmechanisches Näherungsverfahren, das auch

in solchen Fällen hilft. In seiner einfachsten Form wird das Verfahren angewandt, um die *Grundzustandsenergie* eines gebundenen Zustands abzuschätzen. (Mit größerem technischen Aufwand kann es auch auf angeregte Zustände angewandt werden.)

Wir betrachten ein quantenmechanisches Problem mit dem Hamiltonoperator \mathbf{H} . Wir nehmen (der Einfachheit halber) an, daß \mathbf{H} ein diskretes Spektrum hat,

$$\mathbf{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (n \in \mathbb{N}), \quad (\text{VII.47})$$

wobei die $|\phi_n\rangle$ orthonormierten Eigenzustände sind. E_0 ist die Energie des Grundzustands, die wir abschätzen wollen.

Sei weiter $|\psi\rangle$ ein beliebiger (nicht notwendig normierter) Zustand im Hilbertraum \mathcal{H} . Dann gilt (siehe Übungen)

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\mathbf{H}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \geq E_0. \quad (\text{VII.48})$$

Die Gleichheit ist genau dann erfüllt, wenn $|\psi\rangle$ der Grundzustand ist. Man beachte, daß die exakten Eigenwerte und Eigenzustände von \mathbf{H} hier nicht auftreten. Es ist für die Abschätzung nicht notwendig, diese zu kennen.

Obige Ungleichung liefert für jeden beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ eine *obere Schranke für die Grundzustandsenergie*. Oft arbeitet man im Ortsraum und bezeichnet dann $\psi(\vec{x})$ als **Testfunktion**. Die Abschätzung hängt von der jeweiligen Testfunktion ab und wird umso besser, je ähnlicher die Testfunktion der exakten Wellenfunktion des Grundzustands ist. Für eine optimale Abschätzung wählt man in der Praxis eine *Schar* von Testfunktionen mit einem oder mehreren Parametern. Man variiert dann diese Parameter, um die linke Seite von (VII.48) zu minimieren. (Daher stammt auch der Name "Variationsverfahren".)

VII.3 WKB-Näherung

Kapitel VIII

Drehimpuls

In der klassischen Physik ist es bei vielen dreidimensionalen Problemen möglich, sie auf eindimensionale Probleme zurückzuführen, falls der Drehimpuls erhalten ist. Letzteres ist der Fall, wenn das Problem eine Rotationssymmetrie aufweist. Das prominenteste Beispiel sind die Keplerschen Gesetze der Planetenbewegung. In der Quantenmechanik ist ein ähnliches Vorgehen möglich, das wir in diesem Kapitel behandeln wollen.

Der Zusammenhang zwischen Rotationssymmetrie und der Theorie des Drehimpulses in der Quantenmechanik resultiert letztlich aus der Tatsache, daß die nicht-relativistische Quantenmechanik eine sogenannte Darstellung der Galilei-Gruppe auf dem Hilbertraum ist, als der zugrundeliegenden Symmetriegruppe bestehend aus Translationen, Rotationen, Boosts und Zeittranslationen.

VIII.1 Drehimpulsoperatoren, Vertauschungsrelationen

Der klassische Drehimpuls ist

$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} \quad (\text{VIII.1})$$

bzw. in Komponenten

$$L_k = \sum_{l,m=1}^3 \epsilon_{klm} x_l p_m. \quad (\text{VIII.2})$$

Nach dem Korrespondenzprinzip ist also in der Quantenmechanik der **Bahndrehimpuls** (so bezeichnet zur Unterscheidung vom Spin, für den ähnliche Relationen gelten, siehe unten) der Operator

$$\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{Q}} \times \vec{\mathbf{P}} \quad (\text{VIII.3})$$

bzw.

$$\mathbf{L}_k = \sum_{l,m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{Q}_l \mathbf{P}_m. \quad (\text{VIII.4})$$

Wir erkennen, daß $\vec{\mathbf{L}}$ selbstadjungiert ist, denn z. B. für die erste Komponente (und analog für die anderen Komponenten)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L}_1^\dagger &= (\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2)^\dagger \\
 &= \mathbf{P}_3^\dagger\mathbf{Q}_2^\dagger - \mathbf{P}_2^\dagger\mathbf{Q}_3^\dagger \\
 &= \mathbf{P}_3\mathbf{Q}_2 - \mathbf{P}_2\mathbf{Q}_3 \\
 &= \mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2 \\
 &= \mathbf{L}_1.
 \end{aligned} \tag{VIII.5}$$

Aus den kanonischen Vertauschungsrelationen für Orts- und Impulsoperator folgt

$$[\mathbf{L}_k, \mathbf{L}_l] = i\hbar \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{L}_m \tag{VIII.6}$$

d. h.

$$[\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] = i\hbar \mathbf{L}_3 \tag{VIII.7}$$

und analoge Relationen mit zyklischen Vertauschungen der Indizes. Der Beweis dieser Relation ist elementar unter Verwendung des Kommutators von Ort und Impuls,

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2] &= [(\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3 - \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2), (\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1 - \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3)] \\
 &= [\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1] - \underbrace{[\mathbf{Q}_2\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3]}_{=0} - \underbrace{[\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_3\mathbf{P}_1]}_{=0} + [\mathbf{Q}_3\mathbf{P}_2, \mathbf{Q}_1\mathbf{P}_3] \\
 &= \mathbf{Q}_2 [\mathbf{P}_3, \mathbf{Q}_3] \mathbf{P}_1 + \mathbf{Q}_1 [\mathbf{Q}_3, \mathbf{P}_3] \mathbf{P}_2 \\
 &= -i\hbar \mathbf{Q}_2 \mathbf{P}_1 + i\hbar \mathbf{Q}_1 \mathbf{P}_2 \\
 &= i\hbar (\mathbf{Q}_1 \mathbf{P}_2 - \mathbf{Q}_2 \mathbf{P}_1) \\
 &= i\hbar \mathbf{L}_3.
 \end{aligned} \tag{VIII.8}$$

Damit folgt (siehe Übungen), daß

$$[\vec{\mathbf{L}}^2, \mathbf{L}_k] = 0. \tag{VIII.9}$$

worin

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = \mathbf{L}_1^2 + \mathbf{L}_2^2 + \mathbf{L}_3^2. \tag{VIII.10}$$

Eine alternative Herleitung der Vertauschungsrelationen beruht auf der Darstellung der Drehgruppe in drei Dimensionen, $SO(3)$, auf quantenmechanischen Zuständen. Als **Darstellung** einer Symmetriegruppe auf dem Hilbertraum \mathcal{H} bezeichnet man eine Abbildung von der Symmetriegruppe in die Automorphismen von \mathcal{H} (also der linearen Abbildung von \mathcal{H} auf sich selbst). Im Falle der Drehgruppe also

$$R \in SO(3) \longrightarrow D(R) \in \text{Aut } \mathcal{H} \tag{VIII.11}$$

mit

$$\begin{aligned}
 D(R) : \mathcal{H} &\longrightarrow \mathcal{H} \\
 \psi(\vec{x}) &\longrightarrow \psi'(\vec{x}).
 \end{aligned} \tag{VIII.12}$$

Dabei ist wichtig, daß die Gruppeneigenschaft der Symmetriegruppe $SO(3)$ auf die Darstellung im Hilbertraum übergeht. Die Hintereinanderausführung zweier Drehungen $R_2, R_1 \in SO(3)$ ist wieder eine Drehung, $R_1 \cdot R_2$. Entsprechend soll dann die Hintereinanderausführung der zugehörigen Automorphismen des Hilbertraums der Darstellung der Hintereinanderausführung der Drehungen entsprechen. Dies manifestiert sich in der **Darstellungseigenschaft**

$$D(R_2)D(R_1) = D(R_2 \cdot R_1). \quad (\text{VIII.13})$$

Diese wird realisiert durch

$$\psi'(x) = \psi(R^{-1}x) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \vec{\omega} \cdot \vec{L}\right) \psi(x), \quad (\text{VIII.14})$$

woring die Drehung R beschrieben wird durch Drehachse $\vec{\omega}/|\vec{\omega}|$ und Drehwinkel $|\vec{\omega}|$ (siehe auch Übungen). Aufgrund dieses Zusammenhangs bestimmt die Algebra der Drehgruppe die Algebra des Drehimpulses.

VIII.2 Spektrum des Drehimpulses

Das quantenmechanische Spektrum des Drehimpulses kann vollständig aus Vertauschungsrelationen hergeleitet werden. Die oben hergeleiteten Vertauschungsrelationen der Komponenten des Bahndrehimpulses \vec{L} sind dieselben, die wir auch schon für die Komponenten des Spinoperators \vec{S} gefunden hatten. Um Resultate für beide Fälle zu erhalten, betrachten im folgenden allgemein einen selbstadjungierten Operator \vec{J} , dessen Komponenten die Vertauschungsrelationen

$$[\mathbf{J}_k, \mathbf{J}_l] = i\hbar \sum_{m=1}^3 \epsilon_{klm} \mathbf{J}_m \quad (\text{VIII.15})$$

erfüllen, die man als **Drehimpulsalgebra** bezeichnet. (Bei \vec{J} kann es sich also um \vec{L} oder \vec{S} handeln.) Man bezeichnet oft auch den **Gesamtdrehimpuls** eines Systems mit \vec{J} .

Wegen $[\vec{J}^2, \mathbf{J}_k] = 0$ können *gemeinsame* Eigenzustände zu \vec{J}^2 und einer Komponente von \vec{J} gefunden werden, wir wählen für letztere \mathbf{J}_3 . (Man beachte aber, daß es keine gemeinsamen Eigenzustände zu zwei verschiedenen Komponenten von \vec{J} gibt, da diese nicht miteinander kommutieren.)

Aufgrund der Vertauschungsrelation (VIII.15) erhalten wir eine Unschärferelation für die Komponenten des Drehimpulses:

$$(\Delta \mathbf{J}_1)(\Delta \mathbf{J}_2) \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \mathbf{J}_3 \rangle|, \quad (\text{VIII.16})$$

und analog für andere Kombinationen der Komponenten.

Wir wollen jetzt das Spektrum von \vec{J}^2 und \mathbf{J}_3 ähnlich wie beim harmonischen Oszillator algebraisch bestimmen. Dazu definieren wir zunächst die Operatoren

$$\mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2. \quad (\text{VIII.17})$$

Offenbar sind \mathbf{J}_{\pm} nicht hermitesch, sie sind aber zueinander adjungiert,

$$\mathbf{J}_+^\dagger = \mathbf{J}_-, \quad \mathbf{J}_-^\dagger = \mathbf{J}_+. \quad (\text{VIII.18})$$

Durch elementare Anwendung von $[\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\mathbf{J}_k$ (siehe (VIII.15)) kann man herleiten (siehe Übungen)

$$[\vec{\mathbf{J}}^2, \mathbf{J}_\pm] = 0 \quad (\text{VIII.19})$$

$$[\mathbf{J}_3, \mathbf{J}_\pm] = \pm\hbar\mathbf{J}_\pm \quad (\text{VIII.20})$$

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-] = 2\hbar\mathbf{J}_3. \quad (\text{VIII.21})$$

Weiter findet man

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_+\mathbf{J}_- &= (\mathbf{J}_1 + i\mathbf{J}_2)(\mathbf{J}_1 - i\mathbf{J}_2) \\ &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 - i[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] \\ &= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3^2 + \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3(\mathbf{J}_3 - \hbar\mathbf{1}) \end{aligned} \quad (\text{VIII.22})$$

und analog

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_-\mathbf{J}_+ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3^2 - \hbar\mathbf{J}_3 \\ &= \vec{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{J}_3(\mathbf{J}_3 + \hbar\mathbf{1}). \end{aligned} \quad (\text{VIII.23})$$

Aus den beiden letzten Relationen erhält man

$$\vec{\mathbf{J}}^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{J}_+\mathbf{J}_- + \mathbf{J}_-\mathbf{J}_+) + \mathbf{J}_3^2. \quad (\text{VIII.24})$$

... wird fortgesetzt.

VIII.3 Bahndrehimpuls in Ortsdarstellung

Wir konzentrieren uns jetzt wieder auf den Bahndrehimpuls, $\mathbf{L} = \epsilon_{klm}\mathbf{Q}_l\mathbf{P}_m$. In der Ortsdarstellung mit sphärischen Polarkoordinaten r, φ, θ

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (\text{VIII.25})$$

mit $r \in [0, \infty]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ und $\theta \in [0, \pi]$ sind die Komponenten \mathbf{L}_i des Bahndrehimpulses dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 &= \frac{\hbar}{i} \left(-\cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \mathbf{L}_2 &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ \mathbf{L}_3 &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.26})$$

Damit erhält man

$$\vec{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (\text{VIII.27})$$

Hierin treten nur Ableitungen nach φ und θ auf, nicht aber nach r . Die Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und \mathbf{L}_3 sind daher auf der Einheitskugel in \mathbb{R}^3 definiert.

Ist $Y_{jm}(\theta, \varphi)$ Eigenfunktion zu $\mathbf{L}_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ mit Eigenwert $m\hbar$, so muß gelten

$$Y_{jm}(\theta, \varphi) = P(\theta) e^{im\varphi}. \quad (\text{VIII.28})$$

Aufgrund der 2π -Periodizität des Winkels φ muß gelten

$$Y_{jm}(\theta, \varphi) = Y_{jm}(\theta, \varphi + 2\pi), \quad (\text{VIII.29})$$

damit die Zustände eine eindeutige Wellenfunktion haben. Hieraus folgt, daß m ganzzahlig sein muß, $m \in \mathbb{Z}$. Damit ist nach den obigen Überlegungen auch j ganzzahlig und wir im folgenden als l bezeichnet. Die Quantenzahlen l und m des Bahndrehimpulses sind also ganzzahlig.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und \mathbf{L}_3 in der Ortsdarstellung heißen **Kugelflächenfunktionen** (englisch *spherical harmonics*) $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, manchmal auch als $Y_{lm}(\Omega)$ bezeichnet. Sie sind auf der Einheitskugelfläche in \mathbb{R}^3 definiert, die durch die Winkel θ und φ bzw. $\Omega = (\theta, \varphi)$ parametrisiert wird. Wir bezeichnen die Eigenwerte der Y_{lm} zu $\vec{\mathbf{L}}^2$ und \mathbf{L}_3 als

$$\vec{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.30})$$

$$\mathbf{L}_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{VIII.31})$$

Für $Y_{lm}(\theta, \varphi) = P(\theta) e^{im\varphi}$ gilt dann aufgrund von (VIII.30) und (VIII.27)

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial P}{\partial \theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P = 0. \quad (\text{VIII.32})$$

Daraus wird durch den Variablenwechsel $x = \cos \theta$ die **verallgemeinerte Legendresche Differentialgleichung**

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0, \quad (\text{VIII.33})$$

deren Lösungen die **zugeordneten Legendre-Funktionen** $P_l^m(x)$ sind. Man kann zeigen: für ihre Endlichkeit auf ganz $[-1, 1]$ muß $l \in \mathbb{N}$ und $m \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ sein.

Wir betrachten zunächst den Fall $m = 0$, in dem sich die zugeordneten Legendre-Funktionen zu den Legendre-Polynomen¹ reduzieren,

$$P_l^0 = P_l. \quad (\text{VIII.35})$$

¹Die Legendre-Polynome sind aus der Multipolentwicklung bekannt, wo sie z. B. auftreten in der Formel

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta) \left(\frac{r'}{r} \right)^l \quad \text{für } r' < r. \quad (\text{VIII.34})$$

Für $m = 0$ ergibt sich nämlich aus (VIII.33) die **Legendresche Differentialgleichung**

$$(1 - x^2)P_l'' - 2xP_l' + l(l + 1)P_l = 0 \quad (\text{VIII.36})$$

die man äquivalent auch schreiben kann als

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{dP_l}{dx} \right] + l(l + 1)P_l = 0. \quad (\text{VIII.37})$$

Die hierdurch definierten $P_l(x)$ sind die **Legendre-Polynome**. Diese Polynome, $\{P_l(x)\}_{l \in \mathbb{N}}$, bilden ein vollständiges orthogonales Funktionensystem auf dem Intervall $[-1, 1]$.

Es gilt die **Rodrigues-Formel**

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (\text{VIII.38})$$

Damit findet man

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^2 - 3x) \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{VIII.39})$$

Insbesondere ist P_l ein Polynom vom Grad l . Es gilt

$$P_l(1) = 1, \quad P_l(-1) = (-1)^l. \quad (\text{VIII.40})$$

P_l ist eine gerade (ungerade) Funktion für l gerade (ungerade). P_l hat l Nullstellen in $[-1, 1]$.

Es gilt die Rekursionsformel

$$(l + 1)P_{l+1} - (2l + 1)xP_l + lP_{l-1} = 0, \quad (\text{VIII.41})$$

wofür $P_{-1} = 0$ definiert wird. Weiter gilt die **Orthogonalitätsrelation**

$$\int_{-1}^1 P_l(x)P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l + 1} \delta_{ll'}. \quad (\text{VIII.42})$$

Da die P_l ein vollständiges System auf $[-1, 1]$ bilden, kann man jedes $f(x)$ auf $[-1, 1]$ kann man darstellen als

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(x) \quad (\text{VIII.43})$$

mit

$$a_l = \frac{2l + 1}{2} \int_{-1}^1 P_l(x) f(x) dx. \quad (\text{VIII.44})$$

Die Vollständigkeitsrelation ist

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l(x) P_l(x') = \delta(x-x'). \quad (\text{VIII.45})$$

Kehren wir nun zu den zugeordneten Legendre-Funktionen $P_l^m(x)$ zurück. Für $m > 0$ findet man

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x). \quad (\text{VIII.46})$$

Mit der Rodrigues-Formel daher

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (\text{VIII.47})$$

was für positive und negative m gilt. Weiter gilt

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (\text{VIII.48})$$

Die P_l^m sind orthogonal,

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_l^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll}. \quad (\text{VIII.49})$$

Mit den zugeordneten Legendre-Funktionen findet man für die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) := \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{VIII.50})$$

Es gilt

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (\text{VIII.51})$$

und die Orthogonalitätsrelation

$$\int Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (\text{VIII.52})$$

Die Vollständigkeitsrelation ist

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta') = \delta^{(2)}(\Omega - \Omega'). \quad (\text{VIII.53})$$

Die niedrigsten Y_{lm} sind (wobei negative m durch (VIII.51) erhalten werden können)

$$\begin{aligned}
 Y_{00}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
 Y_{11}(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\
 Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
 Y_{22}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
 Y_{21}(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
 Y_{20}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right).
 \end{aligned} \tag{VIII.54}$$

Offenbar ist

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta). \tag{VIII.55}$$

Es gilt das Additionstheorem

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l(\cos \alpha), \tag{VIII.56}$$

worin $\alpha = \angle(\Omega, \Omega')$ mit $\Omega = (\theta, \varphi)$, $\Omega' = (\theta', \varphi')$.

Man kann jede beliebige Funktion $g(\theta, \varphi)$ in die Y_{lm} entwickeln,

$$g(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{VIII.57}$$

mit den Koeffizienten

$$A_{lm} = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) g(\theta, \varphi). \tag{VIII.58}$$

Die Orthogonalitätsrelation (VIII.52) kann oft nützlich bei der Berechnung von Integralen sein, wenn man zum Beispiel eine Konstante im Integranden ausdrückt als

$$c = c\sqrt{4\pi} Y_{00}, \tag{VIII.59}$$

oder im Integranden auftretende kartesische Koordinaten schreibt als

$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r \frac{1}{2} (Y_{1,-1} - Y_{11}) \tag{VIII.60}$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} r i \frac{1}{2} (Y_{1,-1} + Y_{11}) \tag{VIII.61}$$

$$x_3 = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_{10}. \tag{VIII.62}$$