

TP III: Quantenmechanik - Wintersemester 2023/24

A. Klümper*

**Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany*

`kluemper@uni-wuppertal.de`

Abstract

Vorlesungen

Dienstags: 08:30-10:00 V 2

Donnerstags: 08:30-10:00 V 2

Übungen

Freitags: 14:15-15:45 Ü 2

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Grundbegriffe der Quantenmechanik	4
1.1	Stellung der QM im Gebäude der (Theoretischen) Physik	4
1.2	Die Quantennatur des Lichtes	4
1.3	Die Wellennatur der klassischen Teilchen: Die Wellenfunktion	4
1.4	Die Schrödingergleichung	4
1.5	Einige einfache Folgerungen aus der Schrödingergleichung	4
1.6	Hilbert-Räume	4
1.7	Stationäre Zustände und Eigenwertprobleme	11
1.8	Ein Teilchen in stückweise konstantem Potential	14
1.9	Der quantenmechanische 1-dimensionale harmonische Oszillator	21
1.10	Die Impulsdarstellung	27
2	Genereller Aufbau der Quantenmechanik	31
2.1	Dirac-Notation	31
2.2	Spektraldarstellungen	35
2.2.1	Simultane Diagonalisierung verschiedener (selbstadjungierter) Operatoren	39
2.3	Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation	40
2.4	Die Zeitentwicklung	44
3	Symmetrien und ihre Anwendungen	45
3.1	Darstellungen	45
3.2	Irreduzible Darstellungen der $SO(3)$	52
3.3	Teilchen im Zentralfeld	57
3.4	Das Wasserstoffatom	61
3.5	Aufspaltung der Energieniveaus in Magnetfeldern: “Normaler Zeeman-Effekt”	65
3.6	Reduktion des Zweikörper-Problems	68
4	Streutheorie	68
4.1	Streuquerschnitt und andere Grundbegriffe	68
4.2	Allgemeine Überlegungen zu Streuphasen	73
4.3	Streuung an Potentialen endlicher Reichweite (Potentialtöpfe)	75
4.4	Allgemeine Formulierung der Streutheorie	78
4.5	Streuzustände identischer Teilchen (nach Kap. 7 zu verstehen)	83
5	Näherungsverfahren	84
5.1	Entwicklung nach kleiner Störung (Rayleigh-Schrödinger)	84
5.2	Variationsverfahren (nach Ritz)	92
5.3	WKB-Näherung	94
6	Der Spin des Elektrons	94
6.1	Spin und Spinoren	94
6.2	Spinabhängige Wechselwirkungen	98
6.3	Addition von Drehimpulsen	100
6.4	Anwendungen	103

7	Identische Teilchen	106
7.1	Austauschsymmetrie quantenmechanischer Zustände	106
7.2	Basiszustände	109
7.3	Anwendungen	111
8	Zeitabhängige Entwicklungen	114
8.1	Das Wechselwirkungsbild	114
8.2	Kleine Störungen, Goldene Regel	116

1 Einführung in die Grundbegriffe der Quantenmechanik

1.1 Stellung der QM im Gebäude der (Theoretischen) Physik

1.2 Die Quantennatur des Lichtes

1.3 Die Wellennatur der klassischen Teilchen: Die Wellenfunktion

1.4 Die Schrödingergleichung

1.5 Einige einfache Folgerungen aus der Schrödingergleichung

1.6 Hilbert-Räume

Wir haben gesehen, daß (Wellen-) Funktionen physikalische Systeme beschreiben und Betragsquadrate die Wahrscheinlichkeiten bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten für Meßprozesse darstellen. Insbesondere sollten die Integrale über $|\psi|^2$ für alle physikalisch relevanten Funktionen existieren. Derartige Funktionen bilden die Menge der quadratintegrablen Funktionen \mathcal{L}^2 . Wir betrachten zumeist den $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C})$ aber auch allgemeiner $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^d, \mathbb{C})$ oder $\mathcal{L}^2(M, \mathbb{C})$, also die quadratintegrablen Funktionen auf (einer Teilmenge M von) \mathbb{R}^d mit Funktionswerten im Körper \mathbb{C} . (Der allgemeinste Fall betrifft Funktionen auf einem \mathbb{R}^d in einen \mathbb{C}^n mit zu Grunde liegendem Körper \mathbb{C} .)

In der Funktionalanalysis stellt man zunächst fest, daß $\mathcal{L}^2(M, \mathbb{C})$ einen linearen Raum bzw. Vektorraum bildet

$$f, g \in \mathcal{L}^2(M, \mathbb{C}) \quad \Rightarrow \quad f + g \text{ und } af \in \mathcal{L}^2(M, \mathbb{C}) \quad (a \in \mathbb{C}), \quad (1.1)$$

und es gelten die üblichen Regeln für Vektorräume. Dann stellt man fest, daß

$$\langle f|g \rangle := \int_M d^3x f^*(\vec{x})g(\vec{x}), \quad (1.2)$$

ein Skalarprodukt definiert. (In der Mathematik ist (g, f) eine übliche Notation.)

Es gilt

$$\begin{aligned} \text{Linearität:} & \quad \langle f|a_1g_1 + a_2g_2 \rangle = a_1\langle f|g_1 \rangle + a_2\langle f|g_2 \rangle, \\ \text{Hermitizität:} & \quad \langle f|g \rangle^* = \langle g|f \rangle, \\ \text{Positivität (pos. Definitheit):} & \quad \langle f|f \rangle \geq 0, = 0 \Leftrightarrow f = 0. \end{aligned}$$

Man arbeitet tatsächlich mit Äquivalenzklassen, d.h. f_1, f_2 gehören genau dann in eine Klasse, wenn $\int d^3x |f_1 - f_2|^2 = 0$. \mathcal{L}^2 ist daher keine Menge von Funktionen, sondern von Äquivalenzklassen.

Das Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$ ist im ersten Argument anti-linear

$$\langle a_1f_1 + a_2f_2|g \rangle = \langle g|a_1f_1 + a_2f_2 \rangle^* = (a_1\langle g|f_1 \rangle + a_2\langle g|f_2 \rangle)^* = a_1^*\langle f_1|g \rangle + a_2^*\langle f_2|g \rangle. \quad (1.3)$$

Ein positiv definites Skalarprodukt kann man immer dazu benutzen, eine Norm (und damit eine Topologie) zu definieren

$$\| f \| = \sqrt{\langle f | f \rangle}, \quad (1.4)$$

mit den üblichen Eigenschaften

$$\begin{aligned} \text{Positivität :} & \quad \| f \| \geq 0, = 0 \Leftrightarrow f = 0, \\ \text{Homogenität:} & \quad \| a f \| = |a| \cdot \| f \|, \\ \text{Dreiecksungleichung:} & \quad \| f + g \| \leq \| f \| + \| g \|. \end{aligned}$$

Die letzte Ungleichung folgt aus der Schwarzschen Ungleichung

$$|\langle f | g \rangle|^2 \leq \langle f | f \rangle \cdot \langle g | g \rangle, \quad (1.5)$$

die für alle Skalarprodukte gilt.

Wir werden die Norm (anders als das Quadrat) selten benutzen, aber häufig die implizier- te Topologie, d.h. die Konzepte von Konvergenz und Vollständigkeit des linearen Raumes \mathcal{L}^2 . Vollständigkeit besagt, daß jede Cauchyfolge des Raumes in diesem konvergent ist. Damit ist $(\mathcal{L}^2, \| \cdot \|)$ ein Banachraum. Jeder lineare Raum mit Skalarprodukt, der als normierter Raum, mit $\| \cdot \|$ induziert durch $\langle \cdot | \cdot \rangle$, ein Banachraum ist, heißt Hilbert-Raum.

Die Dimension von $\mathcal{L}^2(M)$ mit $M \subset \mathbb{R}^3$ (oder auch $M \subset \mathbb{R}^d$) ist (abzählbar) unendlich. Ein solcher Hilbert-Raum heißt separabel. Konvergenz $f_n \rightarrow f$ bedeutet

$$\int_M d^3x |f_n(\vec{x}) - f(\vec{x})|^2 \rightarrow 0, \quad (\text{sogenannte Konvergenz im quadratischen Mittel}) \quad (1.6)$$

und ist nicht mit punktweiser Konvergenz ($f_n(\vec{x}) \rightarrow f(\vec{x})$ für alle $\vec{x} \in M$) oder mit gleichmäßiger Konvergenz zu verwechseln.

Wie in der linearen Algebra haben wir es mit (linearen) Abbildungen zu tun, die im unendlich- dimensionalen Fall Operatoren heißen. Beispiele, die Sie schon aus den Übungen kennen, sind: Impuls-, Orts- und Hamilton-Operator.

$$A \text{ heißt linear} \quad :\Leftrightarrow \quad A(a_1\phi_1 + a_2\phi_2) = a_1A\phi_1 + a_2A\phi_2, \quad (1.7)$$

für alle Vektoren ϕ_1, ϕ_2 des Vektorraumes und $a_1, a_2 \in \mathbb{C}$. Der Unterschied zur linearen Algebra ist, daß die Vektorräume der Funktionalanalysis unendlich-dimensional sind und daher nicht jeder lineare Operator beschränkt ist. Ein Operator A heiße beschränkt, wenn ein $C \in \mathbb{R}_+$ existiert, so daß für alle f gilt

$$\| A f \| \leq C \cdot \| f \| . \quad (1.8)$$

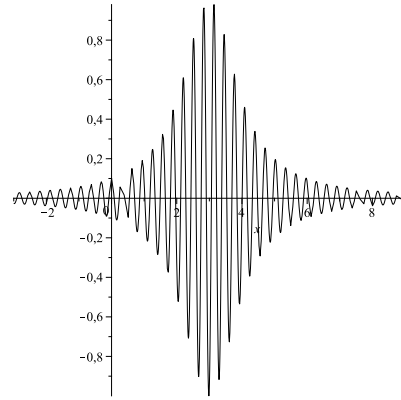
Ein Operator ist übrigens stetig, genau dann wenn er beschränkt ist. In der linearen Algebra ist jede lineare Abbildung trivialerweise stetig und damit "kein Thema".

Falls für gegebenes A überhaupt ein derartiges C existiert, so nennt man das Kleinste (!) die Norm $\| A \|$ von A

$$\| A f \| \leq \| A \| \cdot \| f \|, \quad (1.9)$$

wobei das gleiche Symbol $\| \cdot \|$ je nach Argument unterschiedliche Bedeutung hat.

Man sieht, daß die Komponenten des Impulsoperators unbeschränkt sind: Sei ψ sowohl quadratintegrabel (=: normierbar) als auch in der Fourierdarstellung eine Überlagerung von Wellen mit Wellenvektoren in der Nähe von \vec{k} (sogenanntes Wellenpaket),

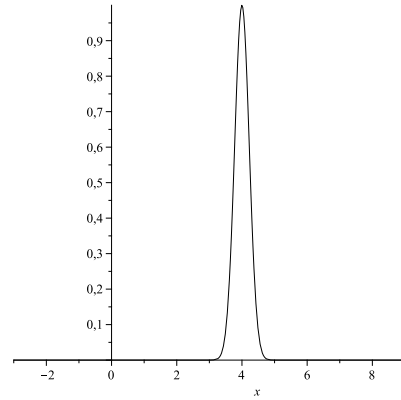


dann gilt

$$\vec{P}\psi \simeq \hbar\vec{k}\psi \quad \text{bzw.} \quad \| P_i\psi \| \simeq \hbar|k_i| \| \psi \| . \quad (1.10)$$

Da k_i beliebig groß sein kann, gibt es keine Schranke zum Impulsoperator \vec{P} .

Auch der Ortsoperator \vec{x} mit Komponenten x_i (manchmal auch \hat{x}_i genannt = Multiplikation mit x_i) ist auf dem $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ unbeschränkt. Sei $\psi_{\vec{R}}$ eine bei \vec{R} lokalisierte Funktion,



dann gilt

$$\| x_i\psi_{\vec{R}} \| \simeq |R_i| \| \psi \|_{\vec{R}} , \quad (1.11)$$

und da R_i beliebig groß sein kann, gibt es auch hier keine Schranke zum Ortsoperator.

Die mathematischen Komplikationen bei unbeschränkten Operatoren A rühren daher, daß sie grundsätzlich nicht auf dem ganzen Hilbertraum $\mathcal{H} := \mathcal{L}^2$ definiert sein können

$$\mathcal{H} \supsetneq_{\neq} \mathcal{H}_A \xrightarrow{A} \mathcal{H} , \quad (1.12)$$

wobei \mathcal{H}_A der Definitionsbereich von A ist. Zur Definition von A gehört daher, wie immer, die genaue Angabe von \mathcal{H}_A .

Beispiel(e) 1.1. *Die Funktionen*

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{|\vec{x}|} e^{-\lambda|\vec{x}|} , \quad \phi(\vec{x}) = \frac{1}{1 + |\vec{x}|^2} , \quad (1.13)$$

sind quadratintegrabel, aber $\nabla_i\psi(\vec{x})$ und $x_i\phi(\vec{x})$ sind es nicht. (Dies in Kugelkoordinaten prüfen.)

Zu jedem linearen *beschränkten* Operator A gibt es einen adjungierten A^\dagger (ebenfalls linear und beschränkt), der

$$\langle f|Ag \rangle = \langle A^\dagger f|g \rangle , \quad (1.14)$$

für alle $f, g \in \mathcal{H}$ erfüllt. Falls $A = A^\dagger$, heißt A symmetrisch oder selbstadjungiert. (Dies heißt $\langle f|Ag\rangle = \langle Af|g\rangle$ für alle $f, g \in \mathcal{H}$.)

Für *unbeschränkte* Operatoren ist die Existenz des adjungierten nicht ganz so selbstverständlich. Falls für alle $f, g \in \mathcal{H}_A$ gilt $\langle f|Ag\rangle = \langle Af|g\rangle$, so heißt A symmetrisch. Dabei kann für das durch (1.14) definierte A^\dagger gelten $\mathcal{H}_{A^\dagger} \supseteq \mathcal{H}_A$. Nur wenn wirklich $A = A^\dagger$, d.h. auch $\mathcal{H}_{A^\dagger} = \mathcal{H}_A$, heißt A selbstadjungiert und für solche Operatoren gelten wichtige Sätze, die wir im folgenden brauchen.

Physikalische Meßgrößen, sogenannte Observable, werden in der Quantenmechanik durch lineare Operatoren dargestellt. (Beispiele: \vec{x} , \vec{P} , H , $V(\vec{x})$.) Der Erwartungswert eines solchen Operators im Zustand ($:=$ Wellenfunktion) ψ

$$\langle A \rangle_\psi := \frac{\langle \psi|A\psi \rangle}{\langle \psi|\psi \rangle} = \frac{\int d^3x \psi^*(\vec{x}) A\psi(\vec{x})}{\int d^3x \psi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x})}, \quad (1.15)$$

entspricht dem mittleren Meßwert der zugehörigen physikalischen Größe. Wir setzen ab jetzt voraus, daß Wellenfunktionen ψ normiert sind, d.h. $\langle \psi|\psi \rangle = \int d^3x \psi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}) = 1$. Sodann gilt für den Erwartungswert natürlich

$$\langle A \rangle_\psi := \langle \psi|A\psi \rangle = \int d^3x \psi^*(\vec{x}) A\psi(\vec{x}). \quad (1.16)$$

Da Meßwerte reell sein müssen, gilt

$$\langle A \rangle^* = \langle \psi|A\psi \rangle^* = \langle A\psi|\psi \rangle = \langle \psi|A^\dagger\psi \rangle = \langle A^\dagger \rangle \stackrel{!}{=} \langle A \rangle. \quad (1.17)$$

Diese Beziehung ist erfüllt, wenn $A = A^\dagger$ (hinreichende Bedingung). Sie ist aber auch notwendig! Denn es gilt für alle Zustände f, g

$$\begin{aligned} 4\langle f|Ag\rangle &= \langle f+g|A(f+g)\rangle - \langle f-g|A(f-g)\rangle \\ &\quad - i\langle f+ig|A(f+ig)\rangle + i\langle f-ig|A(f-ig)\rangle, \end{aligned} \quad (1.18)$$

wobei auf der rechten Seite wegen (1.17) der Operator A durch A^\dagger ausgetauscht werden kann, ohne das Ergebnis zu ändern. Das liefert, wenn die obige Gleichung nach links gelesen wird

$$4\langle f|Ag\rangle = \dots = 4\langle f|A^\dagger\rangle. \quad (1.19)$$

Die Aussage $\langle f|Ag\rangle = \langle f|A^\dagger\rangle$ für alle f, g ist aber gleichbedeutend mit $A = A^\dagger$.

Nebenüberlegung 1: Wenn für alle f gilt $\langle f|g_1\rangle = \langle f|g_2\rangle$, dann gilt $g_1 = g_2$.

Beweis: Aus $\langle f|(g_1 - g_2)\rangle = 0$ folgt mit $f = g_1 - g_2$

$$\langle (g_1 - g_2)|(g_1 - g_2)\rangle = 0, \quad (1.20)$$

was direkt $g_1 - g_2 = 0$ impliziert.

Nebenüberlegung 2: Wenn für alle f, g gilt $\langle f|A_1g\rangle = \langle f|A_2g\rangle$, dann gilt $A_1 = A_2$.

Beweis: Da f beliebig ist, folgt aus $\langle f|(A_1 - A_2)g\rangle = 0$ nach “Nebenüberlegung 1”: $(A_1 - A_2)g = 0$. Dies gilt für alle g , also $A_1 - A_2 = 0$.

Wir werden noch einsehen, daß allen Observablen nicht nur symmetrische, sondern selbstadjungierte Operatoren entsprechen müssen.

Wir notieren gewisse Eigenschaften linearer Operatoren:

$$(A^\dagger)^\dagger = A. \quad (\text{zumindest für beschränkte Operatoren}) \quad (1.21)$$

Der Grund liegt in: (i) laut Definition von $(A^\dagger)^\dagger$ gilt $\langle f|A^\dagger g\rangle = \langle (A^\dagger)^\dagger f|g\rangle$, (ii) andererseits gilt $\langle g|Af\rangle = \langle A^\dagger g|f\rangle$, komplex konjugiert: $\langle Af|g\rangle = \langle f|A^\dagger g\rangle$. Aus (i) und (ii) folgt die Behauptung.

Es gilt für Operatoren A, B und $a \in \mathbb{C}$

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger, \quad (aA)^\dagger = a^* A^\dagger. \quad (1.22)$$

Beweis: Für alle f, g gilt

$$\langle (AB)^\dagger f|g\rangle = \langle f|ABg\rangle = \langle f|A(Bg)\rangle = \langle A^\dagger f|Bg\rangle = \langle B^\dagger A^\dagger f|g\rangle, \quad (1.23)$$

und

$$\langle (aA)^\dagger f|g\rangle = \langle f|aAg\rangle = a\langle f|Ag\rangle = a\langle A^\dagger f|g\rangle = \langle a^* A^\dagger f|g\rangle. \quad (1.24)$$

Die uns oben begegneten Operatoren sind symmetrisch. Zu $V(\vec{x})$ mit reellen Funktionswerten

$$\int d^3x f^*(\vec{x})[V(\vec{x})g(\vec{x})] = \int d^3x [V(\vec{x})f(\vec{x})]^* g(\vec{x}), \quad \text{d.h.} \quad \langle f|Vg\rangle = \langle Vf|g\rangle. \quad (1.25)$$

Der Impulsoperator $\vec{P} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ ist symmetrisch: partielle Integration liefert

$$\int d^3x f(\vec{x})^* \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right) g(\vec{x}) = - \int d^3x \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} f(\vec{x})^*\right) g(\vec{x}) = \int d^3x \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} f(\vec{x})\right)^* g(\vec{x}) \quad (1.26)$$

$$\text{d.h.} \quad \langle f|\vec{P}g\rangle = \langle \vec{P}f|g\rangle, \quad (1.27)$$

wobei benutzt wurde, daß der Oberflächenterm wegen der Asymptotik der quadratintegrierbaren Funktionen null ist.

Komposition selbstadjungierter Operatoren A, B

- (1) aA ist selbstadjungiert für reelle a ,
- (2) $A + B$ selbstadjungiert,
- (3) A^n selbstadjungiert für natürliche n ,
- (4) $F(A)$ selbstadjungiert, falls F reellwertiges Polynom (allgemeinster Fall: falls Funktion F auf Spektralmenge von A definiert ist und dort reelle Funktionswerte hat),
- (5) $A \cdot B$ selbstadjungiert genau dann, wenn zusätzlich $AB = BA$ gilt,

(6) $\frac{1}{2}(AB + BA)$ und $\frac{i}{2}(AB - BA)$ selbstadjungiert.

Beweis. Die Beweise zu (1-4) sind offensichtlich, vom allgemeinsten Fall einer reellwertigen Funktion F auf der Spektralmenge von A abgesehen. Dieser Fall wird nach der Besprechung des Spektralsatzes weiter unten noch kommentiert.

Zu (5): dies gilt wegen $AB = (AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA$.

Zu (6): das Adjungieren der symmetrischen Kombination $AB + BA$ läßt diese invariant, das Adjungieren der asymmetrischen Kombination $AB - BA$ führt zu einem Vorzeichenwechsel, der wiederum vom Vorzeichenwechsel von $i^* = -i$ aufgehoben wird. \square

Bemerkung: Unter Benutzung des Kommutators $[\cdot, \cdot]$ zweier Operatoren definiert durch

$$[A, B] := AB - BA, \quad (1.28)$$

und der Eigenschaft

$$[A, B]^\dagger = (AB - BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = [B^\dagger, A^\dagger], \quad (1.29)$$

können (5) und (6) kompakter formuliert werden:

$$(5)' \quad A \cdot B \text{ selbstadjungiert} \Leftrightarrow [A, B] = 0,$$

$$(6)' \quad \frac{1}{2}(AB + BA) \text{ und } \frac{i}{2}[A, B] \text{ selbstadjungiert.}$$

Damit sind die oben formulierten Hamiltonoperatoren selbstadjungiert. Es gibt jedoch nicht jede reelle Funktion $F(\vec{p}, \vec{x})$ Anlaß zu einem selbstadjungierten Operator $F(\vec{\hat{P}}, \vec{\hat{x}})$. Denn es gelten

$$[\hat{P}_\alpha, \hat{x}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \cdot \delta_{\alpha, \beta}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3), \quad (1.30)$$

die sogenannten kanonischen Vertauschungsrelationen, die im Falle $\alpha = \beta$ besagen, daß die Operatoren P_α, x_α eben nicht kommutieren (hier wieder Notation P statt \hat{P} etc.). Damit kann die Kombination $P_\alpha x_\alpha$ nicht selbstadjungiert sein, denn nach (5) müßte ja gelten $[P_\alpha, x_\alpha] = 0$, ein Widerspruch zu (1.30).

Außerdem gibt es wegen der Mehrdeutigkeit der Ordnung der Faktoren P und x in der Funktion F keinen eindeutig zugeordneten Operator. (Dieser kann natürlich immer symmetrisch gewählt werden.)

Anwendung:

Selbstadjungiertheit von H und kanonische Vertauschungsrelationen: **Satz von Ehrenfest.**

Wir betrachten die Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten von \vec{x}, \vec{P} in einem Zustand ψ , der der Schrödingergleichung genügt

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle x_j \rangle_\psi = i\hbar \left(\langle \dot{\psi} | x_j \psi \rangle + \langle \psi | x_j \dot{\psi} \rangle \right) = -\langle i\hbar \dot{\psi} | x_j \psi \rangle + \langle \psi | x_j i\hbar \dot{\psi} \rangle \quad (1.31a)$$

$$= -\langle H \psi | x_j \psi \rangle + \langle \psi | x_j H \psi \rangle = -\langle \psi | H x_j \psi \rangle + \langle \psi | x_j H \psi \rangle \quad (1.31b)$$

$$= \langle \psi | [x_j, H] \psi \rangle = \frac{1}{2m} \langle \psi | [x_j, \vec{P}^2] \psi \rangle. \quad (1.31c)$$

Wie gehen wir mit Kommutatoren von Produkten um?

$$[A, BC] = ABC - BCA = [A, B]C + B[A, C]. \quad (1.32)$$

Anwendung auf obiges Problem

$$[x_j, \vec{P}^2] = [x_j, P_j^2] = \underbrace{[x_j, P_j]}_{-\frac{\hbar}{i}} P_j + P_j [x_j, P_j] = -2\frac{\hbar}{i} P_j. \quad (1.33)$$

Folglich

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle x_j \rangle_\psi = -\frac{\hbar}{im} \langle \psi | P_j \psi \rangle = i\frac{\hbar}{m} \langle P_j \rangle_\psi \Rightarrow \frac{d}{dt} \langle \vec{x} \rangle_\psi = \frac{\langle \vec{P} \rangle_\psi}{m}. \quad (1.34)$$

Analog erhält man

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle P_j \rangle_\psi = \langle \psi | [P_j, H] \psi \rangle = \langle \psi | \underbrace{[P_j, V(\vec{x})]}_{\frac{\hbar}{i} (\nabla_j V)(\vec{x})} \psi \rangle \quad (1.35)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle \vec{P} \rangle_\psi = -\langle \vec{\nabla} V \rangle_\psi. \quad (1.36)$$

Die “klassischen Bewegungsgleichungen” gelten in der Quantenmechanik, wenn sie auf die Mittelwerte angewandt werden. Beachte: ein quantenmechanischer Zustand ist nicht durch einige wenige Mittelwerte charakterisiert!

Bemerkung: Die Gleichungen oben sehen aus wie in der klassischen Mechanik, “schließen” aber im allgemeinen nicht:

$$-\langle \vec{\nabla} V \rangle_\psi = \langle \vec{F}(\vec{x}) \rangle_\psi \neq \vec{F}(\langle \vec{x} \rangle_\psi) \quad (1.37)$$

Nur wenn zuletzt auch das Gleichheitszeichen gilt, stellen (1.34) und (1.36) ein geschlossenes Differentialgleichungssystem dar. Dies gilt nur für das parabelförmige Potential, also den harmonischen Oszillator.

Nachtrag:

- Je nach Situation werden wir eine Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ tatsächlich als Funktion oder abstrakt als Element eines Hilbertraumes betrachten. Im letzteren Fall nennt man dann ψ den Zustand des Systems.
- Wir benutzen mehr oder minder synonym die Notation $\langle f|g \rangle$ für $\langle f, g \rangle$. Hintergrund: Es gibt eine durch das Skalarprodukt induzierte kanonische Isomorphie zwischen dem Hilbertraum \mathcal{H} und dem dualen Raum \mathcal{H}^* (Abbildungen von \mathcal{H} in \mathbb{C}). Seien f, g aus \mathcal{H} und f^* das zu f duale, dann gilt $f^*g = \langle f, g \rangle$. Da es aber in der Physik zu viele Objekte mit $*$ gibt, schreiben wir $f^* = \langle f|$ (bra-Vektor f) und $g = |g \rangle$ (ket-Vektor g)., Dirac-Notation. Dann wird $f^*g = \langle f||g \rangle$ oder kurz $\langle f|g \rangle$.

Statt $\langle f|Ag \rangle$ schreiben wir auch $\langle f|A|g \rangle$. Mehr später in Kapitel 2.

- Bei $\langle A \rangle_\psi$ läßt man häufig den Index ψ weg.

1.7 Stationäre Zustände und Eigenwertprobleme

Es liegt nahe, Lösungen der Schrödingergleichung für den Fall, daß H unabhängig von t ist, in \vec{x} und t zu separieren

$$\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x})\chi(t). \quad (1.38)$$

Es folgt

$$i\hbar\dot{\psi} = H\psi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar\phi\dot{\chi} = (H\phi)\chi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar\frac{\dot{\chi}}{\chi} = \frac{H\phi}{\phi} = \text{const.} \quad (1.39)$$

denn die linke Seite der letzten Gleichung ist \vec{x} -unabhängig, die rechte Seite t -unabhängig, so daß diese Größe eine Konstante sein muß, die wir E nennen. Wir erhalten weiter

$$H\phi = E\phi, \quad (1.40a)$$

$$i\hbar\frac{\dot{\chi}}{\chi} = E \quad \Leftrightarrow \quad \chi = \chi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}Et}. \quad (1.40b)$$

Zustände dieser Art

$$\psi(\vec{x}, t) = \phi(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}, \quad (1.41)$$

(o.B.d.A. χ_0 in ϕ hineingezogen) nennt man stationäre Zustände. In vereinfachter Notation

$$\text{stationärer Zustand} \quad \psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}, 0)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad \left(= \psi(\vec{x})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \right), \quad (1.42a)$$

$$\text{Eigenwertproblem} \quad H\psi = E\psi. \quad (1.42b)$$

Die vollständige Behandlung des Eigenwertproblems, d.h. Auffinden aller Eigenzustände von H im Hilbertraum \mathcal{H} , ist von eminenter Bedeutung zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des physikalischen Systems.

Falls es gelingt, ein vollständiges System von (zeitunabhängigen) Eigenzuständen $(\phi_j)_{j \in \mathbb{N}}$ zu Eigenwerten E_j zu finden, dann läßt sich jede beliebige Funktion $\psi(\vec{x})$ als Linearkombination der ϕ_j schreiben

$$\psi(\vec{x}) = \sum_j a_j \phi_j(\vec{x}), \quad (H\phi_j = E_j\phi_j), \quad (1.43)$$

mit geeigneten (eindeutigen) Koeffizienten a_j . Da wir die Zeitentwicklung der einzelnen ϕ_j unter der Schrödingergleichung kennen und die DGL linear ist, kennen wir auch die Zeitentwicklung von ψ

$$\text{aus} \quad \phi_j(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} \phi_j(\vec{x}), \quad (1.44a)$$

$$\text{folgt} \quad \psi(\vec{x}, t) = \sum_j a_j e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t} \phi_j(\vec{x}). \quad (1.44b)$$

Beweis. Der Ansatz (1.44b) erfüllt die Anfangsbedingung, d.h. für $t = 0$ liegt die Funktion

$\psi(\vec{x}, 0) = \psi(\vec{x})$ wie in (1.43) vor. Die durch (1.44b) definierte Funktion erfüllt die DGL

$$i\hbar\dot{\psi}(\vec{x}, t) = i\hbar\frac{d}{dt}\sum_j a_j e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\phi_j(\vec{x}) = i\hbar\sum_j a_j\left(-\frac{i}{\hbar}E_j\right)e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\phi_j(\vec{x}) \quad (1.45a)$$

$$= \sum_j a_j e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\underbrace{E_j\phi_j(\vec{x})}_{=H\phi_j(\vec{x})} = H\sum_j a_j e^{-\frac{i}{\hbar}E_j t}\phi_j(\vec{x}) \quad (1.45b)$$

$$= H\psi(\vec{x}, t). \quad (1.45c)$$

□

Wir notieren einige wichtige Eigenschaften der Eigen-Zustände, -Werte und der stationären Zustände. Sei ϕ Eigenzustand zu Eigenwert E

$$H\phi = E\phi \quad \Rightarrow \quad \langle\phi|H\phi\rangle = \langle\phi|E\phi\rangle = E\langle\phi|\phi\rangle \quad (1.46a)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\langle\phi|H\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} = E, \quad (1.46b)$$

wobei letztere Beziehung häufig als $E = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}$ geschrieben wird, wobei Vektoren $|\phi\rangle$ und duale Vektoren $\langle\phi|$ zu Grunde gelegt werden. Dazu später mehr.

Die Aussage von (1.46b) ist in Worten: Der Erwartungswert von H in einem Eigenzustand ist gleich dem zugehörigen Eigenwert.

Warnung: Nicht jeder Erwartungswert von H in irgendeinem Zustand ist ein Eigenwert!

Ferner: Jeder Eigenwert von H ist reell (bzw. Eigenwerte selbstadjungierter Operatoren sind immer reell), da

$$E^*\langle\phi|\phi\rangle = \langle E\phi|\phi\rangle = \langle H\phi|\phi\rangle = \langle\phi|H\phi\rangle = \langle\phi|E\phi\rangle = E\langle\phi|\phi\rangle. \quad (1.47)$$

Folgerung: Die Wahrscheinlichkeitsdichten $\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2$ stationärer Zustände sind zeitunabhängig

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(\vec{x}) \quad \Rightarrow \quad |\psi(\vec{x}, t)|^2 = |\psi(\vec{x})|^2. \quad (1.48)$$

Eigenzustände ϕ_1, ϕ_2 zu verschiedenen Eigenwerten E_1, E_2 sind orthogonal. Gelte

$$H\phi_1 = E_1\phi_1, \quad H\phi_2 = E_2\phi_2 \quad \text{mit} \quad E_1 \neq E_2, \quad (1.49)$$

dann folgt

$$E_1\langle\phi_2|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|H\phi_1\rangle = \langle H\phi_2|\phi_1\rangle = E_2\langle\phi_2|\phi_1\rangle \quad (1.50a)$$

$$\Leftrightarrow (E_1 - E_2)\langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle\phi_2|\phi_1\rangle = 0, \quad (1.50b)$$

da $E_1 - E_2 \neq 0$. Achtung: Eigenzustände zum gleichen Eigenwert können eine beliebige geometrische Anordnung haben.

Häufig ist der Raum der Eigenzustände zu einem Eigenwert eindimensional, kann aber (insbesondere bei Vorliegen nicht-trivialer Symmetrien) auch höher-dimensional sein. Falls d die Dimension des Eigenwerttraumes zu einem Eigenwert E ist, so sagt man auch “ E ist d -fach entartet”.

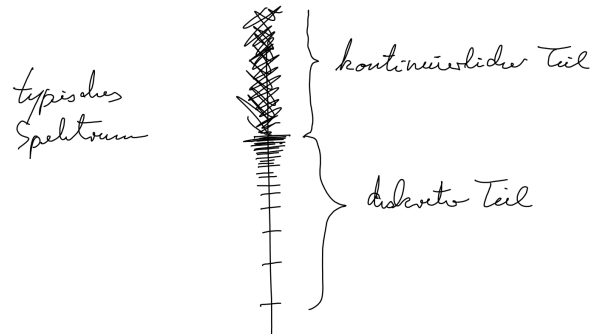
Wir kommen nun zu der Frage der Vollständigkeit zurück. In endlich-dimensionalen Räumen zeigt man, daß selbstadjungierte Operatoren ein vollständiges System aus orthonormalen Eigenvektoren besitzen. Die Situation selbstadjungierter Operatoren in unendlich-dimensionalen Hilberträumen ist verwickelter und führt auf die Spektraltheorie.

Spektraltheorie

Das sogenannte Spektrum $\text{spec}(H)$ eines selbstadjungierten Operators H ist die Menge aller E derart, daß $H - E \cdot \text{id}$ nicht bijektiv ist. Für Operatoren in endlich-dimensionalen Räumen heißt dies: nicht bijektiv \Leftrightarrow nicht injektiv \Leftrightarrow nicht surjektiv. In endlich-dimensionalen Räumen ist jeder Spektralwert E auch Eigenwert, d.h. $H - E \cdot \text{id}$ ist nicht injektiv, d.h. es gibt einen nicht-trivialen Kern.

In unendlich-dimensionalen Räumen gilt die genannte Äquivalenz nicht. Es mag Spektralwerte geben, die keine Eigenwerte sind.

Ferner ist das Spektrum nur in seltenen Fällen eine diskrete Menge. Allgemein haben wir eine Kombination aus diskreten und kontinuierlichen Anteilen vorliegen. Trotz dieser Verkomplizierung gilt die Entwicklung einer beliebigen Funktion analog zu (1.43), wobei nicht nur über diskrete Elemente summiert, sondern auch integriert wird. Wir werden noch mehr darüber erfahren. Zentral für die Spektraltheorie ist der Begriff der Spektralschar von Projektionsoperatoren. (An diskreten Punkten des Spektrums bzw. bei Sprung-Punkten der Spektralschar liegen Eigenwerte bzw. Eigenvektoren vor.)



Wir arbeiten jedoch häufig pragmatisch: das Spektrum des Impulsoperators ist kontinuierlich und ist gleich der gesamten Menge \mathbb{R}^3 . Es gibt aber keinen einzigen Eigenzustand in \mathcal{H} ($= \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$). Wenn wir aber den Raum (legitim, illegitim?) auf die beschränkten Funktionen $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ erweitern, finden wir zu jedem Spektralwert eine Eigenfunktion: die ebene Welle.

Zum Eigenwertproblem

$$\frac{\vec{P}^2}{2m} \phi + V \phi = E \phi, \tag{1.51}$$

gehören Eigenfunktionen ϕ , die zweimal stetig differenzierbar sind, sofern das Potential stetig ist. Wenn V eine Unstetigkeit hat (siehe “Kastenpotentiale”), wird die zweite Ableitung von ϕ springen, ϕ und die erste Ableitung werden auch dann stetig sein. Erst wenn V unendlich wird (unendliche hohe Potentialwände beim Potentialtopf), kann auch $\vec{\nabla} \phi$ springen (so daß $\Delta \phi$ unendlich wird), ϕ selbst bleibt auch hier noch stetig.

Bemerkung: Man halte die niedrigsten Ordnungen von Ableitungen von ϕ stetig und differenzierbar, nur diejenigen (höheren) Ableitungen, die nach der Schrödingergleichung springen oder divergieren müssen, läßt man singular zu. In jedem Fall ist ϕ stetig, eventuell ist $\vec{\nabla}\phi$ unstetig.

1.8 Ein Teilchen in stückweise konstantem Potential

Anhand von stückweise konstanten Potentialen kann man viele Eigentümlichkeiten quantenmechanischer Teilchen explizit verstehen. Besonders einfach ist die Behandlung des eindimensionalen Falles. Wir wollen stationäre Zustände betrachten, d.h. Lösungen der Eigenwertgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = (E - V)\phi(x), \quad (1.52)$$

mit stückweise konstantem Potential $V(x)$ (Stufenfunktion). Wir lösen diese DGL in den Teilbereichen mit konstantem $V(x)$ mit Hilfe des Ansatzes von Exponential-Funktionen. Je nachdem, ob $E - V > 0$ oder < 0 ist, finden wir periodische bzw. nicht-periodische Lösungen:

$E - V > 0$ Es gibt zwei linear unabhängige Lösungen (rechts- bzw. links-laufende Wellen)

$$\phi_{\pm}(x) = e^{\pm ikx}, \quad (1.53a)$$

$$\text{wobei: } \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E - V \quad \text{bzw.} \quad E = V + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (1.53b)$$

$E - V < 0$ Hier gelten auch die letztgenannten Formeln (1.53), wobei ersetzt wird $k = i\kappa$ mit reellem κ , die linear unabhängigen Lösungen lauten

$$\phi_{\pm}(x) = e^{\mp \kappa x}, \quad (1.54a)$$

$$\text{wobei: } \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = V - E \quad \text{bzw.} \quad E = V - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}. \quad (1.54b)$$

$E - V = 0$ Dies ist ein Grenzfall mit einem einfachen polynomialen Lösungsansatz mit Polynomen vom Grad < 2 , also Konstante und lineare Funktion

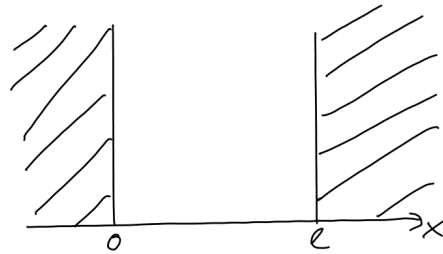
$$\phi(x) = a + bx, \quad (1.55a)$$

$$\text{wobei: } E = V. \quad (1.55b)$$

Folgende Fälle sind die Archetypen der Quantenmechanik

a) Teilchen im ein-dimensionalen Kasten (= ∞ hohe Potentialwände)

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0, \\ 0, & 0 < x < l, \\ -\infty, & l < x, \end{cases} \quad (1.56)$$



Zunächst einmal machen wir uns Gedanken zu sinnvollen Randbedingungen: Wenn $\phi(x)$ bei $x = 0$ oder l nicht 0 wäre, würde entweder $\phi(x)$ nach beliebig kleinen Schritten ∞ angewachsen oder auf 0 abgefallen sein. Quadratintegrierbarkeit verlangt insbesondere, daß exponentielles Anwachsen nicht auftritt; in jedem Fall soll $\phi(x)$ stetig sein, also muß $\phi(0) = \phi(l) = 0$.

Wir konzentrieren uns auf das Intervall $[0, l]$, wo $V = 0$. (Außerhalb ist ϕ exakt null.) Wir wollen argumentieren $E > 0$. Für $E \leq 0$ müßten wir Funktionen (1.54) bzw. (1.55) superponieren, welche höchstens eine Nullstelle haben können. Diese können nicht die Randbedingungen erfüllen.

Wir betrachten nun $E > 0$. Die allgemeine Lösung der DGL lautet

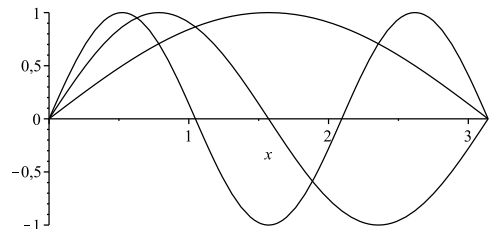
$$\phi(x) = a e^{ikx} + b e^{-ikx}. \quad (1.57)$$

Mit $0 = \phi(0) = a + b$ gilt $\phi(x) = 2ia \sin(kx)$. Nun ist noch $\phi(l) = 0$ zu fordern, d.h. $k \cdot l = \pi \cdot n$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$ (nicht 0, -1, -2, ...).

Die Eigenfunktionen sind die stehenden Wellen

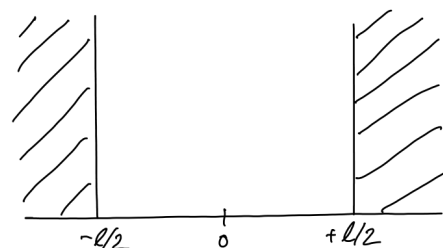
$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(k_n x), \quad k_n = \frac{\pi n}{l}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad (1.58)$$

die ein vollständiges Funktionensystem in $\mathcal{L}^2([0, l])$ darstellen. Das Energiespektrum ist rein diskret. Bemerkung: Der Faktor $\sqrt{\frac{2}{l}}$ sichert die Normierung $\langle \phi_n | \phi_n \rangle = 1$.



Hätten wir den Kasten symmetrisch um den Ursprung gelegt, so hätten wir die folgenden Funktionen gefunden

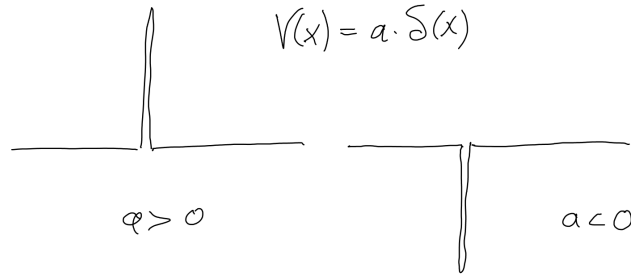
$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \begin{cases} \cos(k_n x), & n = 1, 3, 5, \dots \\ \sin(k_n x), & n = 2, 4, 6, \dots \end{cases} \quad (1.59)$$



Dabei konnten wir nach allgemeinen Symmetrieprinzipien voraussetzen, daß die Eigenfunktionen gerade oder ungerade sind, wir es also mit reinen cos bzw. sin Funktionen zu tun haben. Randbedingungen: $k_n \frac{l}{2} = \frac{\pi}{2}$ (bzw. 0)+Vielfaches von π für "cos" ("sin") = $\frac{\pi}{2} \cdot n$ mit n ungerade (bzw. gerade).

Wenn wir ein freies Teilchen im unbeschränkten Raum betrachten, nehmen wir zur Regularisierung häufig den obigen Kasten im Limes $l \rightarrow \infty$: die stationären Zustände entsprechen dann den ebenen Wellen $\phi_k(x) = e^{ikx}$ mit kontinuierlichem Spektrum, die selbst nicht normierbar sind. Eine genauere Behandlung kontinuierlicher Spektren erfolgt (wie angekündigt) mittels der Spektralschar.

b) Teilchen im δ -Potential $V(x) = a \cdot \delta(x)$ ($a > 0$ sowie < 0)



Wir fordern wieder maximal reguläres Verhalten: $\phi(x)$ überall stetig und differenzierbar für $x \neq 0$, aber wegen (1.52) integriert über $[-\epsilon, \epsilon]$ ($\epsilon > 0$ beliebig klein):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) dx}_{=\phi'(x)|_{-\epsilon}^{\epsilon}} = \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} [E - a \cdot \delta(x)] \phi(x) dx}_{=-a\phi(0) + \mathcal{O}(\epsilon)}, \quad (1.60)$$

Da wir im allgemeinen nicht $\phi(0) = 0$ fordern werden (!), muß ϕ' bei $x = 0$ springen

$$\phi'(0^+) - \phi'(0^-) = \frac{2ma}{\hbar^2} \phi(0), \quad (1.61a)$$

$$\frac{d}{dx} \log \phi(x) \Big|_{0^-}^{0^+} = \frac{2ma}{\hbar^2}. \quad (1.61b)$$

$$(1.61c)$$

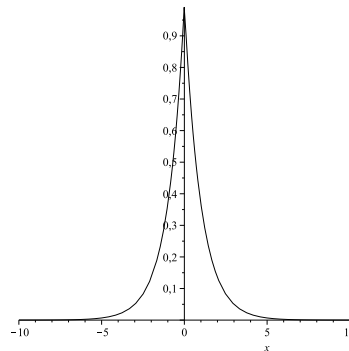
(Hier kann man als “kleines” Problem sehen, daß wir die Existenz der 2. Ableitung von $\phi(x)$ auch bei $x = 0$ benutzt haben, aber nun sehen, daß sogar die 1. Ableitung bei $x = 0$ nicht existiert – nur die links- bzw. rechtsseitige Ableitung. Zur Überwindung dieses Problems stelle man sich das δ -Potential als Limes zum Beispiel einer Folge von Kastenpotentialen $V_n(x)$ vor, zu denen wir die Eigenfunktionen $\phi_n(x)$ betrachten, die gegen die hier konstruierte Funktion $\phi(x)$ konvergieren. Die $\phi_n(x)$ erlauben die nötigen Ableitungen.)

Wir unterscheiden die Möglichkeit von $E < 0$ und $E \geq 0$ in dieser Reihenfolge:

$E < 0$ Mit obiger Notation (1.54) muß für $x < 0$ (> 0) gelten $\phi(x) = C_- e^{\varkappa x}$ ($= C_+ e^{-\varkappa x}$ mit positivem \varkappa). Eine Beimischung der jeweils anderen Lösung würde die Funktion unbeschränkt machen. Die Stetigkeit von ϕ bei $x = 0$ verlangt $C_+ = C_-$. Die Sprungbedingung (1.61) lautet

$$-\varkappa - \varkappa = \frac{2ma}{\hbar^2} \Leftrightarrow -\varkappa = \frac{ma}{\hbar^2} (< 0). \quad (1.62)$$

Eigenzustände negativer Energie gibt es also genau für negatives a und in diesem Fall ist der Eigenzustand noch dazu eindeutig (bis auf den Vorfaktor bzw. Normierung C) durch eindeutiges \varkappa gegeben.



$E > 0$ Von links einlaufende Welle e^{ikx} kann rechts weiterlaufen oder reflektiert werden; dasselbe von rechts mit e^{-ikx} . Ansatz

$$\phi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r e^{-ikx}, & (x < 0), \\ t e^{ikx}, & (x > 0), \end{cases} \quad (1.63)$$

wobei r und t die sogenannten Reflexions- und Transmissions-Amplituden sind. Stetigkeit von $\phi(x)$ bei $x = 0$ verlangt $1 + r = t$ und die Sprungbedingung (1.61) verlangt

$$\frac{d}{dx} \log \phi(x) \Big|_{0^-}^{0^+} = ik \frac{t - (1 - r)}{1 + r} = ik \frac{2r}{1 + r} = \frac{2ma}{\hbar^2} = 2k_0, \quad (1.64)$$

wobei wir die Größe k_0 mit Dimension einer Wellenzahl definiert haben

$$k_0 := \frac{ma}{\hbar^2}. \quad (1.65)$$

Die Reflexions- und Transmissions-Amplituden lauten nun

$$r = \frac{k_0}{ik - k_0}, \quad t = \frac{ik}{ik - k_0}. \quad (1.66)$$

Diese Beziehung gilt auch für $k \rightarrow -k$, d.h. wenn eine Welle e^{-ikx} von links einfällt und streut. (Die zu Beginn genannte Situation einer Welle, die von rechts einfällt und streut erhält man mit $x \rightarrow -x$.)

Die obige Lösung ist eine Streuwelle. Diese sowie diejenige, die man durch Ersetzen $k \rightarrow -k$ erhält, bilden ein Fundamentalsystem bzw. eine Basis des zweidimensionalen Lösungsraumes.

Die Betragsquadrate von r und t geben die Intensitäten der reflektierten bzw. transmittierten Anteile an

$$R := |r|^2, \quad T := |t|^2, \quad (1.67)$$

sind die sogenannten Reflexions- und Transmissions-Koeffizienten. Es gilt

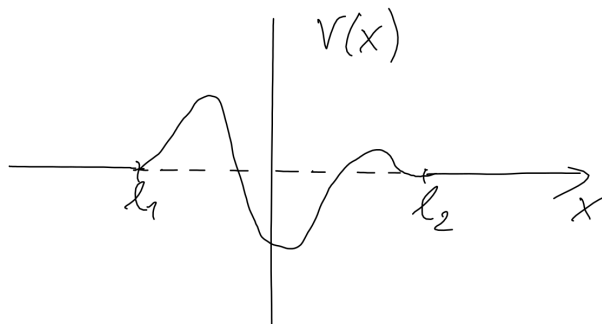
$$R := \frac{k_0^2}{k^2 + k_0^2}, \quad T := \frac{k^2}{k^2 + k_0^2}, \quad R + T = 1. \quad (1.68)$$

Bemerkung: Der Fall $E = 0$ muß separat behandelt werden. Da wir Quadratintegrabilität fordern, fällt in einem linearen Ansatz $a + bx$ auf der linken bzw. rechten Halbachse direkt der

lineare Anteil weg, d.h. $b = 0$. Sodann muß auch $a = 0$ sein, aber die Nullfunktion beschreibt keinen physikalischen Zustand. Damit ist $E = 0$ nicht realisiert.

c) Streuung an beliebigem lokalisiertem Potential

Wir wollen zunächst überlegen, daß jedes Potential $V(x)$, das mit $x \rightarrow \pm\infty$ hinreichend schnell gegen 0 geht, Eigenzustände zu jedem beliebigen Wert $E > 0$ erlaubt. Ferner ist E zweifach entartet. Die Schrödingergleichung (1.52) ist eine lineare DGL 2. Ordnung, hat also genau zwei linear unabhängige Lösungen $\phi_1(x), \phi_2(x)$. Asymptotisch sind diese Lösungen Superpositionen von e^{ikx} und e^{-ikx} . Dies gilt exakt für das rechts gezeigte Potential für $x < l_1$ bzw. $x > l_2$.



Wir wollen argumentieren, daß $\phi_1(x)$ so gewählt werden kann, daß

$$\phi_1(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r e^{-ikx}, & (x < l_1), \\ \text{“kompliziert”, aber stetig differenzierbar} \\ \text{bei } x = l_1 \text{ und } x = l_2, & (l_1 \leq x \leq l_2), \\ t e^{ikx}, & (l_2 < x), \end{cases} \quad (1.69)$$

Begründung: Setze $\phi_1(x)$ ähnlich wie oben für $l_2 < x$ an als $c e^{ikx}$, dann bei l_2 die Funktion im Zwischenbereich anschließen (es gibt ein zwei-dimensionales Fundamentalsystem und zwei Anschlußbedingungen bei $x = l_2$), dann $a e^{ikx} + b e^{-ikx}$ bei l_1 anschließen. Behauptung: der Koeffizient a ist von 0 verschieden, so daß durch ihn dividiert werden kann und die ganze Funktion wie oben angegeben normiert ist.

Zum Beweis der Behauptung: Sei $\phi_2(x)$ eine weitere Lösung zum Eigenwert E , dann folgt

$$W = \text{“Wronski-Determinante”} := \phi_1 \phi_2' - \phi_1' \phi_2 = \det \begin{pmatrix} \phi_1 & \phi_2 \\ \phi_1' & \phi_2' \end{pmatrix} = \text{const.} \quad (1.70)$$

Die Konstanz folgt aus der DGL 2. Ordnung, die in Kurzform $\phi_i'' = f \phi_i$ lautet, wobei f eine geeignete Funktion und unabhängig von $i = 1, 2$ ist:

$$W' = \phi_1 \underbrace{\phi_2''}_{=f\phi_2} - \underbrace{\phi_1''}_{=f\phi_1} \phi_2 + \underbrace{\phi_1' \phi_2' - \phi_1' \phi_2'}_{=0} = 0. \quad (1.71)$$

Wir wenden dieses Ergebnis auf den Fall $\phi_2 := \phi_1^*$ an und benutzen

$$\phi_1(x) = \begin{cases} a e^{ikx} + b e^{-ikx}, & (x < l_1), \\ c e^{ikx}, & (l_2 < x), \end{cases} \quad (1.72)$$

und berechnen $W = \phi_1 \phi_1^{*'} - \phi_1' \phi_1^*$

$$x < l_1 : \quad W = -ik (ae^{ikx} + be^{-ikx}) (a^* e^{-ikx} - b^* e^{ikx}) - \text{kompl.konj.} \quad (1.73a)$$

$$= -ik (|a|^2 - |b|^2 - ab^* e^{2ikx} + a^* b e^{-2ikx} + \text{kompl.konj.}) \quad (1.73b)$$

$$= -2ik (|a|^2 - |b|^2) , \quad (1.73c)$$

$$l_2 < x : \quad W = -2ik|c|^2 . \quad (1.73d)$$

Folglich gilt

$$|a|^2 = |b|^2 + |c|^2 . \quad (1.74)$$

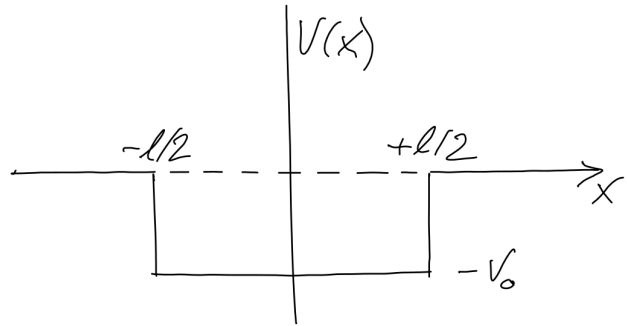
Damit ist die obige Behauptung bewiesen. Wir können die Wellenfunktion durch a teilen und erhalten Amplituden $r = b/a$ und $t = c/a$ für die gilt

$$1 = |r|^2 + |t|^2 . \quad (1.75)$$

Die Diskussion des Streuergebnisses erfolgt wie beim δ -Potential.

d) Der endlich tiefe Potentialtopf (Details: siehe Übungen)

Wir wählen das Potential wie rechts in der Abbildung des Graphen gezeigt. Das Potential außerhalb des Intervalls $[-l/2, +l/2]$ sei $V(x) = 0$, innerhalb des Intervalls nehme es den Wert $V(x) = -V_0$ mit der Konstanten $V_0 > 0$ an. Aus naheliegenden Gründen wird ein derartiges Potential auch Potentialtopf genannt. Eine andere "Normierung" benutzt eine gleichmäßige Verschiebung um den Wert V_0 , d.h. außerhalb ist $V(x) = V_0$, innerhalb $V(x) = 0$. In jedem Fall hat der Potentialtopf eine "Tiefe" $-V_0 < 0$.



In den Übungen ist zu zeigen

$E > 0$ Es gibt zweifach entartete Streuzustände mit Reflexions- und Transmissions-Amplituden

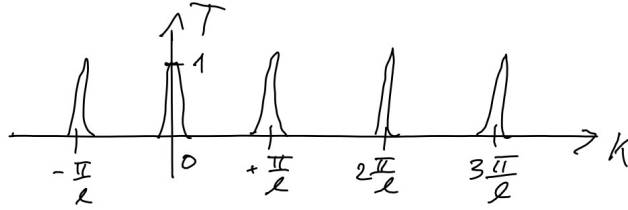
$$r = \frac{i \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right) \sin Kl}{2 \cos Kl - i \left(\frac{1}{\xi} + \xi \right) \sin Kl} e^{-ikl}, \quad t = \frac{2}{2 \cos Kl - i \left(\frac{1}{\xi} + \xi \right) \sin Kl} e^{-ikl}, \quad (1.76)$$

mit K, ξ definiert durch

$$\frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E + V_0, \quad \xi = \sqrt{\frac{E}{E + V_0}} = \frac{k}{K}. \quad (1.77)$$

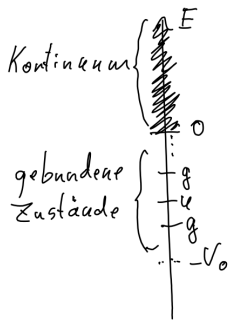
Insbesondere ist der Transmissionskoeffizient

$$T = |t|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\xi} - \xi \right)^2 \sin^2 Kl}, \quad \text{Resonanz für } Kl = n\pi. \quad (1.78)$$



Klassisch gilt jedoch immer $T = 1!$ (Obige Streuzustände korrespondieren nicht zu Wellenpaketen! Diese sind keine stationären Lösungen.)

$E < 0$ Wenn E so negativ ist, daß auch $E + V_0 < 0$ existiert, kein Eigenzustand (jede Lösung der DGL mit einem derartigen Energiewert ist unbeschränkt.) Mehr: siehe unten.



Es gibt jedoch im Energieintervall $]-V_0, 0[$ immer mindestens einen gebundenen Zustand (d.h. eine Lösung der DGL mit exponentiell abfallenden Asymptoten). Ist der Potentialtopf "tief genug", so gibt es auch mehr als einen derartigen Energiewert. Der energetisch niedrigste Zustand (Grundzustand) ist gerade, der nächsthöhere ungerade usw. (alternierend).

In den Übungen wird die Quantisierungsbedingung/Konsistenzbedingung

$$\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -E, \quad \kappa^2 + K^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad \kappa = \begin{cases} +K \tan \frac{1}{2} Kl, & (\text{gerade}) \\ -K \cot \frac{1}{2} Kl, & (\text{ungerade}). \end{cases} \quad (1.79)$$

hergeleitet und untersucht.

Man kann ohne Rechnung verstehen, daß es keine Lösung zu $E + V_0 \leq 0$ gibt. Tatsächlich gilt: Energieniveaus sind nie kleiner als das Minimum von $V(\vec{x})$

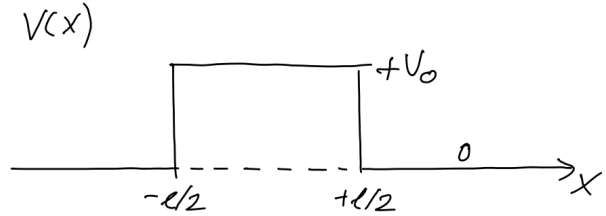
Beweis. Es gilt für alle Zustände ϕ (wobei wir hier o.B.d.A. die bequeme Normierung $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ annehmen)

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | \left[\vec{P}^2 / 2m + V(\vec{x}) \right] | \phi \rangle = \frac{1}{2m} \sum_j \underbrace{\langle P_j \phi | P_j \phi \rangle}_{\geq 0} + \underbrace{\langle \phi | V(\vec{x}) | \phi \rangle}_{\geq V_{\min}} \geq V_{\min}, \quad (1.80)$$

wobei die letzte Ungleichung auch zu $> V_{\min}$ verschärft werden kann, da $P_j \phi$ nicht identisch null sein kann (\Rightarrow erste Ungleichung wird zu $>$). (Außerdem: Falls das Potential nicht einfach identisch zu V_{\min} ist gilt auch in der zweiten Ungleichung $>$.) Wenn alle Erwartungswerte $> V_{\min}$ sind, dann müssen dies auch alle Eigenwerte sein. \square

e) Der Potentialwall

Wir wählen das Potential wie rechts in der Abbildung des Graphen gezeigt ($V_0 > 0$). Es handelt sich um einen "Potentialtopf mit Vorzeichenwechsel".



$E > V_0$ Entspricht dem obigen Fall mit $V_0 \rightarrow -V_0$, ansonsten gelten (1.76) wie notiert.
 $0 < E < V_0$ Fast wie oben (1.76) mit $V_0 \rightarrow -V_0$, allerdings mit imaginären ξ, K

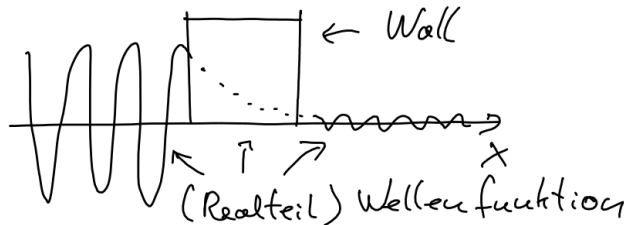
$$K = i\kappa, \quad -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = E - V_0 \quad (1.81a)$$

$$\xi = -i\eta, \quad \eta = \sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}. \quad (1.81b)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist

$$T = |t|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\eta} + \eta \right)^2 \sinh^2 \kappa l}, \quad (1.82)$$

wobei zur Herleitung zunächst $\xi = -i\eta$ in t zu ersetzen ist, dann der Betrag $|\cdot|$ zu nehmen, nicht umgekehrt! (Zufällig geben beide Rechnungen das Gleiche.) In diesem Fall, Energie kleiner als die Höhe des Potentialwalls, sprechen wir nicht von Transmission, sondern vom Tunneln, da klassisch die Energie des Teilchens nicht ausreicht, um über den Potentialberg zu kommen. Das Teilchen "tunnelt durch diesen Berg".



1.9 Der quantenmechanische 1-dimensionale harmonische Oszillator

Wir suchen die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2, \quad \left(\omega = \sqrt{\frac{C}{m}} \right), \quad (1.83a)$$

$$P = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}. \quad (1.83b)$$

Das Problem hat eine besondere Struktur, die es erlaubt, die Lösung durch algebraische Konstruktionen zu erhalten. Wir definieren zunächst

$$b := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 x + i \frac{P}{\hbar k_0} \right), \quad (1.84)$$

wobei wir zunächst einmal k_0 als beliebige positive reelle Konstante betrachten und erst etwas später spezifizieren. Wir stellen fest, daß der adjungierte Operator

$$b^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 x - i \frac{P}{\hbar k_0} \right), \quad (1.85)$$

lautet und folgende Vertauschungsrelationen gelten

$$[b, b^\dagger] = \frac{1}{2} \left(\underbrace{[k_0 x, -iP/\hbar k_0]}_{=-\frac{i}{\hbar}[x, P]=1} + \underbrace{[iP/\hbar k_0, k_0 x]}_{=\dots=1} \right) = 1, \quad (1.86)$$

wobei wir die kanonischen Vertauschungsrelationen für P und x , d.h. $[P, x] = \hbar/i$, benutzt haben. Was haben b, b^\dagger mit H zu tun?

$$b^\dagger b = \frac{1}{2} \left(k_0 x - i \frac{P}{\hbar k_0} \right) \left(k_0 x + i \frac{P}{\hbar k_0} \right) \quad (1.87a)$$

$$= \frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 + \left[k_0 x, i \frac{P}{\hbar k_0} \right] + \frac{P^2}{\hbar^2 k_0^2} \right) \quad (1.87b)$$

$$= \frac{1}{2} \left(k_0^2 x^2 - 1 + \frac{P^2}{\hbar^2 k_0^2} \right) \quad (1.87c)$$

$$= \frac{H}{\hbar \omega} - \frac{1}{2}, \quad \text{wenn } k_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad (1.87d)$$

wobei wir beim Übergang von der zweiten in die dritte Zeile wieder das explizite Ergebnis für den Kommutator $[P, x] = \hbar/i$ benutzt haben. Wir erhalten nun

$$H = \hbar \omega \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right). \quad (1.88)$$

An dieser Stelle wollen zunächst qualitative Schlüsse ziehen. Wir hatten schon im letzten Unterkapitel gesehen, daß alle Eigenwerte größer als das Minimum des Potentials sein müssen. Für den harmonischen Oszillator mit Hamiltonoperator (1.83) heißt dies $E > 0$. Die Darstellung (1.88) erlaubt eine schärfere Abschätzung. Der Operator $B := b^\dagger b$ ist ein selbstadjungierter, positiv (semi-) definiten Operator, d.h. per definitionem ein Operator, für den alle Erwartungswerte größer (gleich) null sind. Für alle Zustände ϕ gilt

$$\langle \phi | B | \phi \rangle \geq 0, \quad (1.89)$$

da in unserem Fall $\langle \phi | B | \phi \rangle = \langle \phi | b^\dagger b | \phi \rangle = \langle b \phi | b \phi \rangle \geq 0$. Damit sind alle Erwartungswerte von (1.88) größer (gleich) $\frac{1}{2} \hbar \omega$, so daß auch alle Eigenwerte $E \geq \frac{1}{2} \hbar \omega$ sind.

Wenn wir das Spektrum von H bestimmen wollen, brauchen wir nur $b^\dagger b$ anzuschauen. Wir wollen zeigen, daß das Spektrum aus den natürlichen Zahlen $0, 1, 2, 3, \dots$ besteht und jeder Eigenwert einfach ist. Die Eigenwerte von H sind folglich

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (1.90)$$

Die Konstruktion wollen wir schrittweise durchführen. Zunächst konstruieren wir einen einfachen Eigenzustand zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert 0. Hierzu suchen wir ein ϕ_0 mit der Eigenschaft

$$b \phi_0 = 0, \quad (1.91)$$

was insbesondere $b^\dagger b \phi_0 = 0$ impliziert. Die Beziehung (1.91) lautet explizit für die Wellenfunktion

$$b \phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}k_0} \left(k_0^2 x + i \frac{P}{\hbar} \right) \phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}k_0} \left(k_0^2 x + \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi_0 = 0, \quad (1.92)$$

was gelöst wird durch die Funktion

$$\phi_0(x) = \left(\frac{k_0}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} k_0^2 x^2 \right), \quad (1.93)$$

die eindeutig ist bis auf einen multiplikativen Faktor.

Wir wollen nun zeigen, daß alle Eigenfunktionen von $b^\dagger b$ gegeben sind durch sukzessive Anwendungen von b^\dagger auf ϕ_0 . Die Aussagen lassen sich elegant durch Nutzung geeigneter Kommutatorrelationen zeigen. Wir beginnen mit

$$[b, (b^\dagger)^n] = n (b^\dagger)^{n-1}, \quad (1.94)$$

was durch vollständige Induktion bewiesen werden kann.

Beweis.

Induktionsbeginn: $n = 0$ ist offenbar erfüllt.

Induktionsschritt: " $n \rightarrow n + 1$ ". Es gelte (1.94) für n . Betrachte

$$[b, \underbrace{(b^\dagger)^{n+1}}_{=b^\dagger (b^\dagger)^n}] = \underbrace{[b, b^\dagger]}_{=1} (b^\dagger)^n + b^\dagger \underbrace{[b, (b^\dagger)^n]}_{n(b^\dagger)^{n-1}} = (n+1) (b^\dagger)^n, \quad (1.95)$$

wobei nach dem ersten Gleichheitszeichen (1.32) benutzt wurde. Das Ergebnis besagt, daß (1.94) für $n \rightarrow n + 1$ gilt. \square

Weiterhin folgt

$$[b^\dagger b, (b^\dagger)^n] = b^\dagger [b, (b^\dagger)^n] + [b^\dagger, (b^\dagger)^n] b = b^\dagger n (b^\dagger)^{n-1} + 0, \quad (1.96a)$$

$$\Rightarrow [b^\dagger b, (b^\dagger)^n] = n (b^\dagger)^n. \quad (1.96b)$$

Wir erhalten eine weitere nützliche Relation durch das Adjungieren der letzten Relation unter Beachtung von (1.29)

$$[b^\dagger b, b^n] = -n b^n. \quad (1.97)$$

Zum Nutzen dieser Relationen: Sei ϕ Eigenzustand zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert λ . Dann ist $(b^\dagger)^n \phi$ Eigenzustand zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert $\lambda + n$. Zum Beweis nehmen wir (1.96) und wenden beide

Seiten auf ϕ an

$$\underbrace{[b^\dagger b, (b^\dagger)^n] \phi}_{b^\dagger b (b^\dagger)^n \phi - (b^\dagger)^n b^\dagger b \phi} = n (b^\dagger)^n \phi, \quad (1.98a)$$

$$b^\dagger b (b^\dagger)^n \phi - (b^\dagger)^n b^\dagger b \phi = n (b^\dagger)^n \phi, \quad (1.98b)$$

$$b^\dagger b (b^\dagger)^n \phi = (\lambda + n) (b^\dagger)^n \phi, \quad (1.98c)$$

wobei die letzte Gleichung die behauptete Eigenwertgleichung ist.

Analog zeigt man

$$b^\dagger b b^n \phi = (\lambda - n) b^n \phi, \quad (1.99)$$

wonach $b^n \phi$ Eigenzustand zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert $(\lambda - n)$ ist, sofern $b^n \phi$ nicht der Nullvektor ist.

Fazit:

Falls $(b^\dagger)^n \phi \neq 0$ bzw. $b^n \phi \neq 0$, sind diese Zustände Eigenzustände zu $b^\dagger b$ mit Eigenwerten $\lambda + n$ bzw. $\lambda - n$. Aus naheliegenden Gründen werden b^\dagger und b Auf- und Absteigeoperatoren genannt.

Wir können nun zu allen $n \in \mathbb{N}_0$ einen Eigenzustand zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert n angeben: $(b^\dagger)^n \phi_0$. (Wir können "leicht" zeigen, daß dieser Zustand nicht null ist.) Was wir noch nicht wissen: (i) Entartung des Eigenwertes n , (ii) gibt es andere Eigenwerte?

Wir betrachten nun einen beliebigen Eigenzustand ϕ zu einem Eigenwert λ . Wir werden sehen, daß λ eine natürliche Zahl ist und ϕ durch entsprechend häufiges Anwenden von b^\dagger auf ϕ_0 hervorgeht.

Wir wählen eine hinreichend große natürliche Zahl n , so daß $\lambda - n$ negativ ist. Da Eigenwerte von $b^\dagger b$ nicht negativ sein können, muß $b^n \phi = 0$ sein. Sei nun n_0 die kleinste natürliche Zahl, für die $b^{n_0+1} \phi = 0$, d.h.

$$b^{n_0} \phi \neq 0, \quad \text{aber } b^{n_0+1} \phi = b b^{n_0} \phi = 0. \quad (1.100)$$

Hieraus folgt, daß $b^{n_0} \phi$ gleich bzw. proportional zu ϕ_0 ist. Aus $b^{n_0} \phi = \alpha \phi_0$ mit $\alpha \neq 0$ folgt

$$(b^\dagger)^{n_0} b^{n_0} \phi = \alpha (b^\dagger)^{n_0} \phi_0, \quad (1.101)$$

und die linke Seite kann als $P(b^\dagger b) \phi$ geschrieben werden, wobei $P(\cdot)$ ein Polynom ist, Beweis rekursiv

$$(b^\dagger)^1 b^1 = b^\dagger b, \quad (1.102a)$$

$$(b^\dagger)^{n+1} b^{n+1} = (b^\dagger)^n b^\dagger b b^n = (b^\dagger)^n ([b^\dagger b, b^n] + b^n b^\dagger b) = (b^\dagger)^n b^n (b^\dagger b - n) \quad (1.102b)$$

wobei zuletzt (1.97) zum Einsatz kam. Aber ϕ ist Eigenfunktion zu $b^\dagger b$ mit Eigenwert λ . Damit folgt für (1.101)

$$P(b^\dagger b) \phi = P(\lambda) \phi \quad \Rightarrow \quad \alpha (b^\dagger)^{n_0} \phi_0 = (b^\dagger)^{n_0} b^{n_0} \phi = P(b^\dagger b) \phi = P(\lambda) \phi, \quad (1.103)$$

Nun kann die Zahl $P(\lambda)$ nicht null sein, sonst müßte die linke Seite ebenso null sein, also

$$\phi = \frac{\alpha}{P(\lambda)} (b^\dagger)^{n_0} \phi_0, \quad (1.104)$$

und damit ist ϕ vom Typ der oben konstruierten Eigenfunktionen. Insbesondere haben wir gezeigt, daß alle Eigenwerte die Menge \mathbb{N}_0 bilden und einfache Eigenwerte sind (“nicht-entartet”).

Wir haben nun alle Eigenfunktionen bestimmt. Wenn wir nun benutzen/annehmen, daß das vollständige System von Eigenzuständen eines hermiteschen Operators H analog zum endlich-dimensionalen Fall eine Basis des zu Grunde liegenden Raumes darstellt, können wir sagen, daß die Zustände/Funktionen $(\phi_n)_{n \in \mathbb{N}_0}$ eine Basis des Raumes der quadratintegrablen Funktionen darstellen und zwar eine Eigenbasis zum Hamiltonoperator H .

Die (normierten) Eigenfunktionen lauten explizit

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{k_0}{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(k_0 x) e^{-k_0^2 x^2 / 2}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad (1.105)$$

wobei H_n die sogenannten Hermite-Polynome sind

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^n e^{-z^2}. \quad (1.106)$$

Wir wollen noch verstehen, warum die Funktionen wie in (1.90) mit (1.106) geschrieben werden können. Wir schreiben dazu den “Aufsteigeoperator” um

$$b^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}} \left(k_0 x - i \frac{p}{\hbar k_0} \right) = \frac{-1}{\sqrt{2} k_0} \left(-k_0^2 x + \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{-1}{\sqrt{2} k_0} e^{k_0^2 x^2 / 2} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) e^{-k_0^2 x^2 / 2}, \quad (1.107)$$

wobei die letzte Identität wegen der Produktregel gilt und Operatoren durch ihre Wirkung auf Vektoren/Funktionen erklärt sind:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right) e^{-k_0^2 x^2 / 2} \psi(x) = -k_0^2 x e^{-k_0^2 x^2 / 2} \psi(x) + e^{-k_0^2 x^2 / 2} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \quad (1.108a)$$

$$= e^{-k_0^2 x^2 / 2} \left(-k_0^2 x \psi(x) + \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \right) = e^{-k_0^2 x^2 / 2} \left(-k_0^2 x + \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x). \quad (1.108b)$$

Damit gilt für n -malige Anwendung

$$(b^\dagger)^n := \frac{(-1)^n}{2^{n/2}} e^{z^2 / 2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^n e^{-z^2 / 2}, \quad \text{wobei } z := k_0 x, \quad (1.109)$$

und dies auf $e^{-z^2 / 2}$ angewendet liefert – bis auf die Normierung – die Funktion in (1.105, 1.106). Das Polynom H_n ist vom Grad n . Jeder der Eigenwerte (1.90) ist *einfach*, d.h. die zugehörige Eigenfunktion ist bis auf Normierung eindeutig bestimmt (bzw. der Eigenraum ist 1-dimensional). Das ONS $(\phi_n)_{n \in \mathbb{N}_0}$ bildet eine ONB des Raumes der quadratintegrablen Funktionen.

Wir fassen zusammen:

Wir haben eine abstrakte (Operator-) Algebra gegeben. Es stellen sich folgende Fragen:

(i) Welche inäquivalenten, irreduziblen Darstellungen existieren?

M.a.W.: (i) durch welche "Matrizen" können die algebraischen Relationen erfüllt werden, (ii) ohne daß ein nicht-trivialer Unterraum existiert, auf den die Matrizen eingeschränkt werden können?

Antwort: Es existiert genau eine derartige Darstellung: Wirkung von b, b^\dagger auf Zustände ϕ_n wie oben beschrieben.

(ii) Sei irgendeine Darstellung der Algebra gegeben, in welche irreduziblen Darstellungen zerfällt diese?

Antwort: Eine beliebige Darstellung der Operatoralgebra des harmonischen Oszillators muß in irreduzible Komponenten zerfallen, die äquivalent zu der oben gefundenen Darstellung sind.

Überlegungen zum / Besonderheiten des harmonischen Oszillators.

Wir hatten das **Ehrenfest-Theorem** kennengelernt. Für den harmonischen Oszillator bilden (1.34) und (1.36) ein geschlossenes Differentialgleichungssystem, da hier $\nabla V(x) = m\omega^2 x$ ist und somit

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle_\psi = \frac{\langle P \rangle_\psi}{m}, \quad \frac{d}{dt}\langle P \rangle_\psi = -m\omega^2 \langle x \rangle_\psi. \quad (1.110)$$

Äquipartitions-Theorem

Stationäre Zustände des Hamilton-Operators sind keine Eigenzustände separat für die kinetische Energie bzw. das Potential. Die Gesamtenergie verteilt sich jedoch gleich auf diese beiden Teile:

In Eigenzuständen des harmonischen Oszillators sind die Erwartungswerte von kinetischer Energie und potentieller Energie gleich.

Dies sieht man wie folgt ein: Die Gleichungen für b und b^\dagger können nach x und P aufgelöst werden:

$$x = \frac{1}{\sqrt{2}k_0} (b + b^\dagger), \quad P = \frac{\hbar k_0}{\sqrt{2}i} (b - b^\dagger). \quad (1.111)$$

Sodann zeigt man

$$\frac{m}{2}\omega^2 x^2 = \frac{\hbar\omega}{4} (b + b^\dagger)^2, \quad \frac{P^2}{2m} = -\frac{\hbar\omega}{4} (b - b^\dagger)^2. \quad (1.112)$$

In stationären Zuständen (Eigenzuständen) ϕ_n gilt

$$\langle \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \rangle_{\phi_n} = \frac{\hbar\omega}{4} \langle b b^\dagger + b^\dagger b \rangle_{\phi_n} = \langle P^2/2m \rangle_{\phi_n}. \quad (1.113)$$

Der Erwartungswert muß $E_n/2 = \frac{1}{2}\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ sein. Im übrigen wurde benutzt $\langle b^2 \rangle_{\phi_n} = \langle (b^\dagger)^2 \rangle_{\phi_n} = 0$ (warum gilt dies?).

1.10 Die Impulsdarstellung

In diesem Abschnitt wollen wir die Eigenschaften der Fouriertransformation untersuchen. Es ist bekannt, daß die Abbildungsvorschrift linear ist und somit einen (linearen) Operator \mathcal{F} im Funktionenraum darstellt.

$$\mathcal{F} : \psi \rightarrow \tilde{\psi}, \quad \text{wobei} \quad \tilde{\psi}(\vec{k}) := \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \psi(\vec{x}), \quad (1.114)$$

und der Funktion ψ eine (neue) Funktion $\tilde{\psi}$ zugeordnet ist. Dies definiert \mathcal{F} gemäß $\mathcal{F}\psi = \tilde{\psi}$. Es stellt sich die Frage nach dem Definitionsbereich von \mathcal{F} . Obiges Integral ist sicher definiert für Funktionen aus \mathcal{L}^1 , d.h. solche, für die $|\psi|$ integrierbar ist. Natürlich ist das Integral auch auf $\mathcal{L}^1 \cap \mathcal{L}^2$ (dicht in \mathcal{L}^2) definiert. Da \mathcal{F} außerdem auf dieser Menge beschränkt ist (Norm=1, siehe unten) kann \mathcal{F} auf ganz \mathcal{L}^2 erweitert werden durch stetige Fortsetzung.

Wie lautet \mathcal{F}^\dagger ? Per definitionem gilt

$$\langle f | \mathcal{F}g \rangle = \int d^3k f^*(\vec{k}) \underbrace{(\mathcal{F}g)(\vec{k})}_{= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} g(\vec{x})}, \quad (1.115a)$$

$$= \int d^3x \left(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k e^{i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{k}) \right)^* g(\vec{x}) \stackrel{!}{=} \langle \mathcal{F}^\dagger f | g \rangle. \quad (1.115b)$$

Also muß lauten

$$(\mathcal{F}^\dagger f)(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k e^{i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{k}). \quad (1.116)$$

Es ist bekannt, daß dies die Rücktransformation ist, d.h.

$$\mathcal{F}^\dagger = \mathcal{F}^{-1}. \quad (1.117)$$

Damit ist \mathcal{F} ein unitärer Operator. Zum Beweis von (1.117): Für den Gebrauch in der Physik beherrscht man die Fourier-Transformation mit Hilfe folgender Darstellung der δ -Funktion

$$\delta^3(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k e^{i\vec{k}\vec{x}}, \quad \text{bzw.} \quad \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}. \quad (1.118)$$

Grund: das Integral ist als Grenzwert von

$$\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx - \epsilon|k|}, \quad (\epsilon \rightarrow 0^+), \quad (1.119)$$

zu verstehen:

$$\int_0^{\infty} dk e^{ikx - \epsilon k} = \int_0^{\infty} dk e^{-(\epsilon - ix)k} = \frac{1}{\epsilon - ix}, \quad (1.120)$$

somit

$$\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{\epsilon - ix} + \frac{1}{\epsilon + ix} \right], \quad (1.121)$$

mit Polstellen bei $\mp i$. Mit dem Residuensatz, Asymptotik $\mathcal{O}(1/x^2)$, Schließen des Integrationsweges unter Benutzung eines großen Halbkreisbogens in beispielsweise der oberen Halbebene, folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta_{\epsilon}(x) = \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi i \cdot \frac{1}{i} = 1. \quad (1.122)$$

Außerdem gilt für jedes $x \neq 0$: $\delta_{\epsilon}(x) \rightarrow 0$.

Daß (1.116) die zu \mathcal{F} inverse Operation ist, folgt aus

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k e^{i\vec{k}\vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k e^{i\vec{k}\vec{x}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 x' e^{-i\vec{k}\vec{x}'} \psi(\vec{x}'), \quad (1.123a)$$

$$= \int d^3 x' \psi(\vec{x}') \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k e^{i\vec{k}(\vec{x}-\vec{x}')}}_{=\delta^3(\vec{x}-\vec{x}')=\delta^3(\vec{x}'-\vec{x})} = \psi(\vec{x}). \quad (1.123b)$$

Analog zeigt man die Normerhaltung, oder einfach aus Unitarität

$$\langle \mathcal{F}f | \mathcal{F}g \rangle = \langle f | \mathcal{F}^\dagger \mathcal{F}g \rangle = \langle f | g \rangle. \quad (1.124)$$

Damit ist insbesondere die Beschränktheit gezeigt. (Um einen Zirkelschluß zu vermeiden, sei hier bemerkt, daß es reicht, die Aussage auf $\mathcal{L}^1 \cap \mathcal{L}^2$ zu kennen: die Existenz und Unitarität von \mathcal{F} auf \mathcal{L}^2 folgt dann per stetiger Fortsetzung.)

Wir betrachten $|\psi(\vec{x})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen am Ort \vec{x} zu finden, und $|\tilde{\psi}(\vec{k})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, bei einer Messung den Impuls \vec{k} zu messen:

$$\left. \begin{array}{l} \psi(\vec{x}) \\ \tilde{\psi}(\vec{k}) \end{array} \right\} \text{ sind } \left. \begin{array}{l} \text{Orts-} \\ \text{Impuls-} \end{array} \right\} \text{darstellung desselben Zustandes.} \quad (1.125)$$

Wir wissen, wie wir von der Orts- in die Impuls-Darstellung wechseln und zurück. $\tilde{\psi} = \mathcal{F}\psi$ bzw. $\psi = \mathcal{F}^\dagger \tilde{\psi} = \mathcal{F}^{-1} \tilde{\psi}$.

Wir fragen uns nun, wie sich Impuls- (\vec{P}) und Ortsoperator (\vec{X}) von der Ortsdarstellung

$$(\vec{P}\psi)(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}), \quad (\vec{X}\psi)(\vec{x}) = \vec{x} \psi(\vec{x}), \quad (1.126)$$

in die Impulsdarstellung transformieren. Wir wollen für beliebige Zustände f, g rechnen

$$\langle f | \vec{P}g \rangle = \langle \mathcal{F}^\dagger \tilde{f} | \vec{P} \mathcal{F}^\dagger \tilde{g} \rangle = \langle \tilde{f} | \underbrace{\mathcal{F} \vec{P} \mathcal{F}^\dagger}_{=: \vec{\tilde{P}}} \tilde{g} \rangle. \quad (1.127)$$

Damit erhalten wir $\vec{\tilde{P}} = \mathcal{F} \vec{P} \mathcal{F}^\dagger = \mathcal{F} \vec{P} \mathcal{F}^{-1}$, was intuitiv klar ist: \mathcal{F}^{-1} transformiert von Orts- in Impulsdarstellung, dann wirkt \vec{P} in Ortsdarstellung und \mathcal{F} transformiert das Ergebnis von Orts- in Impulsdarstellung zurück.

Es gilt

$$\langle f | \vec{P} g \rangle = \int d^3 x f^*(\vec{x}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} g(\vec{x}) \quad (1.128a)$$

$$= \int d^3 x f^*(\vec{x}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \frac{\hbar}{i} \underbrace{\vec{\nabla} \tilde{g}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}}}_{i\vec{k}\tilde{g}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}}} \quad (1.128b)$$

$$= \int d^3 k \left(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 x e^{-i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{x}) \right)^* \hbar \vec{k} \tilde{g}(\vec{k}) \quad (1.128c)$$

$$= \int d^3 k \tilde{f}^*(\vec{k}) \hbar \vec{k} \tilde{g}(\vec{k}). \quad (1.128d)$$

Vergleich von (1.127) und (1.131) zeigt, daß der Impulsoperator in Impulsdarstellung die Wirkung hat

$$\vec{P} = \text{Multiplikation der Wellenfunktion } \tilde{g}(\vec{k}) \text{ mit } \hbar \vec{k}. \quad (1.129)$$

Oder kurz:

$$\vec{P} = \vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (1.130)$$

Der Ortsoperator in Impulsdarstellung:

$$\langle f | \vec{X} g \rangle = \int d^3 x f^*(\vec{x}) \vec{x} g(\vec{x}) \quad (1.131a)$$

$$= \int d^3 x f^*(\vec{x}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \underbrace{\vec{x} \tilde{g}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}}}_{\tilde{g}(\vec{k}) (-i\vec{\nabla}_k) e^{i\vec{k}\vec{x}}} \quad (1.131b)$$

$$= \int d^3 x f^*(\vec{x}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k (i\vec{\nabla}_k \tilde{g}(\vec{k})) e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad (1.131c)$$

$$= \int d^3 k \left(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 x e^{-i\vec{k}\vec{x}} f(\vec{x}) \right)^* i\vec{\nabla}_k \tilde{g}(\vec{k}) \quad (1.131d)$$

$$= \int d^3 k \tilde{f}^*(\vec{k}) i\vec{\nabla}_k \tilde{g}(\vec{k}), \quad (1.131e)$$

wobei von der zweiten zur dritten Zeile partiell bzgl. k integriert wurde. Der Ortsoperator in Impulsdarstellung hat die Wirkung

$$\vec{X} = i\vec{\nabla}_k \text{ auf Wellenfunktion } \tilde{g}(\vec{k}). \quad (1.132)$$

Oder kurz:

$$\vec{X} = i\vec{\nabla}_k = i\hbar \vec{\nabla}_p, \quad \text{wobei } \vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad \vec{\nabla}_p = \frac{\partial}{\partial \vec{p}}. \quad (1.133)$$

Man beachte, daß auch in der Impulsdarstellung die Kommutatorrelation von \vec{P} und \vec{X} bzw. \vec{P} und \vec{X} erfüllt ist

$$[\tilde{P}_\alpha, \tilde{X}_\beta] = \frac{\hbar}{i} \cdot \delta_{\alpha,\beta}, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (1.134)$$

Wir können diese Ergebnisse direkt auf zusammengesetzte Operatoren, wie z.B. den Hamiltonoperator verallgemeinern. Sei $H(\vec{p}, \vec{x})$ die Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik, dann ist

$$H\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_x, \vec{X}\right) \quad \text{Hamiltonoperator in Ortsdarstellung,} \quad (1.135a)$$

$$H\left(\hbar\vec{k}, i\vec{\nabla}_k\right) = H\left(\vec{p}, i\hbar\vec{\nabla}_p\right) \quad \text{Hamiltonoperator in Impulsdarstellung.} \quad (1.135b)$$

Anwendung: harmonischer Oszillator

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right)^2 = -\frac{\hbar^2 m\omega^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial\vec{p}^2} + \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (1.136)$$

Bei anderen Potentialen $V(\vec{x})$, die keine Polynome in \vec{x} sind, ist die obige Ersetzung etwas formal. Hier hilft das Faltungstheorem

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x V(\vec{x})\psi(\vec{x})e^{-i\vec{k}\vec{x}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x V(\vec{x}) \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k' \tilde{\psi}(\vec{k}')e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{x}} \quad (1.137a)$$

$$= \int d^3k' \tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')\tilde{\psi}(\vec{k}') =: (\tilde{V} * \tilde{\psi})(\vec{k}), \quad (1.137b)$$

mit

$$\tilde{V}(\vec{k}) := \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3x e^{-i\vec{k}\vec{x}} V(\vec{x}), \quad (1.138)$$

wobei hier die Potenz von 2π tatsächlich $(2\pi)^3$ ist statt $(2\pi)^{3/2}$.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung nimmt in der Impulsdarstellung die Form einer Integro-Differentialgleichung an

$$i\hbar\dot{\tilde{\psi}}(\vec{k}, t) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\tilde{\psi}(\vec{k}, t) + \int d^3k' \tilde{V}(\vec{k}-\vec{k}')\tilde{\psi}(\vec{k}', t) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\tilde{\psi}(\vec{k}, t) + (\tilde{V} * \tilde{\psi})(\vec{k}, t). \quad (1.139)$$

Zum Abschluß betrachten wir die ‘Eigenfunktionen’ zum Orts- und Impulsoperator.

Eigenfunktionen zum Ortsoperator: $\phi_{\vec{x}'}$ mit Eigenwert \vec{x}' zum Operator \vec{X}

$$\text{in Ortsdarstellung: } \phi_{\vec{x}'}(\vec{x}) = \delta^3(\vec{x}-\vec{x}') \quad (1.140a)$$

$$\text{denn: } (\vec{X}\phi_{\vec{x}'})(\vec{x}) = \vec{x}\delta^3(\vec{x}-\vec{x}') = \vec{x}'\delta^3(\vec{x}-\vec{x}') = \vec{x}'\phi_{\vec{x}'}(\vec{x}) \quad (1.140b)$$

$$\text{d.h. } \vec{X}\phi_{\vec{x}'} = \vec{x}'\phi_{\vec{x}'}, \quad (1.140c)$$

$$\text{in Impulsdarstellung: } \tilde{\phi}_{\vec{x}'}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \underbrace{\int d^3x \phi_{\vec{x}'}(\vec{x})e^{-i\vec{k}\vec{x}}}_{e^{-i\vec{k}\vec{x}'}} \quad (1.140d)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\vec{k}\vec{x}'}, \quad (1.140e)$$

$$\text{‘Probe’: } (\vec{X}\tilde{\phi}_{\vec{x}'})(\vec{k}) = i\vec{\nabla}_k \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\vec{k}\vec{x}'} = \vec{x}' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\vec{k}\vec{x}'} = \vec{x}'\tilde{\phi}_{\vec{x}'}(\vec{k}). \quad (1.140f)$$

Eigenfunktionen zum Impulsoperator: $\chi_{\vec{k}'}$ mit Eigenwert $\hbar\vec{k}'$ zum Operator \vec{P}

$$\text{in Ortsdarstellung: } \chi_{\vec{k}'}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}'\vec{x}} \quad (1.141a)$$

$$\text{denn: } (\vec{P}\chi_{\vec{k}'})(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_x \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}'\vec{x}} = \hbar\vec{k}' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}'\vec{x}} = \hbar\vec{k}'\chi_{\vec{k}'}(\vec{x}) \quad (1.141b)$$

$$\text{d.h. } \vec{P}\chi_{\vec{k}'} = \hbar\vec{k}'\chi_{\vec{k}'}, \quad (1.141c)$$

$$\text{in Impulsdarstellung: } \tilde{\chi}_{\vec{k}'}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3x \chi_{\vec{k}'}(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\vec{x}} \quad (1.141d)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3x e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\vec{x}} = \delta^3(\vec{k}'-\vec{k}) = \delta^3(\vec{k}-\vec{k}'), \quad (1.141e)$$

$$\text{“Probe”}: (\vec{P}\tilde{\chi}_{\vec{k}'})(\vec{k}) = \hbar\vec{k}\delta^3(\vec{k}-\vec{k}') = \hbar\vec{k}'\delta^3(\vec{k}-\vec{k}') = \hbar\vec{k}'\tilde{\chi}_{\vec{k}'}(\vec{k}). \quad (1.141f)$$

Die Normierung lautet für beide Fälle:

$$\text{Eigenzustände zum Ortsoperator: } \langle \phi_{\vec{x}'} | \phi_{\vec{x}''} \rangle = \int d^3x \delta^3(\vec{x}-\vec{x}') \delta^3(\vec{x}-\vec{x}'') = \delta^3(\vec{x}'-\vec{x}''), \quad (1.142a)$$

$$\text{Eigenzustände zum Impulsoperator: } \langle \chi_{\vec{k}'} | \chi_{\vec{k}''} \rangle = \int \frac{d^3x}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{k}''-\vec{k}')\vec{x}} = \delta^3(\vec{k}''-\vec{k}'), \quad (1.142b)$$

auch unabhängig von der Darstellung. Dies sind typische Normierungsbedingungen, die man bei kontinuierlichen Spektren fordern kann.

In der Ortsdarstellung nehmen die Eigenfunktionen des Ortsoperators sehr lokalisierte δ -Funktionsausdrücke an. In der Fourier-Darstellung nehmen die Eigenfunktionen des Impulsoperators ähnliche lokalisierte δ -Funktionsausdrücke an, daher wird die Fourierdarstellung auch Impulsdarstellung genannt.

2 Genereller Aufbau der Quantenmechanik

2.1 Dirac-Notation

Im letzten Abschnitt haben wir die Eigenzustände zu Orts- und Impulsoperator in der Orts- als auch der Impulsdarstellung betrachtet. Für eine Funktion $\psi \in \mathcal{L}^2$ und ihre Fouriertransformierte $\tilde{\psi}$ sind die Skalarprodukte mit Eigenzuständen des Ortsoperators in Ortsdarstellung $\phi_{\vec{x}'}$ und in Impulsdarstellung $\tilde{\phi}_{\vec{x}'}$

$$\langle \phi_{\vec{x}'} | \psi \rangle = \psi(\vec{x}'), \quad \langle \tilde{\phi}_{\vec{x}'} | \tilde{\psi} \rangle = \psi(\vec{x}'), \quad (2.1)$$

mit gleichem Ergebnis. Analog sind die Skalarprodukte mit Eigenzuständen des Impulsoperators in Ortsdarstellung $\chi_{\vec{k}'}$ und in Impulsdarstellung $\tilde{\chi}_{\vec{k}'}$

$$\langle \chi_{\vec{k}'} | \psi \rangle = \tilde{\psi}(\vec{k}'), \quad \langle \tilde{\chi}_{\vec{k}'} | \tilde{\psi} \rangle = \tilde{\psi}(\vec{k}'), \quad (2.2)$$

wieder mit gleichem Ergebnis.

Wir wollen dies und eine gewisse Abstraktion zur Grundlage unseres Naturbildes machen. Wir gehen aus von einem Hilbertraum \mathcal{H} von Zuständen. Aus jedem Zustand ψ entstehen durch das Nehmen der Skalarprodukte mit den Eigenzuständen des Ortsoperators zum Eigenwert \vec{x} die Wellenfunktionswerte $\psi(\vec{x})$. Nehmen wir die Skalarprodukte von ψ mit den Eigenzuständen des Impulsoperators zum Eigenwert $\hbar\vec{k}$ entstehen die Wellenfunktionswerte $\tilde{\psi}(\vec{k})$. Wir können einen beliebigen selbstadjungierten Operator A zu Grunde legen und nennen die Skalarprodukte seiner Eigenzustände mit ψ die (Wellen-) Funktionswerte in “der A -Basis”. Von praktischer Bedeutung ist, sofern man sie kennt, die Energie-Basis bzw. H -Basis, wobei H der Hamiltonoperator ist.

Ferner benutzen wir das Konzept des zu \mathcal{H} dualen Raumes \mathcal{H}^* der (beschränkten) linearen Abbildungen auf \mathcal{H} mit Werten in \mathbb{C} . Da der Hilbertraum \mathcal{H} mit einem Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$ ausgestattet ist, können wir zu einem beliebigen Vektor $f \in \mathcal{H}$ ein duales Element durch $\langle f | \cdot \rangle$ definieren, welches in folgender Weise auf \mathcal{H} wirkt:

$$\langle f | \cdot \rangle : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C} \quad (2.3a)$$

$$g \mapsto \langle f | g \rangle, \quad (2.3b)$$

oder in Worten: $\langle f | \cdot \rangle$ ist eine lineare Abbildung auf \mathcal{H} .

Bemerkung: Falls \mathcal{H} einfach nur der Raum aller n -Tupel mit Standardskalarprodukt ist, so ist in der obigen Betrachtung f ein Spaltenvektor und $\langle f | \cdot \rangle$ der Zeilenvektor, der sich durch Transponieren und komplexes Konjugieren ergibt: $\langle f | \cdot \rangle \doteq (f^*)^T = f^\dagger$.

Tatsächlich stehen die Elemente von \mathcal{H} und \mathcal{H}^* durch die Relation (2.3) in 1:1 Beziehung zueinander: jedes Element aus \mathcal{H} gibt Anlaß zur Definition eines Elementes aus \mathcal{H}^* , und jedes Element aus \mathcal{H}^* ist von dieser Art.

Dirac-Notation

Für ein beliebiges Element $f \in \mathcal{H}$ schreiben wir $|f\rangle$ ($\in \mathcal{H}$), und für $\langle f | \cdot \rangle$ schreiben wir $\langle f |$ ($\in \mathcal{H}^*$). Das Skalarprodukt zweier $f, g \in \mathcal{H}$ kann dann wie folgt geschrieben werden

$$\langle f | g \rangle = \langle f | \cdot | g \rangle, \quad (2.4)$$

wobei auf der rechten Seite $\langle f | \cdot$ das Produkt bzw. die Anwendung von $\langle f | = \langle f | \cdot \rangle$ auf $|g\rangle = g$ bezeichnet.

Wir bevorzugen die Schreibweise $\langle f | g \rangle$ und fassen dies wahlweise als Anwendung eines Elementes aus \mathcal{H}^* auf ein Element aus \mathcal{H} auf, oder als Skalarprodukt zweier Elemente aus \mathcal{H} . Ein Zustand $|g\rangle \in \mathcal{H}$ und der Zustand $\langle f | \in \mathcal{H}^*$ werden auch “ket” und “bra” Zustand genannt und “bra” angewendet auf “ket” liefert das “bra(c)ket” $\langle f | g \rangle$.

Für Elemente $f \in \mathcal{H}$ wird das nach (2.3) zugeordnete duale Element in der Mathematik f^* genannt. In der Quantenmechanik nennen wir das dem Element $|f\rangle$ aus \mathcal{H} zugeordnete duale Element $\langle f |$ und schreiben manchmal $\langle f | = |f\rangle^\dagger$ (wobei die rechte Seite durch die linke Seite

erklärt ist). Siehe auch die Überlegungen nach (2.10).

Wir werden ab nun nahezu vollständig auf den Begriff von Wellenfunktionen verzichten. Wenn wir zu einem Zustand $|\psi\rangle$ doch den Wert $\psi(\vec{x})$ ermitteln wollen, so benutzen wir die Eigenzustände $|\vec{x}\rangle$ zum Ortsoperator \vec{X} und finden

$$\psi(\vec{x}) := \langle \vec{x} | \psi \rangle, \quad (\text{“per definitionem”}). \quad (2.5)$$

Dies ist absolut verträglich mit (2.1), d.h. unabhängig von der Darstellung von ψ und der Eigenzustände zu \vec{X} liefert das Skalarprodukt $\psi(\vec{x})$. Analog finden wir mit den Eigenzuständen $|\vec{k}\rangle$ zum Impulsoperator \vec{P}

$$\tilde{\psi}(\vec{k}) := \langle \vec{k} | \psi \rangle. \quad (2.6)$$

(Achtung: Wir haben hier eine Kurznotation für die Eigenzustände zu \vec{X} und \vec{P} benutzt: $|\vec{x}\rangle$ und $|\vec{k}\rangle$ sind unterschiedliche Objekte und man kann sie unterscheiden, solange für \vec{x} und \vec{k} keine Zahlenwerte eingesetzt werden.)

Das Matrizelement eines linearen Operators hatten wir schon wahlweise in zwei Notationen geschrieben

$$\langle f | A g \rangle = \langle f | A | g \rangle, \quad (2.7)$$

wobei nun beide Schreibweisen einen Sinn ergeben und identische Ergebnisse. Die linke Seite ist das Skalarprodukt von f mit dem Vektor “ A angewendet auf g ”. Die rechte Seite ist als Anwendung des Operators A auf den Ket-Zustand $|g\rangle$ mit anschließender Anwendung eines dualen Vektors, nämlich dem Bra-Zustand $\langle f|$ zu verstehen. Nun ist $A|g\rangle = |Ag\rangle$ und $\langle f| \cdot |Ag\rangle$ einfach das Skalarprodukt von f mit Ag , was identisch zur linken Seite ist.

Für einen Operator A und den adjungierten A^\dagger gilt

$$\langle f | A^\dagger | g \rangle = \langle f | A^\dagger g \rangle = \langle A f | g \rangle = \langle g | A f \rangle^* = \langle g | A | f \rangle^*, \quad (2.8)$$

oder in Worten: die Matrizelemente zu A^\dagger erhält man aus denen von A durch Transposition und komplexer Konjugation.

Achtung: Die Transposition eines Operators ist genau wie die komplexe Konjugation nur nach Auszeichnung einer Basis definiert. Die simultane Anwendung von Transposition und komplexer Konjugation liefert ein Ergebnis, das unabhängig von der gewählten (orthonormalen) Basis ist und den adjungierten Operator liefert.

Wir erinnern an die wichtigen Relationen

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger, \quad A^{\dagger\dagger} = A. \quad (2.9)$$

Ferner heißt A selbstadjungiert, wenn $A^\dagger = A$.

Wir betrachten nun speziell Operatoren der Form

$$A = |u\rangle\langle v|, \quad (2.10)$$

für die $A^\dagger = |v\rangle\langle u|$ gilt. Probe: $\langle f|A|g\rangle = \langle f|u\rangle\langle v|g\rangle$ und $\langle g|A^\dagger|f\rangle^* = \langle g|v\rangle^*\langle u|f\rangle^*$. Wenn wir schreiben $(|u\rangle\langle v|)^\dagger = \langle v|^\dagger|u\rangle^\dagger$, sehen wir, daß wir die Operation \dagger auch auf Zustände erklären können durch $|u\rangle^\dagger = \langle u|$ und $\langle u|^\dagger = |u\rangle$.

Zu (2.10) interessiert uns insbesondere der Fall $|u\rangle = |v\rangle$ mit $\langle u|u\rangle = 1$. Offenbar ist dieser Operator selbstadjungiert. Derartige Operatoren werden Projektoren genannt, speziell für den letzteren Fall definiert man

$$P_u := |u\rangle\langle u|, \quad (\text{Projektor auf } |u\rangle). \quad (2.11)$$

Beachte

$$P_u|f\rangle := |u\rangle\langle u| \cdot |f\rangle = |u\rangle\langle u|f\rangle = \langle u|f\rangle|u\rangle, \quad (2.12)$$

wobei natürlich $\langle u|f\rangle$ das Maß der Komponente von $|f\rangle$ in Richtung $|u\rangle$ ist.

Mit Hilfe der Projektoren lassen sich viele Aussagen kompakt formulieren. beispielsweise ist ein orthonormiertes System von Zuständen $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$ bzw. $(|u_n\rangle)_{n \in \mathbb{N}}$ vollständig und damit eine Orthonormalbasis (ONB), genau dann, wenn gilt

$$\sum_{n \in \mathbb{N}} P_{u_n} = \sum_{n \in \mathbb{N}} |u_n\rangle\langle u_n| = 1 \quad (= \text{id}). \quad (2.13)$$

Diese Gleichung ist nämlich äquivalent zu: Sei $|f\rangle$ beliebig aus \mathcal{H}

$$\sum_{n \in \mathbb{N}} |u_n\rangle\langle u_n|f\rangle = |f\rangle, \quad (|f\rangle \text{ darstellbar durch } |u_n\rangle) \quad (2.14a)$$

$$\Leftrightarrow |f\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} f_n |u_n\rangle, \quad f_n = \langle u_n|f\rangle. \quad (2.14b)$$

Und natürlich gilt

$$\begin{aligned} \langle f| \left(\sum_{n \in \mathbb{N}} |u_n\rangle\langle u_n| \right) |f\rangle &= \langle f|f\rangle, \\ &= \underbrace{\sum_{n \in \mathbb{N}} |\langle u_n|f\rangle|^2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

für jedes $|f\rangle$. Tatsächlich folgt aus der letzten Relation schon (2.13), da linke wie rechte Seite selbstadjungierte Operatoren sind und die Identität von (allen) Erwartungswerten die Identität dieser Operatoren impliziert.

Jedes Skalarprodukt $\langle f|g\rangle$ läßt sich darstellen

$$\langle f|g\rangle = \langle f| \left(\sum_{n \in \mathbb{N}} |u_n\rangle\langle u_n| \right) |g\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} \langle f|u_n\rangle\langle u_n|g\rangle = \sum_{n \in \mathbb{N}} f_n^* g_n. \quad (2.16)$$

Auch lineare Operatoren stellt man analog dar

$$A = 1 \cdot A \cdot 1 = \sum_{n,m \in \mathbb{N}} |u_n\rangle \underbrace{\langle u_n|A|u_m\rangle}_{=: A_{n,m}} \langle u_m| = \sum_{n,m \in \mathbb{N}} A_{n,m} |u_n\rangle\langle u_m|, \quad (2.17)$$

wobei $A_{n,m}$ das (n, m) -Matrixelement von A in der $(|u_n\rangle)$ -Darstellung ist. Wegen (2.8) gilt nun tatsächlich

$$(A^\dagger)_{n,m} = A_{m,n}^*. \quad (2.18)$$

Dem Produkt $C = A \cdot B$ zweier Operatoren entspricht das Matrixprodukt

$$C_{n,m} = \sum_l A_{n,l} B_{l,m}, \quad \text{aus } \langle u_n | C | u_m \rangle = \langle u_n | A \left(\sum_l |u_l\rangle \langle u_l| \right) B | u_m \rangle, \quad (2.19)$$

wobei hier der Summationsindex über die Menge \mathbb{N} läuft. Auch weiter unten soll dies implizit für Summationsindizes verstanden sein.

Sehr wichtig sind der Darstellungswechsel und die zugehörigen Rechenregeln. Seien $(|u_n\rangle)$ und $(|v_n\rangle)$ zwei ONBs, dann gilt

$$f_n^{(v)} = \langle v_n | f \rangle = \sum_m \langle v_n | u_m \rangle \langle u_m | f \rangle = \sum_m U_{n,m} f_m^{(u)}, \quad \text{wobei } f_m^{(u)} = \langle u_m | f \rangle, \quad (2.20a)$$

$$\text{sowie } U_{n,m} := \langle v_n | u_m \rangle, \quad \text{mit } U_{n,m}^* = \langle u_m | v_n \rangle, \quad (2.20b)$$

und analog

$$f_n^{(u)} = \sum_m U_{m,n}^* f_m^{(v)}. \quad (2.21)$$

Für Operatoren gilt

$$A_{n,m}^{(v)} = \langle v_n | A | v_m \rangle = \sum_{l,k} \langle v_n | u_l \rangle \langle u_l | A | u_k \rangle \langle u_k | v_m \rangle = \sum_{l,k} U_{n,l} A_{l,k}^{(u)} U_{m,k}^*. \quad (2.22)$$

Beachte, daß wir es oben mit Matrixelementen $A_{n,m}^{(u)}$ und $A_{n,m}^{(v)}$ des gleichen Operators A zu verschiedenen Basen (“ u -Basis” und “ v -Basis”) zu tun haben, die Transformationskoeffizienten $U_{n,m}$ eine Matrix definieren. Man kann jedoch einen Operator definieren, dessen Matrixelemente mit diesen Koeffizienten identisch sind. Dies ist

$$U := \sum_n |u_n\rangle \langle v_n|, \quad \left(U^\dagger = \sum_n |v_n\rangle \langle u_n| \right), \quad (2.23)$$

wobei $\langle u_n | U | u_m \rangle = \langle v_n | U | v_m \rangle = U_{n,m}$ gilt, sowie: Matrixelemente von A in v -Basis gleich Matrixelemente von $U A U^\dagger$ in u -Basis.

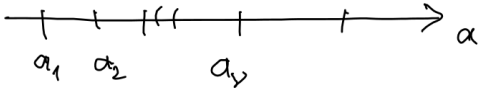
2.2 Spektraldarstellungen

Wir haben bisher selbstadjungierte Operatoren betrachtet, deren Spektren aus Eigenwerten bestehen. Den allgemeinen Fall von selbstadjungierten Operatoren mit Spektralwerten, die nicht Eigenwerte sind, haben wir pragmatisch in einer “Extrapolation” von Ausdrücken und Notationen behandelt. Dies wollen wir nun mathematisch sauberer machen.

Seien $|a_\nu\rangle$ (normierbare) Eigenzustände zu Eigenwerten a_ν eines selbstadjungierten Operators A , so können wir o.B.d.A. annehmen, daß die $|a_\nu\rangle$ orthonormiert sind:

- Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal,
- in jedem Unterraum von Eigenvektoren zum gleichen Eigenwert kann immer eine orthogonale Basis ausgezeichnet werden.

In dem von allen $|a_\nu\rangle$ aufgespanntem Raum hat dann A offenbar die Darstellung

$$A = \sum_\nu a_\nu P_{a_\nu} = \sum_\nu a_\nu |a_\nu\rangle\langle a_\nu|, \quad (2.24)$$


wobei P_{a_ν} der Projektor auf den Eigenraum zum Eigenwert a_ν ist und im nicht-entarteten Fall gleich $|a_\nu\rangle\langle a_\nu|$ ist. Falls der Eigenraum höherdimensional ist, verstehen wir die obige Summe auf der rechten Seite entsprechend verallgemeinert, ohne es hier zu notieren. Wir werden bei den nächsten Überlegungen mit Projektoren P_{\dots} arbeiten.

Der Fall “alle Spektralwerte = Eigenwerte” trifft auf die gesamte Lineare Algebra zu, sowie auf den harmonischen Oszillator und den Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden: hier liegen rein diskrete Spektren vor mit ausschließlich Eigenwerten als Spektralwerte. Wenn wir die Möglichkeit eines kontinuierlichen Spektrums oder eines gemischten Spektrums miterfassen wollen, so schreiben wir als Physiker häufig

$$A = \sum_\nu a_\nu |a_\nu\rangle\langle a_\nu| + \int d\lambda a(\lambda) |a(\lambda)\rangle\langle a(\lambda)|, \quad (2.25)$$

mit einer Summe über den diskreten Teil des Spektrums (Eigenwerte) und einem Integral über den kontinuierlichen Teil des Spektrums. Hier sind die $|a_\nu\rangle$ (richtige) Eigenzustände und $|a(\lambda)\rangle$ “generalisierte Eigenzustände” zu den jeweiligen Spektralwerten. Ein Beispiel dieser “generalisierten Eigenzustände” hatten wir im Fall der Impulseigenzustände bzw. der Fouriertransformation kennengelernt.

Wir setzen die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_\nu |a_\nu\rangle\langle a_\nu| + \int d\lambda |a(\lambda)\rangle\langle a(\lambda)| = 1, \quad (2.26)$$

und die paarweise Orthogonalität voraus. Dies impliziert auch schon die Normierung

$$1 \cdot |a_\mu\rangle = \sum_\nu |a_\nu\rangle\langle a_\nu|a_\mu\rangle + \int d\lambda |a(\lambda)\rangle\langle a(\lambda)|a_\mu\rangle \quad (2.27a)$$

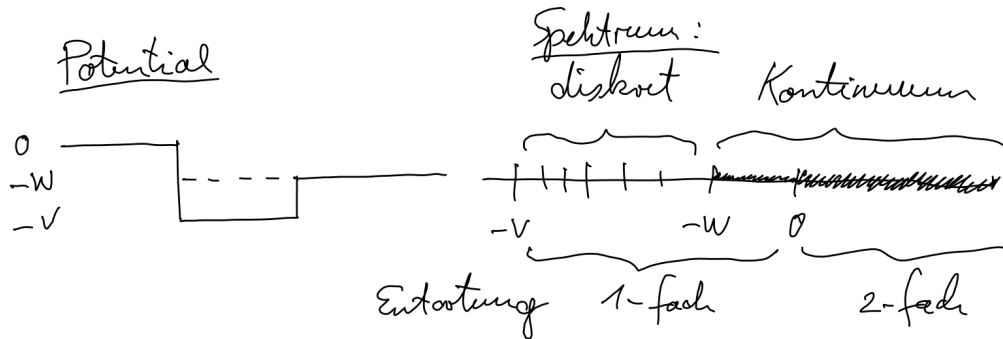
$$\Leftrightarrow \langle a_\nu|a_\mu\rangle = \delta_{\nu,\mu}, \quad \langle a(\lambda)|a_\mu\rangle = 0, \quad (2.27b)$$

$$1 \cdot |a(\varkappa)\rangle = \sum_\nu |a_\nu\rangle\langle a_\nu|a(\varkappa)\rangle + \int d\lambda |a(\lambda)\rangle\langle a(\lambda)|a(\varkappa)\rangle \quad (2.27c)$$

$$\Leftrightarrow \langle a_\nu|a(\varkappa)\rangle = 0, \quad \langle a(\lambda)|a(\varkappa)\rangle = \delta(\lambda - \varkappa), \quad (2.27d)$$

Nun ist diese Formulierung erstens nicht sauber (“richtige Zustände” im Hilbertraum zeigen keine δ -Funktionsnormierung), zweitens ist sie nicht allgemein genug (die Frage nach der Entartung von Spektralwerten wurde ignoriert, z.B. bei entarteten kontinuierlichen Spektren sind

Summen von Integralen notwendig), drittens nicht elegant, da Summen und Integrale uneinheitlich behandelt wurden.



Wir wollen die mathematische Formulierung des Spektralsatzes zitieren und motivieren. Zentral ist der Begriff der Projektoren (bzw. der Projektions-Operatoren).

Sei U ein abgeschlossener Unterraum von \mathcal{H} , dann gibt es ein dazu orthogonales Komplement $U^\perp := \{|f\rangle \mid |f\rangle \perp U\}$. Der Hilbertraum ist direkte Summe aus U und U^\perp : $\mathcal{H} = U \oplus U^\perp$, d.h. jedes $|h\rangle \in \mathcal{H}$ läßt sich eindeutig zerlegen $|h\rangle = |h\rangle_\parallel + |h\rangle_\perp$ mit $|h\rangle_\parallel \in U$ und $|h\rangle_\perp \in U^\perp$. Die Operation $P_U : |h\rangle \mapsto |h\rangle_\parallel$ ist wohldefiniert und “projiziert” einen Vektor auf seinen Anteil in U . Der Operator P_U heißt Projektor auf U .

Offenbar haben derartige Projektoren die Eigenschaften

$$P^2 = P, \quad P^\dagger = P. \quad (2.28)$$

Diese Eigenschaften folgen aus: $P^2|h\rangle = P|h\rangle_\parallel = |h\rangle_\parallel = P|h\rangle$ und $\langle g|Ph\rangle = \langle g|h\rangle_\parallel = \langle g_\parallel|h\rangle_\parallel = \langle g_\parallel|h\rangle = \langle Pg|h\rangle = \langle g|P^\dagger h\rangle$.

Umgekehrt gehört zu jedem Operator P mit diesen Eigenschaften (2.28) ein abgeschlossener Unterraum $U \subseteq \mathcal{H}$, so daß $P_U = P$. Damit charakterisiert (2.28) die Projektoren.

Bemerkung: Die oben betrachteten $|u\rangle\langle u|$ waren 1-dimensionale Projektoren. Man überlege sich: die Summe von Projektoren auf orthogonale Räume ist wieder ein Projektor.

Definiere die Projektoren $E(a)$ zu $a \in \mathbb{R}$ beliebig (auf Basis von (2.25)) durch

$$E(a) = \sum_{\nu}^{a_\nu < a} |a_\nu\rangle\langle a_\nu| + \int_{a(\lambda) < a} d\lambda |a(\lambda)\rangle\langle a(\lambda)|. \quad (2.29)$$

Diese Projektoren zeigen die Eigenschaft

- (1) $E(a)$ ($a \in \mathbb{R}$) ist eine Schar von Projektoren,
- (2) $E(a)E(b) = E(b)E(a) = E(a)$ für alle $a, b \in \mathbb{R}$ mit $a < b$,

$$(3) \quad E(-\infty) = 0, \quad E(\infty) = 1 \quad (= \text{id}),$$

$$(4) \quad E(a + 0^-) = E(a), \text{ d.h. linksseitige Stetigkeit.}$$

Eine derartige einparametrische Schar von Projektoren heißt auch Zerlegung der Einheit oder Spektralschar. Der Spektralsatz für selbstadjungierte Operatoren sagt aus: Zu jedem selbstadjungierten Operator A existiert genau eine Spektralschar $E(a)$, so daß

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} a \, dE(a), \quad (2.30)$$

wobei das Integral als Stieltjes-Integral aufzufassen ist

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{a_1 + a_n}{2} \mu([a_n, a_{n+1}[), \quad \mu([a, b[) := E(b) - E(a). \quad (2.31)$$

Bemerkung: Wir haben die Eigenschaften der Spektralschar (1-4) aus (2.25) motiviert und auch (2.30) ist eine Folge davon. Natürlich steht (2.25) auf tönernen Füßen, aber (2.30) und die Eigenschaften der Spektralschar (1-4) gelten rigoros.

Genau an den Sprungstellen der Spektralschar liegen *Eigenwerte* vor, dort wo $dE(a) \neq 0$ liegen die *(anderen) Spektralwerte*.

Zur Anwendung von Funktionen f auf selbstadjungierte Operatoren: $f(A)$

Sei $f : M \rightarrow \mathbb{C}$ eine Funktion mit einem Definitionsbereich M , der das Spektrum von A umfaßt. Dann wollen wir unter $f(A)$ verstehen

$$f(A) := \int_{-\infty}^{\infty} f(a) \, dE(a), \quad (2.32)$$

sofern das Integral existiert. Insbesondere gelten

$$(i) \quad E(a) = \Theta(a - A), \text{ denn } E(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(a - a') \, dE(a') = \int_{-\infty}^a dE(a'), \quad (\Theta(x) = 1 \text{ für } x > 0),$$

(ii) ist $f(a) = \sum \alpha_j a^j$ ein Polynom, so ist $f(A)$ wie oben definiert dasselbe wie $\sum \alpha_j A^j$ in der elementaren Definition.

Im Sinne der bisherigen Behandlung selbstadjungierter Operatoren kann das Arbeiten mit dem operatorwertigen Stieltjesintegral vermieden werden durch Betrachten von Erwartungswerten, die ja selbstadjungierte Operatoren vollständig charakterisieren.

Sei $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ (und $\langle \psi | \psi \rangle = 1$), dann ist

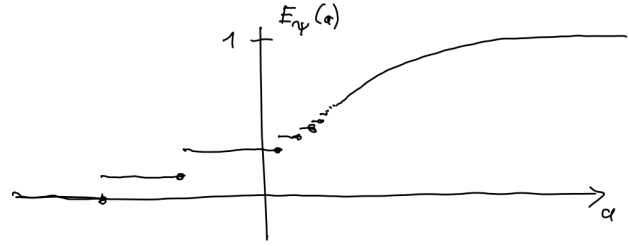
$$E_\psi(a) = \langle \psi | E(a) | \psi \rangle, \quad (2.33)$$

eine reellwertige, monoton steigende, linksseitig stetige Funktion von a mit den Grenzwerten $E_\psi(-\infty) = 0$ und $E_\psi(\infty) = 1$.

Damit ist (2.30) äquivalent zu

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} a dE_{\psi}(a), \quad (2.34)$$

und das Integral ein normales Stieltjesintegral.



Abschließende Bemerkung: Trotz der mathematischen Unsauberkeit von (2.25) und (2.26) wird eine derartige Formulierung in der Physik bevorzugt.

2.2.1 Simultane Diagonalisierung verschiedener (selbstadjungierter) Operatoren

Haben zwei Operatoren eine gemeinsame Eigenbasis, so vertauschen sie.

Beweis. Sei $(|\varphi_n\rangle)_{n \in \mathbb{N}}$ Eigenbasis mit $A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$, $B|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle$, dann folgt $(AB - BA)|\varphi_n\rangle = (a_nb_n - b_na_n)|\varphi_n\rangle = 0 \Rightarrow AB = BA$. \square

Tiefsinniger ist: Vertauschen zwei selbstadjungierte Operatoren, so besitzen sie eine gemeinsame (“simultane”) Eigenbasis.

Beweis. Seien selbstadjungierte A, B mit $AB = BA$ gegeben, $(|\varphi_n\rangle)_{n \in \mathbb{N}}$ sei Eigenbasis zu A : $A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$.

- (1) Falls a_n nicht entartet ist, d.h. der Wert a_n nur einmal vorkommt, sind wir schnell fertig: $A(B|\varphi_n\rangle) = BA|\varphi_n\rangle = a_n(B|\varphi_n\rangle)$ impliziert, daß auch $B|\varphi_n\rangle$ Eigenzustand zu A zum Eigenwert a_n ist. Dann muß es eine Zahl b_n geben, so daß $B|\varphi_n\rangle = b_n|\varphi_n\rangle$, also ist $|\varphi_n\rangle$ Eigenzustand zu B mit Eigenwert b_n .
- (2) Sei allgemein U der Eigenraum zum Eigenwert a_n von A , wobei nun erlaubt sei, daß $\dim(U)$ auch größer als 1 sein darf. Wie unter (1) gilt $B|\varphi_n\rangle$ ist Eigenzustand von A zum Eigenwert a_n . Also muß $B|\varphi_n\rangle$ in U liegen: $BU \subseteq U$ und B kann auf U beschränkt werden. Diese Beschränkung $B|U$ ist ein selbstadjungierter Operator auf U . Die Spektraldarstellung von $B|U$ löst das Problem: alle Eigenzustände von B in U sind natürlich auch Eigenzustände zu A .

\square

Verallgemeinerung: Jedes System aus selbstadjungierten Operatoren, die paarweise vertauschen, hat eine gemeinsame (simultane) Eigenbasis.

Definition: Ein System vertauschbarer Operatoren heißt vollständig, wenn die gemeinsame Eigenbasis eindeutig festliegt. Dann ist jeder Zustand der Basis durch die Eigenwerte des Systems eindeutig bestimmt.

2.3 Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Wir wollen unsere Diskussion der Orts- und Impuls-Darstellung von Zuständen $|\psi\rangle$ allgemein fassen. Beispielsweise war $\tilde{\psi}(\vec{k})$ bzw. $|\tilde{\psi}(\vec{k})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte bei einer Messung des Impulses den Wert $\hbar\vec{k}$ zu finden. Oder: $|\tilde{\psi}(\vec{k})|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte im Zustand $|\psi\rangle$ den Zustand $|\vec{k}\rangle$ zu finden. Allgemeiner formulieren wir, und das für normierbare (quadrantintegrale) Zustände:

(Postulat) Das Skalarprodukt $\langle\phi|\psi\rangle$ hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und $|\langle\phi|\psi\rangle|^2$ einer Wahrscheinlichkeit, den Zustand $|\phi\rangle$ zu finden, wenn das physikalische System sich im Zustand $|\psi\rangle$ befindet ($\langle\phi|\phi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$ vorausgesetzt).

Wir betrachten den Meßprozeß einer Observablen A mit Eigenwerten a_n und zur Einfachheit seien diese als nicht-entartet angenommen. In einem Einzelexperiment bzw. der Messung an einem Zustand $|\psi\rangle$ wird das System gezwungen, einen Eigenzustand von A anzunehmen, wobei die Wahrscheinlichkeit, $|a_n\rangle$ nach der Messung vorzufinden, $w_n = |\langle a_n|\psi\rangle|^2$ ist. Nach vielen Wiederholungen des Experiments findet man als Mittelwert der Einzelmessungen

$$\bar{A} = \sum_n w_n a_n = \sum_n \langle\psi|a_n\rangle a_n \langle a_n|\psi\rangle = \langle\psi| \left(\sum_n |a_n\rangle a_n \langle a_n| \right) |\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \langle A \rangle_\psi, \quad (2.35)$$

in Übereinstimmung mit unseren früheren Diskussionen der Observablen. Es gilt natürlich auch

$$\sum_n w_n = \sum_n \langle\psi|a_n\rangle \langle a_n|\psi\rangle = \langle\psi| \left(\sum_n |a_n\rangle \langle a_n| \right) |\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1. \quad (2.36)$$

Bemerkung: Diese Beziehungen gelten auch für entartete Spektren. Unterschied in der Diskussion: nach Messung mit Ergebnis a_n weiß man nicht, in welchem der Zustände zum Eigenwert a_n sich das System befindet.

Für kontinuierliche Spektren sind die obigen Definitionen zu modifizieren, $w(\lambda) = |\langle a(\lambda)|\psi\rangle|^2$ ist dann eine Wahrscheinlichkeitsdichte: $w(\lambda)d\lambda [= dE_\psi(a(\lambda))]$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Meßwert in $[a(\lambda), a(\lambda + d\lambda)[$ zu finden.

Mit gegebenem w_n oder $w(\lambda)$ beherrschen wir auch die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung für Meßwerte. Wir definieren das mittlere Schwankungsquadrat $(\Delta A)^2$ durch

$$(\Delta A)^2 := \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \geq 0. \quad (2.37)$$

ΔA mißt die Streuung der Verteilung um den Mittelwert $\bar{A} = \langle A \rangle$, und heißt auch die Unschärfe von A im Zustand $|\psi\rangle$. Offenbar gilt

$$\text{Unschärfe} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad |\psi\rangle \text{ ist Eigenzustand zu } A. \quad (2.38)$$

Beweis.

$$0 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)\psi | (A - \langle A \rangle)\psi \rangle \Leftrightarrow (A - \langle A \rangle)|\psi\rangle = 0. \quad (2.39)$$

□

Man überzeuge sich, daß $A|\psi\rangle = \langle A\rangle|\psi\rangle + |\chi\rangle$ mit $\langle\psi|\chi\rangle = 0$ (multipliziere $\langle\psi|$ an Gleichung) und $(\Delta A)^2 = \langle\chi|\chi\rangle$ (Gleichung quadrieren).

Eine umfassende Vorschrift für beliebige Spektren erhält man, der mathematischen Statistik folgend, durch die Verteilungsfunktion

$$v_{A,\psi}(a) := \text{Wahrscheinlichkeit, bei Messungen von } A \text{ an } \psi \text{ einen Wert } < a \text{ zu finden} \quad (2.40a)$$

$$= \sum_n^{a_n < a} w_n + \int_{a' < a} da' w(a'). \quad (2.40b)$$

Offenbar hängt $v_{A,\psi}$ mit der Spektralschar E zu A zusammen

$$v_{A,\psi}(a) = \langle\psi|\Theta(a - A)|\psi\rangle = \langle\psi|E(a)|\psi\rangle = E_\psi(a), \quad (2.41)$$

siehe auch (2.33).

Wir fragen uns, ob es einen (selbstadjungierten) Operator gibt, dessen Erwartungswert bzgl. $|\psi\rangle$ den Wert der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(a) = |\langle a|\psi\rangle|^2$ liefert? Antwort: dieser Operator ist $\delta(A - a)$, denn

$$\langle\delta(A - a)\rangle_\psi = \langle\psi|\frac{d}{da}\Theta(a - A)|\psi\rangle = \frac{d}{da}\langle\psi|E(a)|\psi\rangle = w(a). \quad (2.42a)$$

Bei der Messung einer einzigen Observablen kann die Unschärfe 0 sein. Bei der Messung mehrerer Observablen gilt dies nicht notwendig für alle Größen: Unschärferelation.

Seien A, B Observable, dann gilt

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle\psi|[A, B]|\psi\rangle|. \quad (2.43)$$

Im Spezialfall $A = P, B = X$ gilt $[A, B] = [P, X] = \hbar/i$, so daß folgt

$$\Delta X \cdot \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.44)$$

Beweis. Seien $A' = A - \langle A\rangle_\psi, B' = B - \langle B\rangle_\psi$, dann folgt mit der Schwarzischen Ungleichung

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 = \langle A'^2\rangle_\psi \langle B'^2\rangle_\psi = \langle A'\psi|A'\psi\rangle \langle B'\psi|B'\psi\rangle \quad (2.45a)$$

$$\geq |\langle A'\psi|B'\psi\rangle|^2. \quad (2.45b)$$

Weiterhin gilt

$$\langle A'\psi|B'\psi\rangle = \langle\psi|A'B'\psi\rangle \quad (2.46a)$$

$$= \langle\psi|\underbrace{\frac{1}{2}(A'B' + B'A')}_{\text{selbstadj.}}\psi\rangle + \langle\psi|\underbrace{\frac{1}{2}(A'B' - B'A')}_{i \cdot \text{selbstadj.}}\psi\rangle \quad (2.46b)$$

$$= \alpha + i\beta, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{R} \quad (2.46c)$$

$$\Rightarrow |\langle A'\psi|B'\psi\rangle|^2 = \alpha^2 + \beta^2 \geq \beta^2. \quad (2.46d)$$

Wegen $[A', B'] = [A, B]$ haben wir die Aussage bewiesen. \square

Bemerkung: Es sind A, B nicht nur nicht gleichzeitig scharf meßbar, der Zustand selbst kann nicht simultan Eigenzustand zu A und B sein, wenn $\beta \neq 0$.

Wann gilt in der Unschärferelation (2.43) das Gleichheitszeichen?

$$\text{Schwarzsche Ungleichung : } A'|\psi\rangle = c \cdot B'|\psi\rangle, \text{ mit } c \in \mathbb{C} \quad (2.47a)$$

$$\text{zweite Ungleichung : } \alpha = 0, \quad (2.47b)$$

also

$$0 = \langle \psi | (A'B' + B'A') | \psi \rangle = (c + c^*) \langle \psi | B'^2 | \psi \rangle, \quad (2.48)$$

so daß c rein imaginär sein muß ($c + c^* = 0$), außer wenn $\langle \psi | B'^2 | \psi \rangle = 0$, dann aber die Gleichheit in (2.43) trivial erfüllt ist.

Wir wenden diese Erkenntnis auf den wichtigen Fall $A = P, B = X$ mit $c = i\gamma$ an

$$(A' - cB')|\psi\rangle = 0 \quad (2.49a)$$

$$[P - \langle P \rangle - i\gamma(X - \langle X \rangle)]|\psi\rangle = 0 \quad (2.49b)$$

$$\text{explizit: } \left[\hbar \frac{d}{dx} - i\bar{p} + \gamma(x - \bar{x}) \right] \psi(x) = 0 \quad (2.49c)$$

$$\text{mit Lösung: } \psi(x) = e^{-\frac{\gamma}{2\hbar}(x-\bar{x})^2} e^{i\bar{p}x/\hbar}. \quad (2.49d)$$

Diese Funktionen sind auch als kohärente Zustände bekannt.

Man beachte, daß durch eine Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_A(a)$ der Zustand $|\psi\rangle$ nicht eindeutig bestimmt werden kann. Zum Beispiel leistet jeder Zustand

$$|\varphi\rangle = \sum_n \sqrt{w_A(a_n)} e^{i\alpha_n} |a_n\rangle, \quad (2.50)$$

mit beliebigen reellen Phasen α_n das Gewünschte: $|\langle a_n | \varphi \rangle|^2 = w_A(a_n)$. “Es kommt noch besser”: Es mag sein, daß bei jeder Messung ein anderer Zustand vorliegt, z.B. Eigenzustände von A , die mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_A(a_n)$ verteilt sind. Dies führt uns auf die Quantenstatistik:

reiner Zustand (reine Gesamtheit): System wird beschrieben durch genau einen quantenmechanischen Zustand $|\psi\rangle$.

gemischte Gesamtheit: System wird durch ein Gemisch aus verschiedenen, reinen (normierten) Zuständen $|\psi_n\rangle$ beschrieben, die mit Wahrscheinlichkeiten w_n realisiert sind ($w_n \geq 0, \sum_n w_n = 1$).

Hilfreich ist der Begriff des Dichteoperators W definiert durch

$$W = \sum_n w_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (2.51)$$

Man beachte, daß die $|\psi_n\rangle$ nicht paarweise orthogonal oder (insgesamt) linear unabhängig sein müssen. Die Ergebnisse einer Messung von A in einem gemischten Zustand liefern natürlich

$$\langle A \rangle_W := \sum_n w_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \sum_n w_n \langle \psi_n | A \cdot 1 | \psi_n \rangle \quad (2.52a)$$

$$= \sum_n w_n \langle \psi_n | A \left(\sum_l |\phi_l\rangle \langle \phi_l| \right) | \psi_n \rangle \quad (|\phi_l\rangle) \text{ eine beliebige ONB} \quad (2.52b)$$

$$= \sum_n w_n \sum_l \langle \psi_n | A | \phi_l \rangle \langle \phi_l | \psi_n \rangle = \sum_l \sum_n w_n \langle \phi_l | \psi_n \rangle \langle \psi_n | A | \phi_l \rangle \quad (2.52c)$$

$$= \sum_l \langle \phi_l | \left(\sum_n w_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \right) A | \phi_l \rangle = \sum_l \langle \phi_l | W A | \phi_l \rangle \quad (2.52d)$$

$$= \text{Sp}(W A) = \text{Sp}(A W). \quad (2.52e)$$

Erinnerung:

- Die Spur, Sp (*trace*, Tr) eines Operators ist unabhängig von der Wahl der ONB bzw. jeglicher Basis definiert.
- Man darf die Reihenfolge eines zweifachen Produktes mit der Spur vertauschen (nicht von mehreren), bei mehreren Faktoren ist zyklisches Durchpermutieren erlaubt

$$\text{Sp}(A_1 A_2 A_3 \dots A_n) = \text{Sp}(A_2 A_3 \dots A_n A_1). \quad (2.53)$$

Der Dichteoperator W (2.51) hat die Eigenschaft

$$W \text{ ist selbstadjungiert, } W \geq 0, \quad \text{Sp } W = 1. \quad (2.54)$$

Hierbei wurde benutzt

- Ein selbstadjungierter Operator A heißt positiv semi-definit ($A \geq 0$) genau dann, wenn alle Erwartungswerte $\langle \psi | A | \psi \rangle \geq 0$ für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$.
- Spurbildung

$$\text{Sp } W = \sum_n w_n \text{Sp}(|\psi_n\rangle \langle \psi_n|) = \sum_n w_n \cdot 1 = 1. \quad (2.55)$$

Tatsächlich ist jeder lineare Operator, der (2.55) erfüllt, von der Gestalt (2.51), sogar mit orthogonalen Zuständen $|\psi_n\rangle$ und $w_n \geq 0$, $\sum_n w_n = 1$.

W beschreibt genau dann einen reinen Zustand, wenn genau ein $w_n = 1$, Rest 0 ist $\Leftrightarrow W^2 = W$.

Durch die Messung von A allein kann nicht bestimmt werden, ob der Zustand rein oder ein gemischter ist. Beispielsweise kann zu einer Verteilung $w_A(a_n)$ von Meßwerten der gemischte Zustand

$$W_1 = \sum_n w_A(a_n) |a_n\rangle \langle a_n|, \quad (\text{sog. "inkohärente Mischung"}), \quad (2.56)$$

gehören, oder

$$W_2 = |\phi\rangle \langle \phi|, \quad \text{mit } |\phi\rangle \text{ wie in (2.50), (sog. "kohärente Mischung" der } |a_n\rangle). \quad (2.57)$$

$W_1(W_2)$ sind Zustände minimaler (maximaler) Kohärenz bzw. maximaler (minimaler) Entropie. Mehr hierzu erfahren Sie in der "Statistischen Mechanik und Thermodynamik" (TP IV).

2.4 Die Zeitentwicklung

Wir betrachten die Zeitentwicklung eines Zustandes $|\psi\rangle$ unter der Schrödingergleichung

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle, \quad \left(\text{ausführlicher } H(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle \right), \quad (2.58)$$

wobei H im allgemeinen t -unabhängig ist, was im folgenden jedoch nicht vorausgesetzt wird. Da H selbstadjungiert ist, gilt die adjungierte Gleichung

$$\langle\psi|H = -i\hbar \frac{d}{dt}\langle\psi|, \quad (2.59)$$

und, wie schon früher und umständlicher gezeigt, gilt Normerhaltung

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle = \langle\dot{\psi}|\psi\rangle + \langle\psi|\dot{\psi}\rangle = \frac{i}{\hbar} \left(\langle\psi|H|\psi\rangle - \langle\psi|H|\psi\rangle \right) = 0. \quad (2.60)$$

Damit ist die Abbildung

$$U(t_1, t_0) : |\psi(t_0)\rangle \mapsto |\psi(t_1)\rangle, \quad (t_0 \leq t_1 \text{ sowie } t_0 \geq t_1), \quad (2.61)$$

linear und isometrisch. Invertierbarkeit gilt auch, da die “zeitumgekehrte” DGL lösbar ist. Damit ist $U(t_1, t_0)$ unitär, d.h.

$$U^\dagger(t_1, t_0) = U^{-1}(t_1, t_0) = U(t_0, t_1). \quad (2.62)$$

Aus

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (2.63)$$

für beliebige $|\psi(t_0)\rangle$ folgt offenbar

$$H(t)U(t, t_0) = i\hbar \frac{d}{dt}U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = 1. \quad (2.64)$$

Ferner gilt die Eigenschaft

$$U(t_2, t_1)U(t_1, t_0) = U(t_2, t_0), \quad (2.65)$$

für alle Zeitordnungen (d.h. nicht ausschließlich für $t_2 \geq t_1 \geq t_0$).

Für den Fall $H(t) = H$, also H zeitunabhängig, gilt einfach

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)}. \quad (2.66)$$

Schrödingerbild (wie bisher): zeitabhängige Zustände $|\psi_S(t)\rangle := |\psi(t)\rangle$

$$|\psi_S(t)\rangle = U(t, 0)|\psi_S(0)\rangle = U(t)|\psi_S(0)\rangle, \quad (2.67)$$

Observable (häufig) zeitunabhängig $A_S := A$.

Heisenbergbild:

$$|\psi_H\rangle := |\psi_S(0)\rangle, \quad A_H(t) := U^\dagger(t)A_S U(t), \quad (2.68)$$

also zeitunabhängige Zustände und zeitabhängige Operatoren.

Diese “Bilder” sind völlig äquivalent, da Skalarprodukte und Matrixelemente identisch sind

$$\langle \phi_S(t) | \psi_S(t) \rangle = \langle \phi_S(0) | \underbrace{U^\dagger(t)U(t)}_{=1} | \psi_S(0) \rangle = \langle \phi_S(0) | \psi_S(0) \rangle = \langle \phi_H | \psi_H \rangle, \quad (2.69a)$$

$$\langle \phi_S(t) | A_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \phi_S(0) | \underbrace{U^\dagger(t)A_S U(t)}_{=A_H(t)} | \psi_S(0) \rangle = \langle \phi_S(0) | A_H(t) | \psi_S(0) \rangle = \langle \phi_H | A_H(t) | \psi_H \rangle. \quad (2.69b)$$

Im Heisenbergbild wird anstelle der Schrödingergleichung für Zustände, die Zeitentwicklungs-gleichung für Observable benutzt

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = i\hbar \frac{d}{dt} (U^\dagger(t) A_S U(t)) \quad (2.70a)$$

$$= \underbrace{-U^\dagger(t)H(t)A_S U(t) + U^\dagger(t)A_S H(t)U(t)}_{-U^\dagger(t)H(t)U(t)U^\dagger(t)A_S U(t) + U^\dagger(t)A_S U(t)U^\dagger(t)H(t)U(t)} + U^\dagger(t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_S \right) U(t) \quad (2.70b)$$

$$= [A_H(t), H_H(t)] + i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} A \right)_H. \quad (2.70c)$$

Das Objekt $H_H(t)$, der zeitabhängige Hamiltonoperator im Heisenbergbild, sieht als Symbol eigentümlich aus, vereinfacht sich jedoch für den zeitunabhängigen Fall $H(t) = H$ zu $H_H(t) = H_S = H$.

Bemerkung: Die Gleichung (2.70c) hat ein klassisch-mechanisches Analogon, wenn $\frac{i}{\hbar}[H, A]$ durch die Poissonklammer $\{H, A\}$ ersetzt wird.

Für die Dichtematrix gilt

$$i\hbar \frac{d}{dt} W = [H, W], \quad (2.71)$$

mit anderer Reihenfolge der Einträge im Kommutator! Warum?

3 Symmetrien und ihre Anwendungen

3.1 Darstellungen

Wir wollen die wichtigsten Invarianzen und die zugehörigen Erhaltungsgrößen der klassischen Mechanik auf die Quantenmechanik übertragen.

Wir betrachten Gruppenelemente beispielsweise der Gruppe $O(3)$ und können diese wahlweise als abstrakte Elemente oder als Abbildungen des 3-dimensionalen Raums auf sich verstehen. Man spricht in diesem Zusammenhang von der definierenden Darstellung. Es gibt für die Gruppe $O(3)$ noch weitere Darstellungen durch Matrizen oder lineare Abbildungen, die die Gruppenrelationen der Gruppe $O(3)$ respektieren. Eine Darstellung D ist eine Abbildung von $O(3)$ in die Menge

von Matrizen, nicht notwendigerweise 3×3 -Matrizen, die strukturerhaltend ist. Seien abstrakte Elemente $g, g_1, g_2 \in O(3)$ gegeben, dann soll gelten

$$D(g_1)D(g_2) = D(g_1g_2), \quad D(g^{-1}) = D(g)^{-1}, \quad D(e) = 1, \quad (3.1)$$

Wir wollen im Falle der hier diskutierten $O(3)$ nicht zwischen den abstrakten Gruppenelementen und den definierenden Darstellungen durch 3×3 -Matrizen unterscheiden, d.h. für $g \in O(3)$ soll g als Abbildung $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ erklärt sein. Dies entspricht ohnehin Ihrer Erwartung und der Behandlung in der Linearen Algebra I.

In der Quantenmechanik ist die Darstellung der $O(3)$ im unendlich-dimensionalen Funktionenraum $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ von größter Bedeutung. Dabei bildet ein Element $g \in O(3)$ einen Zustand $|\psi\rangle$ auf einen Zustand $|\psi\rangle^g$ gemäß folgender Vorschrift ab

$$\psi^g(\vec{x}) = \psi(g^{-1}\vec{x}), \quad (3.2)$$

wobei im Argument der Wellenfunktion ψ auf der rechten Seite die Inverse der 3×3 -Matrix g auf \vec{x} wirkt.

Bemerkung: Die Wellenfunktion ψ^g am Ort $g\vec{x}$ ist gleich ψ am Ort \vec{x} .

Die Abbildung einer beliebigen Funktion ψ auf ψ^g definiert eine lineare Abbildung im Funktionenraum, d.h. ein Objekt in $End(\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3))$. Für verschiedene Elemente der Gruppe $O(3)$ erhalten wir verschiedene Elemente in $End(\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3))$. Dies definiert eine Darstellung der Gruppe $O(3)$ in $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$

$$D : O(3) \rightarrow End(\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)) \quad (3.3a)$$

$$g \mapsto D(g), \quad (3.3b)$$

wobei die Wirkung von $D(g)$ auf Wellenfunktionen durch

$$D(g)\psi = \psi^g, \quad (3.4)$$

gegeben ist oder explizit

$$[D(g)\psi](\vec{x}) = \psi(g^{-1}\vec{x}). \quad (3.5)$$

Spätestens hier stellen sich Fragen wie “Warum steht in (3.2) bzw. in (3.5) im Argument die Inverse zu g ?” und “Ist die Darstellung D wirklich strukturerhaltend?” Wir wollen zeigen $D(g_1g_2) = D(g_1)D(g_2)$:

$$[D(g_1g_2)\psi](\vec{x}) = \psi((g_1g_2)^{-1}\vec{x}) = \psi(g_2^{-1}g_1^{-1}\vec{x}) \quad (3.6a)$$

$$= \psi(g_2^{-1}(g_1^{-1}\vec{x})) = [D(g_2)\psi](g_1^{-1}\vec{x}) \quad (3.6b)$$

$$= [D(g_1)D(g_2)\psi](\vec{x}) \quad (3.6c)$$

Wir betrachten im folgenden zusätzlich zur Gruppe $O(3)$ noch die Gruppe \mathbb{R}^3 aufgefaßt als Translationen, d.h. als Abbildungen $T_{\vec{a}} : \vec{x} \mapsto \vec{x} + \vec{a}$ zu einem vorgegebenen Vektor $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$. Die Vereinigungsmenge der $O(3)$ und der Translationsgruppe ist keine Gruppe,

erzeugt aber die Gruppe der kombinierten Abbildungen $g : \vec{x} \mapsto r\vec{x} + \vec{a}$ mit $r \in O(3)$ und $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$.

Auch für Elemente g aus der größeren Gruppe von Abbildungen benutzen wir immer die Vorschrift (3.2) für die Darstellung in der Funktionenmenge, d.h.

$$\psi^g(\vec{x}) = \psi(g^{-1}\vec{x}) = \psi(r^{-1}(\vec{x} - \vec{a})) , \quad (3.7)$$

Wir benutzen eine Notationsvereinfachung

$$\widehat{g} := D(g) , \quad (3.8a)$$

$$\text{so daß } \widehat{g}\psi = \psi^g , \quad \text{und } (\widehat{g}\psi)(\vec{x}) = \psi(g^{-1}\vec{x}) , \quad (3.8b)$$

und folgende Standardsymbole

Inversion P : mit $P\vec{x} = -\vec{x}$, (sog. Paritätsoperator)

Translation T_a : mit $T_a\vec{x} = \vec{x} + \vec{a}$,

Drehung (Rotation) R

mit folgender Darstellung (oder auch Wirkung) im Raum der Funktionen

$$\begin{aligned} \widehat{P}\psi = D(P)\psi = \psi^P: & \quad \text{mit } \widehat{P}\psi(\vec{x}) = \psi(-\vec{x}), \\ \widehat{T}_a\psi = D(T_a)\psi = \psi^{T_a}: & \quad \text{mit } \widehat{T}_a\psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \vec{a}), \\ \widehat{R}\psi = D(R)\psi = \psi^R: & \quad \text{mit } \widehat{R}\psi(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}), \end{aligned}$$

Bemerkung zu möglichen Verallgemeinerungen: Wir werden es in einigen Wochen mit 2-komponentigen Wellenfunktionen ($\psi(\vec{x}) \in \mathbb{C}^2$) zu tun haben und in der QM II bzw. der Dirac-Theorie mit 4-komponentigen Wellenfunktionen ($\psi(\vec{x}) \in \mathbb{C}^4$). Für diese Fälle gibt es nichttriviale Darstellungen der $O(3)$ im Vektorraum \mathbb{C}^2 bzw. in \mathbb{C}^4 , d.h. zu jedem $g \in O(3)$ aufgefaßt als 3×3 Matrix gibt es eine darstellende 2×2 (4×4) Matrix \tilde{g} und eine Darstellung der $O(3)$ im Funktionenraum $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$ ($\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$) gegeben durch

$$\psi^g(\vec{x}) = \tilde{g}\psi(g^{-1}\vec{x}) . \quad (3.9)$$

Für skalare Wellenfunktionen ist die Situation simpel. Es gibt genau zwei Darstellungen der $O(3)$ in eindimensionalen Vektorräumen. Die erste Darstellung ist $g \mapsto 1$ und die zweite $g \mapsto \det(g)$.

Unitarität der darstellenden Operatoren

Für jedes Element g aus $O(3)$ oder den Translationen ist \widehat{g} ein unitärer Operator im Hilbertraum der quadratintegrablen Funktionen, denn er ist

linear, isometrisch und invertierbar.

Die Isometrie besagt, daß $\langle \widehat{g}\psi | \widehat{g}\psi \rangle = \langle \psi^g | \psi^g \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$, wobei die letzte Gleichung gilt, da wir im auszuführenden Integral eine Variablentransformation $y := g^{-1}x$ durchführen können und die Jacobi-Determinante von g den Wert ± 1 hat.

Die Eigenwerte (Spektralwerte) von \hat{g} liegen somit auf dem Einheitskreis in der komplexen Ebene. Speziell die Eigenwerte von \hat{P} sind leicht zu überblicken: ± 1 . Es gilt nämlich $\hat{P}^2 = 1$. Weiterhin folgt hieraus $\hat{P} = (\hat{P})^{-1} = \hat{P}^\dagger$ und damit ist \hat{P} selbstadjungiert. Zustände können nach diesen Eigenwerten klassifiziert werden:

$$\begin{aligned} \hat{P} = +1: & \text{ gerade (auch "gerade Parität"),} \\ \hat{P} = -1: & \text{ ungerade (auch "ungerade Parität").} \end{aligned}$$

Transformation von Operatoren

Sei A ein Operator, der auf \mathcal{H} operiert. Wir definieren A^g durch die Bedingung

$$A^g \psi^g = (A\psi)^g, \quad \text{bzw.} \quad A^g(\hat{g}\psi) = \hat{g}(A\psi), \quad (3.10)$$

für alle Zustände ψ . Folglich muß gelten

$$A^g = \hat{g} A \hat{g}^{-1} = \hat{g} A \hat{g}^\dagger. \quad (3.11)$$

Wir nennen eine Observable A invariant unter g , wenn

$$A^g = A, \quad \text{bzw.} \quad \hat{g} A = A \hat{g}, \quad \text{d.h.} \quad [A, \hat{g}] = 0. \quad (3.12)$$

Besonders wichtig wird die Invarianz des Hamiltonoperators bzgl. gewisser Transformationen sein. Beachte: Orts- und Impulsoperator sind i.a. nicht invariant unter P , T , R .

Transformation unter P

Es gilt

$$\hat{P} \vec{X} \hat{P}^{-1} = -\vec{X}, \quad \hat{P} \vec{P} \hat{P}^{-1} = -\vec{P}. \quad (3.13)$$

Formaler bzw. schrittweiser Beweis: Wir wenden $\hat{P} \vec{X} \hat{P}^{-1}$ auf ψ an

$$\left[(\hat{P} \vec{X} \hat{P}^{-1}) \psi \right] (\vec{x}) = \left[\hat{P} \left(\vec{X} \hat{P}^{-1} \psi \right) \right] (\vec{x}) = \left(\vec{X} \hat{P}^{-1} \psi \right) \left(\underbrace{P^{-1} \vec{x}}_{=-\vec{x}} \right) \quad (3.14a)$$

$$= (-\vec{x}) \cdot \left(\hat{P}^{-1} \psi \right) (-\vec{x}) = -\vec{x} \psi(\vec{x}) = \left[(-\vec{X}) \psi \right] (\vec{x}), \quad (3.14b)$$

und analog für \vec{P} .

Hieraus folgt auch das Transformationsverhalten aller Funktionen der Operatoren \vec{X} und \vec{P} . Ein Hamiltonoperator $H = \vec{P}^2/2m + V(\vec{X})$ ist also genau dann paritätsinvariant, wenn gilt $V(-\vec{x}) = V(\vec{x})$. Für einen derartigen Hamiltonoperator gilt: H und \hat{P} (kurz: H und P) können simultan diagonalisiert werden. In Worten:

die Eigenzustände von H können nach der Parität klassifiziert werden.

Dies bedeutet nicht notwendigerweise, daß alle Eigenzustände gerade oder ungerade sind. Dies gilt nur für nicht-entartetes Spektrum von H . Im Falle einer Entartung eines Eigenwertes können auch Linearkombinationen von geraden und ungeraden Zuständen Eigenzustände sein.

Transformation unter Translationen

Wir betrachten nun die Translationen T , die eine abelsche Gruppe bilden. Es gilt für beliebige $\vec{a}, \vec{b} \in \mathbb{R}^3$

$$T_{\vec{a}} \cdot T_{\vec{b}} = T_{\vec{a}+\vec{b}} \quad (= T_{\vec{b}+\vec{a}} = T_{\vec{b}} \cdot T_{\vec{a}}) . \quad (3.15)$$

Diese Relationen gelten auch für die Darstellungen in \mathcal{H}

$$\widehat{T}_{\vec{a}} \cdot \widehat{T}_{\vec{b}} = \widehat{T}_{\vec{a}+\vec{b}} \quad (= \widehat{T}_{\vec{b}+\vec{a}} = \widehat{T}_{\vec{b}} \cdot \widehat{T}_{\vec{a}}) . \quad (3.16)$$

Unter Translationen transformieren sich Orts- und Impuls-Operator wie

$$\widehat{T}_{\vec{a}} \vec{X} \widehat{T}_{\vec{a}}^{-1} = \vec{X} - \vec{a}, \quad \widehat{T}_{\vec{a}} \vec{P} \widehat{T}_{\vec{a}}^{-1} = \vec{P}. \quad (3.17)$$

Aus der letzten Beziehung und $[P_i, P_j] = 0$ folgt:

- P_1, P_2, P_3 vertauschen paarweise und können simultan diagonalisiert werden; sie bilden ein vollständiges System, da bei Angabe der Eigenwerte auch der Eigenzustand feststeht

$$\hbar \vec{k} \text{ gegeben} \rightarrow \text{Eigenzustand} = |\vec{k}\rangle \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad (3.18)$$

- jeder Eigenzustand zu \vec{P} ist auch Eigenzustand zu $\widehat{T}_{\vec{a}}$, explizit

$$\widehat{T}_{\vec{a}} |\vec{k}\rangle = e^{-i\vec{k}\vec{a}} |\vec{k}\rangle \quad (3.19)$$

- wir haben die Operatoridentität

$$\widehat{T}_{\vec{a}} = e^{-i\vec{P}\vec{a}/\hbar} \quad (3.20)$$

In Worten: der Impulsoperator ist der Erzeuger der Translationen.

Es gilt ferner: Ein Operator A vertauscht mit allen $\widehat{T}_{\vec{a}} \Leftrightarrow [A, \vec{P}] = 0$.

Beweis. “ \Leftarrow ” klar; “ \Rightarrow ” Entwickeln nach kleinen \vec{a} . □

Es folgt:

$$\begin{aligned} & H \text{ ist translationsinvariant } ([H, \widehat{T}_{\vec{a}}] = 0 \text{ für alle } \vec{a}) \\ \Leftrightarrow & [H, \vec{P}] = 0 \text{ (Impuls ist erhalten)} \\ \Leftrightarrow & H = H(\vec{P}) \text{ “wie oben” (wegen der Vollständigkeit von } P_1, P_2, P_3). \end{aligned}$$

Transformation unter Drehungen

Sei nun g wieder ein beliebiges Element aus $O(3)$ oder eine Translation (oder eine Kombination)

$$\left[\left(\widehat{g} \vec{X} \widehat{g}^{-1} \right) \psi \right] (\vec{x}) = \left[\widehat{g} \left(\vec{X} \widehat{g}^{-1} \psi \right) \right] (\vec{x}) = \left(\vec{X} \widehat{g}^{-1} \psi \right) (g^{-1} \vec{x}) = (g^{-1} \vec{x}) \left[\left(\widehat{g}^{-1} \psi \right) (g^{-1} \vec{x}) \right] \quad (3.21a)$$

$$= (g^{-1} \vec{x}) \psi(gg^{-1} \vec{x}) = (g^{-1} \vec{x}) \psi(\vec{x}) = \left[(g^{-1} \vec{X}) \psi \right] (\vec{x}), \quad (3.21b)$$

für alle Zustände ψ , woraus folgt

$$\widehat{g} \vec{X} \widehat{g}^{-1} = g^{-1} \vec{X}, \quad (3.22)$$

und g^{-1} auf der rechten Seite als 3×3 Matrix auf den 3-er Vektors \vec{X} wirkt (wobei die Komponenten selbst Operatoren sind, was hier keine Relevanz hat). Da die Transformation des Ortsoperators nach der 3-dimensionalen Vektordarstellung der $O(3)$ erfolgt, nennt man den Ortsoperator auch Vektoroperator.

Und analog für \vec{P} wenden wir zunächst die Kettenregel an

$$\partial_j \widehat{g}^{-1} \psi = \partial_j (\vec{x} \mapsto \psi(g\vec{x})) = \vec{x} \mapsto \sum_k [(\partial_k \psi)(g\vec{x})] \cdot dg_{kj} = \vec{x} \mapsto \sum_k dg_{kj} [\widehat{g}^{-1} (\partial_k \psi)](\vec{x}) \quad (3.23a)$$

$$= \sum_k (dg)_{jk}^{-1} \widehat{g}^{-1} \partial_k \psi = \widehat{g}^{-1} \sum_k (dg)_{jk}^{-1} \partial_k \psi, \quad (3.23b)$$

wobei benutzt wurde, daß das Differential von g orthogonal ist, denn es ist Element von $O(3)$. Sodann erhalten wir

$$\widehat{g} \partial_j \widehat{g}^{-1} \psi = \sum_k (dg)_{jk}^{-1} (\partial_k \psi), \quad (3.24)$$

und für den Impulsoperator geschrieben

$$\widehat{g} \vec{P} \widehat{g}^{-1} = (dg)^{-1} \vec{P}. \quad (3.25a)$$

Falls g in $O(3)$ liegt, also keinen Translationsanteil besitzt, gilt $dg = g$.

Man nennt \vec{P} und \vec{X} Vektoroperatoren, da ihre Transformationen nach der 3-dimensionalen Vektordarstellung der $O(3)$ erfolgen.

Der Drehimpulsoperator: Erzeuger der Drehungen

Die Drehungen (um den Ursprung) bilden eine nicht-abelsche Gruppe. Drehungen um verschiedene Achsen vertauschen nicht. [Vergleich: Oben waren $\{1, P\}$ und $\{T_{\vec{a}} | \vec{a} \in \mathbb{R}^3\}$ abelsche Gruppen.]

Die Menge der Drehungen bildet die Gruppe $SO(3)$: die spezielle orthogonale Gruppe, d.h. alle reellen orthogonalen Abbildungen mit Determinante +1. Wir können Drehungen auf zwei Weisen parametrisieren

- (1) Euler-Winkel
- (2) Angabe von Drehachse (\vec{e}) und -winkel (α) bzw. $\vec{\alpha} = \alpha \cdot \vec{e}$.

Wir nutzen (2) und geben $\vec{\alpha}$ vor und nutzen Kugelkoordinaten r, θ, φ mit Polarachse parallel zu \vec{e} . Wir behaupten

$$\widehat{R}_{\vec{\alpha}} = e^{-\alpha \frac{\partial}{\partial \varphi}}, \quad (3.26)$$

ist die Darstellung von $R_{\vec{\alpha}}$ in \mathcal{H} .

Beweis. Nach Definition der Darstellung von Drehungen haben wir

$$\left(\widehat{R}_{\vec{\alpha}} \psi \right) \underbrace{(r, \theta, \varphi)}_{\simeq \vec{x}} = \psi \left(\underbrace{R_{\vec{\alpha}}^{-1} \vec{x}}_{(r, \theta, \varphi - \alpha)} \right) = \psi(r, \theta, \varphi - \alpha). \quad (3.27)$$

Andererseits gilt nach Taylor etc.

$$\left(e^{-\alpha \frac{\partial}{\partial \varphi}} \psi \right) (r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - \alpha). \quad (3.28)$$

Dies gilt für alle Zustände ψ . □

Nun ist aber die Ableitung nach φ ausgedrückt mittels des Gradientenoperators

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{\partial \vec{x}}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} = (\vec{e} \times \vec{x}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} = \vec{e} \cdot \left(\vec{x} \times \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right). \quad (3.29)$$

Wir fassen dies kompakt zusammen und definieren den Drehimpulsoperator \vec{L}

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{i}{\hbar} \vec{e} \cdot \vec{L}, \quad \text{wobei} \quad \vec{L} := \vec{X} \times \vec{P}, \quad (3.30)$$

mit selbstadjungierten Einträgen. Damit erhalten wir für den Operator (3.26)

$$\hat{R}_{\vec{\alpha}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \vec{L}}. \quad (3.31)$$

Die Komponenten des Drehimpulsoperators \vec{L} sind also die “infinitesimalen” Erzeuger der Drehungen um die x -, y - und z -Achsen. Die Gruppe $SO(3)$ ist nicht-abelsch, folglich ist die Algebra der infinitesimalen Erzeuger nicht-kommutativ. Es gilt beispielsweise

$$[L_x, L_y] = [yP_z - zP_y, zP_x - xP_z] \quad (3.32a)$$

$$= y[P_z, z]P_x + 0 + 0 + P_y[z, P_z]x = \frac{\hbar}{i}(yP_x - xP_y) \quad (3.32b)$$

$$= i\hbar L_z. \quad (3.32c)$$

Allgemeiner:

$$[L_a, L_b] = i\hbar \epsilon_{abc} L_c, \quad (3.33)$$

mit dem total-antisymmetrischen Tensor ϵ und impliziter Summation über den wiederholten Index c .

Bemerkung: Die kontinuierliche Gruppe nennt man Lie-Gruppe, die Algebra der infinitesimalen Erzeuger nennt man Lie-Algebra. Oben haben wir die Darstellung der Gruppe $SO(3)$ und ihrer Lie-Algebra $so(3)$ im Hilbertraum \mathcal{H} aufgefunden.

Es folgt direkt: Ein Operator A ist invariant bzgl. aller Drehungen $\Leftrightarrow [A, \vec{L}] = 0$. (Beweis wie bei den Translationen und ihren Erzeugern.)

Wir hatten schon unter (3.22) und (3.25a) gezeigt, daß

$$\hat{g} \vec{X} \hat{g}^{-1} = g^{-1} \vec{X}, \quad \hat{g} \vec{P} \hat{g}^{-1} = g^{-1} \vec{P}, \quad (3.34)$$

also \vec{X} , \vec{P} sind per def. Vektoroperatoren. Damit ist auch \vec{L} ein Vektoroperator, denn

$$\hat{g} \vec{L} \hat{g}^{-1} = (\hat{g} \vec{X} \hat{g}^{-1}) \times (\hat{g} \vec{P} \hat{g}^{-1}) = (g^{-1} \vec{X}) \times (g^{-1} \vec{P}) = g^{-1} (\vec{X} \times \vec{P}) = g^{-1} \vec{L}, \quad (3.35)$$

u.a. wegen der Eigenschaften des Kreuzproduktes (für Elemente aus $SO(3)$, bei $O(3)$ anderes Vorzeichen).

Folglich sind die folgenden Operatoren rotationsinvariant:

$$\vec{P}^2, \vec{X}^2, \vec{X}\vec{P}, |\vec{X}|^{-1}, V(|\vec{X}|), \vec{L}^2. \quad (3.36)$$

Übungsweise wollen wir das Kommutieren von \vec{L}^2 mit L_x etc. zeigen:

$$[\vec{L}^2, L_x] = [L_y^2 + L_z^2, L_x] \quad (3.37a)$$

$$= L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y + L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z \quad (3.37b)$$

$$= i\hbar(-L_yL_z - L_zL_y + L_zL_y + L_yL_z) = 0. \quad (3.37c)$$

Bemerkung: Ein beliebiger Operator $A_{x,y,z}$ ist Vektoroperator genau dann, wenn folgende Kommutatorrelationen mit dem infinitesimalen Erzeuger \vec{L} erfüllt sind

$$[L_a, A_b] = i\hbar\epsilon_{abc} A_c. \quad (3.38)$$

Beachte: Wenn H rotationsinvariant ist, können wir nicht H, L_x, L_y, L_z simultan diagonalisieren, da die L 's nicht untereinander vertauschen), aber ($L^2 := \vec{L}^2$)

$$H, L^2, L_z \quad \text{sind simultan diagonalisierbar.} \quad (3.39)$$

Parität und Drehimpulsoperator

$$[\vec{L}, P] = 0, \quad \text{d.h. } \vec{L} \text{ ist Pseudovektor.} \quad (3.40)$$

Wir haben die Transformationen P, T, R in \mathcal{H} dargestellt und schon gesehen, daß diese Darstellungen für P, T in einfache Blockstrukturen zerfallen: jeder Block entsprach einem 1-dimensionalen Unterraum von \mathcal{H} , die zugehörigen Zustände waren Eigenzustände zu P bzw. den T . Dieses Zerfallen in rein 1-dimensionale irreduzible Darstellungen lag an dem Kommutieren der infinitesimalen Erzeuger bzw. daran, daß die Gruppen abelsch waren. Dies ist nicht mehr der Fall für die Drehimpulsalgebra bzw. die $SO(3)$.

3.2 Irreduzible Darstellungen der $SO(3)$

Wir haben oben die Lie-Algebra der $SO(3)$ kennengelernt, abstrakt benutzt man lieber Symbole \vec{J} statt \vec{L} (bzw. \vec{L} ist eine Darstellung der \vec{J}) mit der Eigenschaft

$$[J_a, J_b] = i\hbar\epsilon_{abc}J_c, \quad (3.41)$$

oder auch nach Ersetzung $\vec{J} \rightarrow \hbar\vec{J}$ mit der Eigenschaft

$$[J_a, J_b] = i\epsilon_{abc}J_c. \quad (3.42)$$

Wir wollen untersuchen, welche inäquivalenten irreduziblen Darstellungen von \vec{J} existieren. Da die Gruppe $SO(3)$ kompakt ist, können wir davon ausgehen, daß diese Darstellungen selbstadjungiert sind (ohne Beweis). Sei nun eine derartige selbstadjungierte Darstellung in einem

Raum U gegeben. Da $[\vec{J}^2, J_z] = 0$, können wir annehmen, daß eine Basis aus simultanen Eigenzuständen zu (den Darstellungen der abstrakten Objekte) J^2 und J_z vorliegt: $(|jm\rangle)_{j,m}$ wobei

$$\vec{J}^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle, \quad (3.43a)$$

$$J_z|jm\rangle = m|jm\rangle, \quad (3.43b)$$

da

- die Eigenwerte von $\vec{J}^2 \geq 0$, weil alle J_a selbstadjungiert sind,
- jeder Wert aus \mathbb{R}_0^+ als $j(j+1)$ mit eindeutigem $j \in \mathbb{R}_0^+$ geschrieben werden kann.

Wir wollen nun die erlaubten Werte für j, m und mögliche Entartungen bestimmen. Es ist hilfreich folgende Operatoren zu benutzen

$$J_{\pm} := J_x \pm iJ_y. \quad (3.44)$$

Diese besitzen folgende Eigenschaft (ab hier kurz $J^2 = \vec{J}^2$)

$$(1) J_+ = J_-^\dagger$$

$$(2) [J^2, J_{\pm}] = 0$$

$$(3) [J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm} \quad \left(\text{da } [J_z, J_x \pm iJ_y] = iJ_y \pm i(-iJ_x) = \pm J_x + iJ_y = \pm J_{\pm} \right)$$

$$(4) [J_+, J_-] = 2J_z$$

$$(5) J_+J_- = J^2 - J_z^2 + J_z \quad \text{und} \quad J_-J_+ = J^2 - J_z^2 - J_z$$

Wir betrachten nun für ein $|jm\rangle$ die Zustände $J_{\pm}|jm\rangle$. Die Normen sind

$$\langle jm|J_-J_+|jm\rangle = \underbrace{(j(j+1) - m(m+1))}_{=(j-m)(j+m+1)} \langle jm|jm\rangle, \quad (3.45a)$$

$$\langle jm|J_+J_-|jm\rangle = \underbrace{(j(j+1) - m(m-1))}_{=(j+m)(j-m+1)} \langle jm|jm\rangle. \quad (3.45b)$$

Da die Norm immer ≥ 0 , folgt unter Beachtung von $j \geq 0$

$$-j \leq m \leq j. \quad (3.46)$$

Außerdem

$$J_{\pm}|jm\rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad m = \pm j. \quad (3.47)$$

Ist $J_{\pm}|jm\rangle \neq 0$, so ist dieser Zustand selbst Eigenzustand zu J^2 und J_z

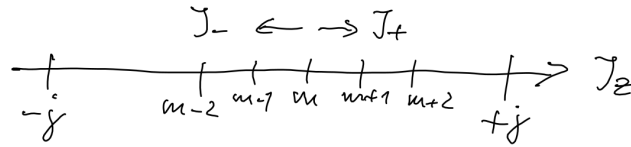
$$J^2(J_{\pm}|jm\rangle) = J^2J_{\pm}|jm\rangle = J_{\pm}J^2|jm\rangle = j(j+1)(J_{\pm}|jm\rangle) \quad (3.48a)$$

$$J_z(J_{\pm}|jm\rangle) = J_zJ_{\pm}|jm\rangle = (J_{\pm}J_z \pm J_{\pm})|jm\rangle = J_{\pm}(J_z \pm 1)|jm\rangle = J_{\pm}(m \pm 1)|jm\rangle \quad (3.48b)$$

$$= (m \pm 1)(J_{\pm}|jm\rangle). \quad (3.48c)$$

Man sieht:

- Durch wiederholtes Anwenden von J_{\pm} erhöht / erniedrigt man den Eigenwert von J_z um jeweils 1; der Eigenwert von J^2 ist unverändert.



- Damit J_z nie das Intervall $[-j, j]$ verläßt, muß die Leiter der durch J_{\pm} konstruierten Zustände abbrechen. Dies geschieht genau dann, wenn nach hinreichend häufiger Anwendung von J_{\pm} auf $|jm\rangle$ der Eigenwert zu J_z gleich $\pm j$ ist. Dies ist nur dann möglich, wenn $2j$ ganzzahlig (≥ 0) ist.

Umgekehrt gehört tatsächlich zu jedem $j = n/2$ ($n \in \mathbb{N}_0$) eine (irreduzible) Darstellung von \vec{J} mit Dimension $n + 1 = 2j + 1$. Eine Basis des Raumes ist durch $(|jm\rangle)_{m=-j, -j+1, \dots, j-1, j}$ zu festem j gegeben. Diese Zustände sind alle aus $|j, +j\rangle$ (dem sog. ‐Höchstgewichtszustand‐) durch Anwenden von J_- zu erhalten. Unter Berücksichtigung der Normierung und Fixierung eines uninteressanten Phasenfaktors gilt

$$|jm-1\rangle := \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} J_- |jm\rangle. \quad (3.49)$$

Das Anwenden von J_+ führt übrigens von $|jm-1\rangle$ wieder auf $|jm\rangle$ bzw. einem dazu linearen Vektor, nicht nur ‐irgendeinen‐ Zustand mit Eigenwert m zu J_z . In dieser Standardbasis haben die Operatoren J_z, J_{\pm} die Matrixelemente

$$\langle jm' | J_z | jm \rangle = m \cdot \delta_{m' m} \quad (3.50a)$$

$$\langle jm' | J_{\pm} | jm \rangle = \sqrt{j(j+1) - mm'} \cdot \delta_{m' m \pm 1} \quad (3.50b)$$

Beispiele für kleine j

$j = 0$ 1-dimensionale Darstellung mit $j = m = 0$, nur $|00\rangle$, ‐alle Matrizen‐ gleich 0

$j = 1/2$ 2-dimensionale Darstellung

$$J_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad J_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.51a)$$

$$\text{oder mit } J_a = \frac{1}{2} \sigma_a \quad (\text{Pauli-Spinmatrizen}) \quad (3.51b)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.51c)$$

$j = 1$ 3-dimensionale Darstellung

$$J_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad J_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.52a)$$

$$\simeq \text{bekannte 3-dim (definierende) Darstellung in } J^z\text{-Basis} \quad (3.52b)$$

Die Bedeutung des obigen Ergebnisses ist, daß wir alle irreduziblen (nicht weiter einschränkbar) Darstellungen der Lie-Algebra $so(3)$ erhalten haben und über $R_{\vec{\alpha}} = e^{-i\vec{\alpha}\vec{J}}$ auch die der $SO(3)$ selbst. Man zeigt, daß jede (nicht irreduzible) Darstellung in eine direkte Summe von irreduziblen Darstellungen zerfällt

$$\mathcal{H} = h_1 \oplus h_2 \oplus \dots \quad (3.53)$$

wobei \vec{J} in h_k operiert und daraus nicht hinaus führt.

Wir kehren nun zum Bahndrehimpuls \vec{L} ($= \vec{J}$) zurück und untersuchen die Reduktion der Darstellung im Raum $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ auf irreduzible Darstellungen. Da \vec{L} Drehungen erzeugt und diese nur die Winkel, nicht aber den Abstand eines Punktes in Kugelkoordinaten (r, θ, φ) betreffen, ist es angebracht, Funktionen in diesen Koordinaten anzugeben und für Eigenfunktionen von L^2 , L^z faktorisierende Funktionen $\psi(r, \theta, \varphi) = f(r)Y(\theta, \varphi)$ anzusetzen. Dabei ist ψ genau dann quadratintegrierbar, wenn

$$\int_0^\infty dr r^2 |f(r)|^2 \quad \text{und} \quad \int_{S^2} d\Omega |Y(\theta, \varphi)|^2, \quad (3.54)$$

existieren (S^2 ist die Kugeloberfläche).

Wir wollen nun den Drehimpulsoperator in Kugelkoordinaten angeben

$$\vec{x}(r, \theta, \varphi) = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.55a)$$

$$\vec{e}_r = \frac{\partial}{\partial r} \vec{x}(r, \theta, \varphi), \quad \vec{e}_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{x}(r, \theta, \varphi), \quad \vec{e}_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{x}(r, \theta, \varphi), \quad (3.55b)$$

(positiv orientiertes Dreibein, insbesondere orthonormiert),

$$\vec{x} = r \cdot \vec{e}_r \quad (3.55c)$$

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.55d)$$

Es gilt

$$\frac{i}{\hbar} \vec{L} = \vec{x} \times \vec{\nabla} = r \vec{e}_r \times \left(\vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.56a)$$

$$= \vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \vec{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.56b)$$

wobei von der 1. Zeile zur 2. Zeile benutzt wurde, daß die Vektoren \vec{e}_r , \vec{e}_θ und \vec{e}_φ ein positiv orientiertes Dreibein sind, wobei u.a. $\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\varphi$ und $\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -\vec{e}_\theta$ gelten. In kartesischen Koordinaten lauten \vec{e}_θ und \vec{e}_φ

$$\vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \end{pmatrix}, \quad (3.57)$$

und der Drehimpulsoperator

$$\frac{i}{\hbar} \vec{L} = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (3.58)$$

Achtung: Wir “setzen nun $\hbar = 1$ ” bzw. wir benennen \vec{L}/\hbar mit $\vec{\tilde{L}}$, lassen aber dann die Tilde fallen.

Wir definieren nun die hilfreichen Linearkombinationen

$$L^\pm := L_x \pm iL_y, \quad L^\pm = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (3.59a)$$

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3.59b)$$

Wir wissen bereits

$$L^2 |l, m\rangle = l(l+1) |l, m\rangle, \quad (3.60a)$$

$$L_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle, \quad (3.60b)$$

wobei l, m ganzzahlig oder halbzahlig sind. Da L^2, L_z Ableitungen nach θ, φ sind, können wir ganz im Sinne unserer obigen Überlegungen bei $|l, m\rangle$ von Funktionen in Kugelkoordinaten ausgehen, die ausschließlich von θ, φ abhängen: $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$. Und wegen

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = im Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (3.61)$$

können wir schreiben

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = g_{l,m}(\theta) e^{im\varphi}, \quad (3.62)$$

wobei $g_{l,m}(\theta)$ nur von θ abhängt. Aus Stetigkeit und Periodizität $Y_{l,m}(\theta, \varphi + 2\pi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ folgt direkt, daß m ganzzahlig ist und damit muß auch l ganzzahlig sein: $l = 0, 1, 2, \dots$

Die allgemeine Darstellungstheorie sagte uns $L_- |l, -l\rangle = 0$, d.h.

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{l,-l} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) g_{l,-l}(\theta) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad g_{l,-l}(\theta) \propto \sin^l \theta. \quad (3.63)$$

Wir können nun zu jedem l das eindeutige Multipllett $(|l, m\rangle)_{m=-l, \dots, +l}$ konstruieren. Diese Zustände mit $l = 0, 1, \dots$ bilden ein vollständiges System der quadratintegrablen Funktionen auf der Kugelfläche.

Explizite Konstruktion:

$$|l, -l\rangle \doteq Y_{l,-l} \propto \sin^l \theta e^{-il\varphi}, \quad \left(\text{Normierungsfaktor} = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \right), \quad (3.64a)$$

$$\text{also } Y_{l,m} \propto L_+^{l+m} Y_{l,-l} \quad \left(\text{Normierungsfaktor} = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!(l+m)!}} \right). \quad (3.64b)$$

Um explizite Ausdrücke zu erhalten, formen wir um

$$\begin{aligned} L_+ g(\theta) e^{im\varphi} &= e^{i(m+1)\varphi} \underbrace{\left(\frac{d}{d\theta} - m \cot \theta \right)}_{\frac{d}{d \cos \theta}} g(\theta) \quad \left(\text{beachte } \frac{d}{d \cos \theta} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \right). \quad (3.65) \\ &= -\sin^{m+1} \theta \frac{d}{d \cos \theta} \sin^{-m} \theta g(\theta) \end{aligned}$$

Also

$$(L_+)^s g(\theta) e^{im\varphi} = (-1)^s e^{i(m+s)\varphi} \sin^{m+s} \theta \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^s \sin^{-m} \theta g(\theta). \quad (3.66)$$

Setzen wir $m \rightarrow -l$, $s \rightarrow l + m$, so erhalten wir die *Kugelflächenfunktionen* ($l = 0, 1, 2, \dots$)

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (0 \leq m \leq l, Y_{l,-m} = Y_{l,m}^*), \quad (3.67a)$$

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x), \quad (\text{zugeordnete Legendre - Funktionen}), \quad (3.67b)$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l. \quad (\text{Legendre - Polynome}). \quad (3.67c)$$

Wir haben mit algebraischen Methoden die Legendresche DGL

$$L^2 P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} = l(l+1) P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (3.68)$$

gelöst.

3.3 Teilchen im Zentralfeld

Es gilt

$$L^2 = (\vec{X} \times \vec{P})^2 = \vec{X}^2 \vec{P}^2 - (\vec{X} \vec{P})^2 - \frac{\hbar}{i} \vec{X} \vec{P}, \quad (\text{warum?}). \quad (3.69)$$

Der Operator $\vec{X} \vec{P}$ wirkt nur auf die Variable r (nicht auf θ, φ) und es gilt $\vec{X} \vec{P} = \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r}$. Wegen

$$\begin{aligned} (\vec{X} \vec{P})^2 + \frac{\hbar}{i} \vec{X} \vec{P} &= -\hbar^2 \left(r \frac{\partial}{\partial r} \underbrace{r \frac{\partial}{\partial r}}_{\frac{\partial}{\partial r} r - 1} + r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\hbar^2 r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r, \quad (3.70) \end{aligned}$$

und mit $[L^2, X^2] = 0$ folgt

$$L^2 = \vec{X}^2 \vec{P}^2 + \hbar^2 r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \quad \Rightarrow \quad \vec{P}^2 = -\frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{r^2}. \quad (3.71)$$

Sei nun ein Hamiltonoperator $H = \vec{P}^2/2m + V(\vec{X})$ mit einem räumlich isotropen Potential $V(\vec{X}) = V(|\vec{X}|) = V(r)$ gegeben, dann können H, L^2, L_z simultan diagonalisiert werden. Dies

bedeutet, daß wir $\psi(\vec{x}) (= \psi(r, \theta, \varphi))$ mit $L^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$ und $L_z\psi = \hbar m\psi$ voraussetzen können mit

$$\psi(r, \theta, \varphi) = f(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.72a)$$

$$\text{wobei } f(r) \text{ eine noch zu bestimmende Funktion von } \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \text{ ist.} \quad (3.72b)$$

und die Eigenwertgleichung von ψ auf eine für f reduziert wird

$$H\psi = E\psi \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} f + V(r)f = Ef. \quad (3.73)$$

Es ist vorteilhaft die Substitution

$$R(r) = rf(r), \quad (3.74)$$

vorzunehmen. Dann ist wegen

$$\int_0^\infty dr r^2 |f(r)|^2 = \int_0^\infty dr |R(r)|^2, \quad (3.75)$$

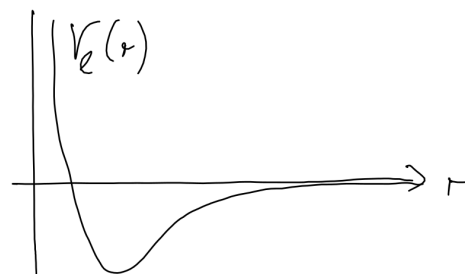
die Funktion ψ genau dann aus $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, wenn $R \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^+)$ (da Y_{lm} quadratintegrabel auf der Kugelfläche ist).

Andererseits nimmt die Eigenwertgleichung die Gestalt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} R''(r) + V_l(r)R(r) = E \cdot R(r), \quad (3.76a)$$

$$V_l(r) := V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (3.76b)$$

an. Dabei ist $V_l(r)$ ein effektives Potential, das die Zentrifugalbarriere enthält (siehe auch die Behandlung der Kepler-Gesetze in der klassischen Mechanik).



Bemerkung: V_l hängt zwar von l ab, aber nicht von m !

Bevor wir diese 1-dimensionale bzw. gewöhnliche DGL lösen, wollen wir festhalten, daß es $(2l+1)$ viele Zustände mit gleicher Radialwellenfunktion $R(r)$ gibt, die zu unterschiedlichen m korrespondieren und von m unabhängige Energie besitzen. Dies erkennt man auch ohne Benutzung der Reduktion der Schrödingergleichung auf (3.76):

- aus $[H, L^2] = 0$ folgt, daß H und L^2 gemeinsam diagonalisierbar sind,
- aus $[H, L_\pm] = 0$ folgt, daß alle Zustände eines Drehimpuls-Multipletts (= irreduzible Darstellung) gleichen Energieeigenwert haben

$$HL_\pm|\psi\rangle = L_\pm H|\psi\rangle = E \cdot L_\pm|\psi\rangle. \quad (3.77)$$

Wir wollen nun das Energiespektrum bestimmen. Leider gelingt dies nicht für jedes $V(r)$ explizit. Wir können jedoch für kleine und große r das Verhalten der Lösungen $R(r)$ der DGL (3.76) bestimmen.

in Nähe des Zentrums $r \rightarrow 0$

Übliche Potentiale (insbesondere das Coulomb-Potential) sind für $r \rightarrow 0$ weniger dominant als die Zentrifugalbarriere, d.h. $r^2V(r) \rightarrow 0$, und zu lösen bleibt für $r \rightarrow 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}R''(r) + \frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}R(r) = E \cdot R(r) \simeq 0, \quad (3.78)$$

wobei die rechte Seite auf 0 gesetzt wurde, da ER klein ist gegen R/r^2 . Die Lösungen lauten (es gibt natürlich zwei unabhängige)

$$R(r) = \begin{cases} ar^{l+1} & \text{(quadratintegabel bei } r = 0), \\ br^{-l}, & \text{(nicht quadratintegabel bei } r = 0 \text{ falls } l > 0), \end{cases} \quad (3.79)$$

und im unteren Fall bei $l = 0$ liegt zwar Quadratintegabilität vor, aber die Funktion $R = b$ ($r \rightarrow 0$) gehört zu einem $\psi(\vec{x}) \sim 1/|\vec{x}|$ mit $\Delta\psi = -4\pi\delta^3(\vec{x})$, wir betrachten aber keine Potentiale dieser Art. (In der Elektrodynamik kommt diese Funktion in der Multipolentwicklung natürlich vor.)

Folglich gilt für die Eigenfunktionen

$$R \sim r^{l+1}, \quad (\text{für } E < 0, E > 0). \quad (3.80)$$

großer Abstand $r \rightarrow \infty$

Wir bestimmen die führende Asymptotik aus

$$-\frac{\hbar^2}{2m}R''(r) = E \cdot R(r), \quad (3.81)$$

mit den Lösungen

$$R(r) = \begin{cases} a \sin kr + b \cos kr = c \sin(kr + \delta), & E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \geq 0, \\ A e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r}, & E = -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m} < 0. \end{cases} \quad (3.82)$$

Wir schließen hieraus

$E < 0$ Eine Lösung R von (3.76), die sich bei $r \rightarrow 0$ wie (3.80) verhält, wird sich bei $r \rightarrow \infty$ wie (3.82) verhalten mit irgendwelchen A, B -Werten mit im allgemeinen $B \neq 0$. Quadratintegabilität und damit $B = 0$ wird R nur für ganz bestimmte diskrete Werte von E zeigen: dies liefert die gebundenen Zustände.

$E > 0$ Hier führt (3.80) immer zu (3.82) mit gewissen a, b -Werten, die immer zu einer beschränkten Funktion korrespondieren. Daher gibt es in diesem Fall zu jedem E -Wert genau einen Streuzustand. (Beachte: auch l, m sind vorgegeben, daher: zu jeder Kombination l, m, E gehört genau ein Streuzustand).

Wir wollen nun die Asymptotik für $r \rightarrow \infty$ genauer bestimmen.

$E < 0$ Der Ansatz

$$R(r) = p(r) e^{-\varkappa r}, \quad (3.83)$$

liefert für die Funktion $p(r)$ in (3.76)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(p'' - 2\varkappa p') + V_l p = 0, \quad (3.84)$$

wobei in $V_l(r)$ der Beitrag $V(r)$ dominiert: $V_l(r) \simeq V(r)$.

- Falls $V(r) \simeq 1/r^{1+\alpha}$ ($\alpha > 0$), kann $p(r)$ nicht wie r^ν verlaufen, da $p' \simeq r^{\nu-1}$ etc. und DGL mit Termen $r^{\nu-2}$, $r^{\nu-1}$ und $r^{\nu-1-\alpha}$ im allgemeinen nicht erfüllt wird. Man überlegt sich

$$p(r) = c + \frac{d}{r^\alpha}. \quad (3.85)$$

- Falls $V(r) = -a/r$: DGL ist mit Ansatz $p(r) \simeq r^\nu$ erfüllbar, da p' und Vp von Ordnung $r^{\nu-1}$ sind. Quantitativ:

$$\frac{\hbar^2 \varkappa}{m} \nu - a = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \nu = -\frac{a \varkappa}{2E} \propto \frac{1}{\sqrt{-E}}. \quad (3.86)$$

$E > 0$ Der analoge Ansatz

$$R(r) = p(r) e^{i(kr+\delta)}, \quad (3.87)$$

liefert für die Funktion $p(r)$ in (3.76)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(p'' + 2ikp') + V_l p = 0, \quad (3.88)$$

und wie oben

- $V(r) \simeq \frac{1}{r^{1+\alpha}}$: $p(r) = c + \frac{d}{r^\alpha}$, (3.89a)

- $V(r) = -\frac{a}{r}$: $p(r) \simeq r^{i\nu}$ mit $\nu = \frac{ak}{2E} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$. (3.89b)

Zusammenfassung für Coulombpotential:

$$R(r) = \begin{cases} c \sin(kr + \delta + \nu \ln r), & \nu = \frac{ak}{2E}, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0, \\ A r^\nu e^{-\varkappa r}, & \nu = -\frac{a \varkappa}{2E}, E = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2m} < 0. \end{cases} \quad (3.90)$$

Bemerkung: Für $E < 0$ liefert die oben formulierte Asymptotik für $r \rightarrow 0$ die diskrete Struktur der Eigenwerte, für $E > 0$ liefert sie die Fixierung der Phase δ .

3.4 Das Wasserstoffatom

Wir betrachten ein Elektron im Coulomb-Potential $V(r) = -e^2/r$. Wir halten hier die Position des Protons fest bzw. nehmen an, daß die Protonmasse m_p viel größer ist als die Elektronmasse m_e . Den Effekt eines endlichen Verhältnisses m_p/m_e untersuchen wir später. Der Hamiltonoperator lautet

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_x - \frac{e^2}{|\vec{x}|} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\Delta_\rho - \frac{e^2}{a_0|\vec{\rho}|} = \frac{me^4}{\hbar^2} \left(-\frac{\Delta_\rho}{2} - \frac{1}{|\vec{\rho}|} \right), \quad (3.91a)$$

$$\vec{x} = a_0\vec{\rho}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (3.91b)$$

$$= Ry \left[-\Delta_\rho - \frac{2}{\rho} \right], \quad Ry = \text{Rydberg} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{e^2}{2a_0} = \frac{me^4}{2\hbar^2}. \quad (3.91c)$$

Zahlenmäßig sind die neuen Einheiten: Bohrradius $a_0 \approx 0,53\text{\AA}$ und Rydberg-Energie $Ry \approx 13,55\text{eV}$. Mit $\epsilon = E/Ry$ lautet (3.76)

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \left(\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (3.92)$$

Gebundene Zustände $\epsilon < 0$: Wir setzen $\varkappa^2 = -\epsilon$ und für R setzen wir an

$$R(\rho) = e^{-\varkappa\rho}\rho^{l+1} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \rho^\nu = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \rho^{\nu+l+1} e^{-\varkappa\rho} \quad (3.93a)$$

$$R'(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu (\rho^{\nu+l+1} e^{-\varkappa\rho})' = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu [(\nu+l+1)\rho^{\nu+l} - \varkappa\rho^{\nu+l+1}] e^{-\varkappa\rho} \quad (3.93b)$$

$$R''(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu [(\nu+l+1)(\nu+l)\rho^{\nu+l-1} - 2\varkappa(\nu+l+1)\rho^{\nu+l} + \varkappa^2\rho^{\nu+l+1}] e^{-\varkappa\rho} \quad (3.93c)$$

Wir setzen nun (3.93) in (3.92) ein und erhalten

$$0 = \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \{ [(\nu+l+1)(\nu+l) - l(l+1)]\rho^{\nu+l-1} - 2[\varkappa(\nu+l+1) - 1]\rho^{\nu+l} \} e^{-\varkappa\rho}, \quad (3.94a)$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{[(\nu+l+2)(\nu+l+1) - l(l+1)]}_{(\nu+1)(\nu+2l+2)} \beta_{\nu+1} = 2[\varkappa(\nu+l+1) - 1]\beta_\nu, \quad \text{für alle } \nu \in \mathbb{N}_0, \quad (3.94b)$$

Die hergeleitete Rekursionsbeziehung für die β_ν hat zwei Möglichkeiten

- Kein Abbruch, d.h. alle $\beta_\nu \neq 0$ und für große ν gilt $\nu^2\beta_{\nu+1} = 2\kappa\nu\beta_\nu$. Die Beziehung $\beta_{\nu+1} = (2\kappa/\nu)\beta_\nu$ wird asymptotisch durch

$$\beta_\nu \sim \frac{(2\kappa)^\nu}{\nu!}, \quad (3.95)$$

gelöst. Dann liefert die Reihe

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \rho^\nu \sim \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(2\kappa\rho)^\nu}{\nu!} = e^{2\kappa\rho} \Rightarrow R(\rho) \sim e^{\kappa\rho} \rightarrow \infty \quad (\text{für } \rho \rightarrow \infty), \quad (3.96)$$

so daß dieser Fall bzw. diese Lösung zu verwerfen ist.

- Abbruch: es muß ein ν existieren ($\nu =: n_r$), so daß

$$\kappa = \frac{1}{n_r + l + 1} = \frac{1}{n}, \quad (n_r = 0, 1, 2, \dots). \quad (3.97)$$

Die zugehörigen Zustände sind gebundene Zustände!

Die Energie der gebundenen Zustände lautet

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (3.98)$$

und hängt nur von der Hauptquantenzahl $n = n_r + l + 1$ ab, nicht von l und n_r separat: wir haben hier eine größere Entartung der Eigenwerte als notwendig auf Grund der $SO(3)$ -Invarianz. Die Entartung des Eigenwertes E_n ist

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (3.99)$$

Die Eigenfunktionen zu E_n haben die Ortsdarstellung

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = f_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.100)$$

mit Energie $E_{nlm} = E_{nl}$ wegen $SO(3)$ -Symmetrie und $E_{nl} = E_n$ wegen weiterer "zufälliger" Symmetrie (Lenz-Vektor).

Wir wollen die Radialfunktion bestimmen. Mit $\kappa = 1/n$ folgt aus der Rekursionsbeziehung (3.94b)

$$\beta_{\nu+1} = -\frac{2}{n} \frac{n - \nu - l - 1}{(\nu + 1)(\nu + 2l + 2)} \beta_\nu \Rightarrow \beta_\nu = \frac{\left(-\frac{2}{n}\right)^\nu}{\nu!} \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{(\nu+2l+1)!(n-\nu-l-1)!} \beta_0. \quad (3.101)$$

Nehmen wir nur den ν -abhängigen Teil von β_ν , dann folgt

$$f_{nl}(r) = C_{nl} e^{-r/na_0} \left(\frac{r}{a_0}\right)^l \cdot \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \frac{(-2r/na_0)^\nu}{\nu! (\nu+2l+1)! (n-\nu-l-1)!}. \quad (3.102)$$

Der Polynomanteil ist ein sog. Laguerre-Polynom. Es kann direkt durch eine DGL charakterisiert werden. Wir schreiben dazu $R(\rho)$ in folgender Form

$$R(\rho) = e^{-\varkappa\rho} \cdot \rho^{l+1} L(2\varkappa\rho). \quad (3.103)$$

Damit erhalten wir für $L(x)$ die DGL (siehe Übungen)

$$x L''(x) + (p + 1 - x)L'(x) + q L(x) = 0, \quad (3.104)$$

mit $p, q (\geq 0)$ ganze Zahlen, hier $p = 2l + 1, q = n - l - 1 = n_r$. Die polynomialen Lösungen L_q^p sind gerade die bei $x = 0$ regulären Lösungen, für die übrigens gilt

$$L_q^p(x) = (-1)^p \frac{d^p}{dx^p} L_{q+p}^0(x), \quad L_q^0(x) = \frac{e^x}{q!} \frac{d^q}{dx^q} (e^{-x} x^q). \quad (3.105)$$

Die Radialfunktionen können wir jetzt schreiben

$$f_{nl}(r) = \frac{1}{a_0^{3/2}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!^3}} F_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right), \quad F_{nl}(x) = e^{-x/2} x^l L_{n-l-1}^{2l+1}(x). \quad (3.106)$$

Diese Funktionen sind orthonormiert

$$\int_0^\infty dr r^2 f_{n'l}(r) f_{nl}(r) = \delta_{nn'}. \quad (3.107)$$

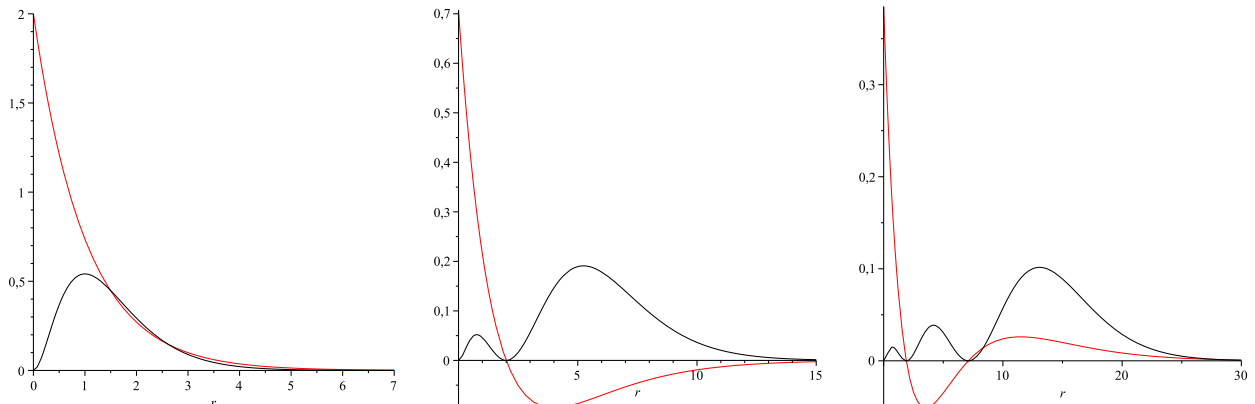
Das Laguerre-Polynom $L_q^p(x)$ hat den Grad q und ebenso viele Nullstellen für $x > 0$. Man versteht die Zahl der Nullstellen am besten an Hand der Orthogonalität. Daher hat $f_{nl}(r)$ für $r > 0$ eine Anzahl n_r an Nullstellen und mit der l -fachen Nullstelle bei $r = 0$ insgesamt $n_r + l = n - 1$ viele Nullstellen.

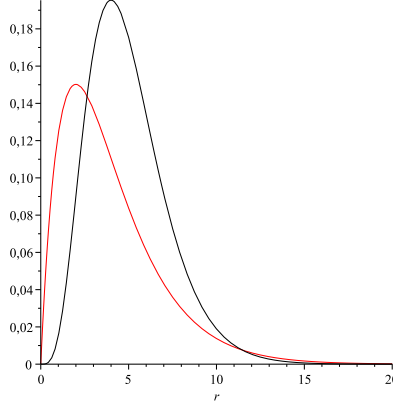
Die ersten Radialfunktionen lauten explizit

$$f_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}, \quad f_{20} = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}, \quad f_{30} = \frac{2\sqrt{3}}{9a_0^{3/2}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right) e^{-r/3a_0},$$

$$f_{21} = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}, \quad \dots \quad (3.108a)$$

Plots der Radialwellenfunktionen $f_{nl}(r)$ in Rot und r in Einheit a_0 (bzw. $a_0 = 1$)





In Schwarz geplottet: radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $w(r)$, wobei $w(r)\Delta r$ die Wahrscheinlichkeit ist, das Teilchen in der Kugelschale zwischen Radien r und $r + \Delta r$ zu finden. Kurze Rechnung

$$w_{nl}(r) := \int_{S^2} d\Omega r^2 |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 = r^2 |f_{nl}(r)|^2. \quad (3.109)$$

Man unterscheide dies von der räumlichen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{x}) := |\psi_{nlm}|^2 = |f_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2. \quad (3.110)$$

Die spektroskopische Nomenklatur ist $l = 0$ (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g), 5 (h), 6 (i). Die Zustände werden nach Hauptquantenzahl n und Bahndrehimpulsquantenzahl l ($= 0, \dots, n - 1$) bezeichnet: 1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; 4s, 4p, 4d, 4f; ...

Wir haben die Eigenwerte des Hamiltonoperators bestimmt, d.h. die Summe aus kinetischer T und potentieller V Energie. Wir fragen uns nun nach der Aufteilung der Gesamtenergie auf die beiden Teile (im zeitlichen Mittel bzw. in stationären Zuständen). Es gilt der Virialsatz:

$$\langle 2T \rangle_\psi = \langle \vec{x} \cdot \vec{\nabla} V \rangle_\psi. \quad (3.111)$$

Beweis. Es gilt $[H, \vec{x}] = \frac{\hbar}{im} \vec{P}$, $[\vec{P}, H] = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} V$. Ferner

$$[H, \vec{x}] \vec{P} = \frac{\hbar}{im} \vec{P}^2 = 2 \frac{\hbar}{i} T, \quad \vec{x} [\vec{P}, H] = \frac{\hbar}{i} \vec{x} \vec{\nabla} V, \quad (3.112)$$

und

$$\langle 2 \frac{\hbar}{i} T \rangle_\psi = \langle \underbrace{[H, \vec{x}] \vec{P}}_{H\vec{x}\vec{P} - \vec{x}H\vec{P}} \rangle_\psi = \langle \underbrace{\vec{x} \vec{P} H - \vec{x} H \vec{P}}_{\vec{x}[\vec{P}, H]} \rangle_\psi = \langle \frac{\hbar}{i} \vec{x} \vec{\nabla} V \rangle_\psi. \quad (3.113)$$

Beim zweiten Gleichheitszeichen wurde benutzt:

$$\langle \psi | H \vec{x} \vec{P} | \psi \rangle = \langle E \psi | \vec{x} \vec{P} | \psi \rangle = E \langle \psi | \vec{x} \vec{P} | \psi \rangle = \langle \psi | \vec{x} \vec{P} | E \psi \rangle = \langle \psi | \vec{x} \vec{P} H | \psi \rangle \quad (3.114)$$

Da der Zustand ψ Eigenzustand zu H ist. □

Nun gilt für das Coulomb-Potential $-e^2/r$: $\vec{x} \vec{\nabla} V = -V$, der Virialsatz besagt

$$\langle 2T \rangle_\psi = -\langle V \rangle_\psi. \quad (3.115)$$

Zusammen mit $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle = E$ folgt: $\langle T \rangle = -E$, $\langle V \rangle = 2E$. (Für Zustände mit $E > 0$ ergeben diese Relationen keinen Sinn, warum? Was geht dort schief?)

Mit $E_n = -Ry/n^2 = -e^2/(2a_0n^2)$ heißt das

$$\left\langle \frac{1}{|x|} \right\rangle_{nl} = \frac{1}{a_0n^2}. \quad (3.116)$$

Natürlich gilt wegen der “Paritätsauswahlregel”

$$\langle \vec{x} \rangle_{nl} = 0. \quad (3.117)$$

Beweis: $\langle \vec{x} \rangle = \langle \psi | \vec{x} | \psi \rangle = \langle P\psi | P\vec{x}P | P\psi \rangle = \langle \pm\psi | (-\vec{x}) | \pm\psi \rangle = -\langle \vec{x} \rangle$.

Bemerkung: Die gebundenen Zustände ψ_{nlm} bilden kein vollständiges System: es gibt noch die Streuzustände mit $E \geq 0$! Ansatz:

$$R(\rho) = e^{\pm ik\rho} \rho^{l+1} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta_\nu \rho^\nu, \quad \epsilon = k^2, \quad \beta_{\nu+1} = -\frac{2[\pm ik(\nu+l+1)+1]}{(\nu+1)(\nu+2l+2)} \beta_\nu. \quad (3.118)$$

(Wird reell sein und damit unabhängig vom Vorzeichen von $\pm ik$.)

3.5 Aufspaltung der Energieniveaus in Magnetfeldern: “Normaler Zeeman-Effekt”

Wir betrachten ein Elektron im radialsymmetrischen Zentralfeld in einem nicht zu starken homogenen Magnetfeld \vec{B} . Sei $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{x}$ ein zugehöriges Vektorpotential, d.h. $\vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$ ¹

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{x}) + \underbrace{e\Phi(\vec{x})}_{\rightarrow 0} \quad (3.119a)$$

$$= \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{x}) - \frac{e}{2mc} \left(\vec{A}\vec{P} + \vec{P}\vec{A} \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \underbrace{\vec{A}^2}_{\mathcal{O}(B^2)} \quad (3.119b)$$

$$= H_0 - \frac{e}{2mc} \left(\vec{A}\vec{P} + \vec{P}\vec{A} \right). \quad (3.119c)$$

¹Am einfachsten rechnet man dies explizit mit

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}, \vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{x} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ und } \vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Da nun $\vec{A}\vec{P} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{x})\vec{P} = \frac{1}{2}\vec{B}(\vec{x} \times \vec{P}) = \frac{1}{2}\vec{B}\vec{L}$ und ebenso $\vec{P}\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B}\vec{L}$, folgt

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}\vec{L}\vec{B} = H_0 - \vec{\mu}\vec{B}, \quad \vec{\mu} = \frac{e}{2mc}\vec{L}, \quad (3.120)$$

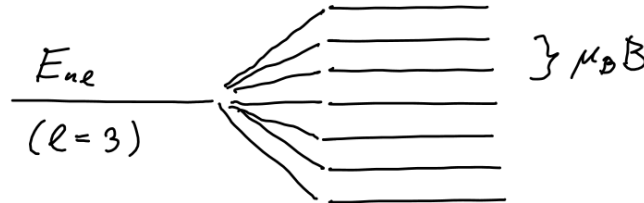
wobei $\vec{\mu}$ der Operator des magnetischen Bahnmomentes ist. Wenn die z -Achse parallel zu \vec{B} gelegt wird, gilt

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}BL_z, \quad (3.121)$$

und hat dieselben Eigenzustände $|nlm\rangle$ wie H_0 , da wir simultan H_0 , L^2 und L_z diagonalisiert hatten, nur die Eigenwerte sind jetzt "aufgespalten"

$$E_{nlm} = E_{nl} + m\mu_B B, \quad \mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc} \quad (\text{Bohrsches Magneton}). \quad (3.122)$$

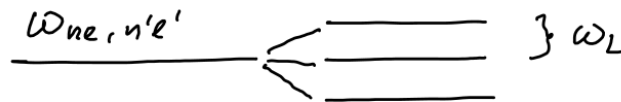
Achtung: das m im Nenner ist die Masse des Teilchens (Elektrons), das m im Zähler ist die "magnetische Drehimpuls-Quantenzahl".



Diese Aufspaltung sieht man anhand optischer Übergänge

$$\omega_{nlm, n'l'm'} = \frac{E_{nlm} - E_{n'l'm'}}{\hbar} = \underbrace{\frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{\hbar}}_{=: \omega_{nl, n'l'}} + \underbrace{\frac{\mu_B B}{\hbar}}_{=: \omega_L} (m - m'), \quad (\text{Larmor-Frequenz}) \quad (3.123)$$

Wegen der noch herzuleitenden Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ würde man im Magnetfeld drei Linien sehen.



Wegen des Spinnmomentes (Eigendrehimpuls) des Elektrons ist die Linienstruktur komplizierter: anomaler Zeeman-Effekt.

Zur Eichinvarianz der Quantenmechanik

Wir haben oben eine spezielle "Eichung" benutzt, d.h. für gegebene \vec{E} , \vec{B}

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{1}{c}\dot{\vec{A}}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (3.124)$$

geschrieben. Bekanntlich haben wir die Freiheit die Potentiale umzueichen, also

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\chi, \quad \Phi' = \Phi - \frac{1}{c}\dot{\chi}, \quad (3.125)$$

zu benutzen, ohne \vec{E} , \vec{B} zu ändern. Die Lösung der Schrödingergleichung wird jedoch geändert. Wir wollen zeigen, daß dies durch eine einfache unitäre Transformation geleistet wird.

Es seien

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 + V(\vec{x}) + e\Phi(\vec{x}), \quad (3.126a)$$

$$H' = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}' \right)^2 + V(\vec{x}) + e\Phi'(\vec{x}), \quad (3.126b)$$

und ψ bzw. ψ' erfüllen die Schrödingergleichungen zu H bzw. H' . Unter der Bedingung, daß die (Vektor-) Potentiale durch die Eichtransformation (3.125) auseinander hervorgehen, gilt

$$\psi' = e^{iex/\hbar c}\psi. \quad (3.127)$$

Wir beweisen dies mit folgenden Relationen

$$\left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}' \right) \psi' = \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}' \right) e^{iex/\hbar c}\psi = e^{iex/\hbar c} \left(\vec{P} + \frac{e}{c}\vec{\nabla}\chi - \frac{e}{c}\vec{A}' \right) \psi = e^{iex/\hbar c} \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \psi \quad (3.128a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{iex/\hbar c}\psi = e^{iex/\hbar c} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi - \frac{e}{c}\dot{\chi}\psi \right). \quad (3.128b)$$

Damit gilt

$$\left(H' - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi' = e^{iex/\hbar c} \left(H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi, \quad (3.129)$$

und folglich ist die H' -Schrödingergleichung für ψ' genau dann erfüllt, wenn die H -Schrödingergleichung für ψ erfüllt ist.

Die Abbildung $U : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, $\psi \mapsto \psi' := e^{iex/\hbar c}\psi$ ist linear, isometrisch und invertierbar, also unitär! U ist die Darstellung der Eichtransformation im Hilbertraum. U läßt übliche Meßgrößen invariant, da jedoch in die Stromdichte \vec{j} eine Phasenänderung von ψ ganz wesentlich eingeht, betrachten wir

$$\vec{j} = \frac{1}{2m} \left[\psi^* \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \psi + \psi \left(-\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \psi^* \right], \quad (3.130)$$

unter der obigen Eichtransformation für \vec{A} , Φ , ψ

$$\vec{j}' = \frac{1}{2m} \left[\underbrace{\psi'^* \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}' \right) \psi'}_{e^{iex/\hbar c} \left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \psi} + \psi' \left(-\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}' \right) \psi'^* \right] = \vec{j}, \quad (3.131)$$

also unabhängig von der Eichtransformation.

3.6 Reduktion des Zweikörper-Problems

Wir werden hier das allgemeine Zweikörper-Problem mit translationsinvarianter potentieller Energie bearbeiten. Sei

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2). \quad (3.132)$$

Wie in der klassischen Mechanik setzen wir

$$M = m_1 + m_2, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (3.133a)$$

$$\vec{X} = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{M}, \quad \vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2, \quad (3.133b)$$

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p} = \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{M}, \quad (3.133c)$$

$$(3.133d)$$

und wissen ($\vec{P}, \vec{p}, \vec{p}_1, \vec{p}_2$ kommutieren) aus der klassischen Mechanik (oder rechnen erneut)

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}). \quad (3.134)$$

Da nun

$$[P_\alpha, X_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}, \quad [p_\alpha, x_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.135)$$

und alle anderen Kommutatoren sind null. Wir wissen, daß $\frac{\vec{P}^2}{2M}$ und $\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})$ simultan diagonalisierbar sind. Mehr noch, die Eigenfunktionen separieren

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = \Phi(\vec{X})\psi(\vec{x}), \quad (3.136a)$$

$$\text{mit } \frac{\vec{P}^2}{2M} \Phi(\vec{X}) = E_{\text{transl.}} \Phi(\vec{X}), \quad \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}) = E_{\text{rel.}} \psi(\vec{x}) \quad (3.136b)$$

$$\text{also } H\Psi = (E_{\text{transl.}} + E_{\text{rel.}})\Psi. \quad (3.136c)$$

Die Translationsbewegung ist eine freie Bewegung, die Relativbewegung beschreibt ein Teilchen der reduzierten, "effektiven" Masse m im Potential V . Unsere obige Behandlung des H -Atoms nimmt daher das endliche Verhältnis aus m_p/m_e korrekt mit, wenn $m = m_p m_e / (m_p + m_e) \approx \left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) m_e$ gesetzt wird.

4 Streutheorie

4.1 Streuquerschnitt und andere Grundbegriffe

Wir betrachten zunächst rotationsinvariante Potentiale und Streuzustände, die wie wir schon gesehen haben eindeutig durch Angabe von (E, l, m) charakterisiert sind:

$$\psi_{E,l,m}(r, \theta, \varphi) = f_{E,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.1)$$

wobei $f_{E,l}$ die Radialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2}(rf) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) f = Ef, \quad (4.2)$$

erfüllt. Die verbleibende Differentialgleichung ist unabhängig von m und betrifft nur die r -Abhängigkeit der Funktion, also den Radialanteil $f(r)$. Es gilt übrigens

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rf = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} f. \quad (4.3)$$

$V = 0$

Wir behandeln zunächst den Fall $V = 0$. Wir definieren k (> 0) durch $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, so daß wir schreiben können

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - l(l+1) \right) f = -k^2 f. \quad (4.4)$$

Der Operator auf der linken Seite hat die eigentümliche Eigenschaft, homogen zu sein. Dies soll heißen: unter einer Variablensubstitution $\rho = kr$ bleibt der Operator formgleich, wird aber mit einem konstanten Faktor multipliziert, nämlich mit k^2

$$\frac{k^2}{\rho^2} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} - l(l+1) \right) f = -k^2 f. \quad (4.5)$$

Wir teilen nun durch k^2 und bringen alles auf eine Seite

$$\left(\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} + 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) f = 0. \quad (4.6)$$

Dies ist die DGL der *sphärischen Zylinderfunktionen*. Es gibt zwei unabhängige Lösungen, die *sphärische Bessel-* und die *sphärische Neumann-Funktion*

$$j_l(\rho) \quad \text{und} \quad n_l(\rho), \quad (4.7)$$

wobei die Lösung j_l (n_l) bei $\rho = 0$ regulär (singulär) ist und folgende Asymptotik hat

$$j_l(\rho) \simeq \begin{cases} \rho^{-1} \sin\left(\rho - \frac{\pi}{2}l\right), & \rho \rightarrow \infty, \\ \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, & \rho \rightarrow 0. \end{cases}, \quad n_l(\rho) \simeq \begin{cases} -\rho^{-1} \cos\left(\rho - \frac{\pi}{2}l\right), & \rho \rightarrow \infty, \\ -(2l-1)!! \rho^{-l-1}, & \rho \rightarrow 0. \end{cases} \quad (4.8)$$

Hier bezeichnet z.B. $(2l+1)!!$ das Produkt $(2l+1) \cdot (2l-1) \dots 3 \cdot 1$. Dies ist eine in der Physik verbreitete Notation. In der Mathematik steht für $(2l+1)!!$ der Ausdruck $\frac{2^{l+1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma(l+3/2)$, der auch für negative l Sinn ergibt.

Die Funktionen $j_l(\rho)$ sind "elementare Funktionen", der Form

$$j_l(\rho) = g_l(\rho) \sin \rho + (-1)^{l+1} g_{-l-1}(\rho) \cos \rho, \quad (4.9)$$

deren Bestandteile sich aus Rekursionsformel und Anfangsbedingungen

$$g_{l+1}(\rho) + g_{l-1}(\rho) = \frac{2l+1}{\rho} g_l(\rho) \quad (4.10a)$$

$$g_0(\rho) = \frac{1}{\rho}, \quad g_{-1}(\rho) = 0, \quad (4.10b)$$

für alle $l \in \mathbb{Z}$ ergeben. Was ist die Bedeutung der $j_l(\rho)$ mit negativen Indizes? Wir bemerken, daß $j_l(\rho)$ und $j_{-l-1}(\rho)$ dieselbe DGL erfüllen, aber linear unabhängig sind. Dies liefert (bis auf das Vorzeichen)

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1} j_{-l-1}(\rho). \quad (4.11)$$

Wir brauchen in vielen Fällen von Streuproblemen der Quantenmechanik nur die $j_l(\rho)$ mit nicht-negativen Indizes.

Wir erhalten die Bessel DGL, indem wir ersetzen

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} \cdot Z_{l+\frac{1}{2}}(\rho). \quad (4.12)$$

Für die Funktion $Z_\nu(\rho)$ (hier mit $\nu = l + 1/2$) erhalten wir

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + 1 - \frac{\nu^2}{\rho^2} \right) Z_\nu(\rho) = 0, \quad (\text{Bessel DGL}) \quad (4.13)$$

mit Lösungen *Bessel-* und *Neumann-Funktion*

$$J_\nu(\rho) \quad \text{und} \quad N_\nu(\rho). \quad (4.14)$$

Der Zusammenhang mit den ‘‘sphärischen Funktionen’’ lautet

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} \cdot J_{l+\frac{1}{2}}(\rho), \quad \text{und} \quad n_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} \cdot N_{l+\frac{1}{2}}(\rho). \quad (4.15)$$

Die Lösungen n_l werden wir für die Behandlung von $V = 0$ nicht brauchen. Die Lösung des Problems, Streuzustand mit Energie $E > 0$ und regulärer Asymptotik bei $r = 0$ ist

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \varphi) = j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (V = 0) \quad (4.16)$$

Wir kennen schon seit längerem ein anderes Funktionensystem bestehend aus stationären Zuständen mit Impuls-Quantenzahl \vec{k} : $\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\vec{x}}$. Das eine System muß sich durch das andere ausdrücken lassen, z.B.

$$e^{i\vec{k}\vec{x}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{klm} j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.17)$$

Wenn die z -Achse parallel zu \vec{k} liegt, gilt $e^{i\vec{k}\vec{x}} = e^{ikr \cos \theta}$ und ist unabhängig von φ , so daß nur $m = 0$ beiträgt. Nach Bestimmung von a_{kl0} gilt

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (4.18)$$

Allgemeiner Fall $V \neq 0$, aber radialsymmetrisch und hinreichend schnell abfallend

Die Radialwellenfunktion zeigt das asymptotische Verhalten (3.82)

$$f_{El}(r) \simeq \frac{1}{r} \sin(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l), \quad (r \rightarrow \infty) \quad (4.19)$$

mit einer gewissen Phasenverschiebung δ_l (die ‘‘Bezugsphase’’ ist so gewählt, daß $\delta_l = 0$ für $V = 0$). Diese Zustände lassen sich nicht leicht prapariieren. Einfacher zu prapariieren sind Streuzustände, die entstehen, wenn ein Teilchen mit Impuls $\hbar\vec{k}$ auf das Streuzentrum (nicht notwendig radialsymmetrisch, aber bei $r = 0$) geschossen wird. Das Streuzentrum erzeugt eine Kugelwelle. Die sogenannten stationären Streuzustände $\psi_{\vec{k}}$ sind Lösungen der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{x}) \right] \psi_{\vec{k}} = E\psi_{\vec{k}}, \quad (4.20)$$

mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ und dem asymptotischen Verhalten

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \simeq e^{i\vec{k}\vec{x}} + f(\Omega)\frac{e^{ikr}}{r}, \quad (r = |\vec{x}| \rightarrow \infty) \quad (4.21)$$

wobei $f(\Omega)$ die raumwinkelabhangige Streumplitude ist. Auch hier muß sich $\psi_{\vec{k}}$ in Partialwellen entwickeln lassen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l f_{El}(r) P_l(\cos \theta). \quad (4.22)$$

Wegen des asymptotischen Verhaltens von $f_{El}(r)$ gilt

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \simeq \sum_{l=0}^{\infty} a_l \frac{\sin(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l)}{r} P_l(\cos \theta), \quad (4.23a)$$

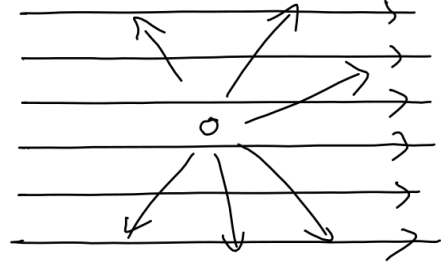
$$= \sum_{l=0}^{\infty} \left[a_l \frac{e^{-i(\frac{\pi}{2}l - \delta_l)}}{2i} e^{ikr} - a_l \frac{e^{i(\frac{\pi}{2}l - \delta_l)}}{2i} e^{-ikr} \right] \frac{P_l(\cos \theta)}{r}. \quad (4.23b)$$

Achtung: a_l und δ_l sind nicht unabhängig. Dies werden wir gleich explizit sehen. Da $f(\Omega)$ in (4.21) nur von θ abhängig ist (z -Achse bzw. Polarachse ist parallel zu \vec{k}), können wir ansetzen

$$f(\Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta), \quad (4.24)$$

und dies mit (4.18) in (4.21) eingesetzt erhalten wir

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \simeq e^{i\vec{k}\vec{x}} + f(\Omega)\frac{e^{ikr}}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(i^l (2l+1) j_l(kr) + f_l \frac{e^{ikr}}{r} \right) P_l(\cos \theta). \quad (4.25)$$



Nun setzen wir die Asymptotik (4.8) $j_l(kr) \simeq \rho^{-1} \sin(\rho - \frac{\pi}{2}l) = \frac{(-i)^l}{2i\rho} (e^{i\rho} - (-1)^l e^{-i\rho})$, für große Argumente ein

$$\psi_k(\vec{x}) \simeq \sum_{l=0}^{\infty} \left[\left(\frac{2l+1}{2ik} + f_l \right) e^{ikr} + (-1)^{l+1} \frac{2l+1}{2ik} e^{-ikr} \right] \frac{P_l(\cos\theta)}{r}. \quad (4.26)$$

Durch Vergleich von (4.23b) und (4.26) erhalten wir zwei Relationen

$$a_l = i^l \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \quad \text{und} \quad f_l = \frac{2l+1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1) = \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \sin\delta_l. \quad (4.27)$$

Die Streuamplitude läßt sich nun durch die Streuphasen ausdrücken

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin\delta_l P_l(\cos\theta). \quad (4.28)$$

Experimentell wird beobachtet/kontrolliert:

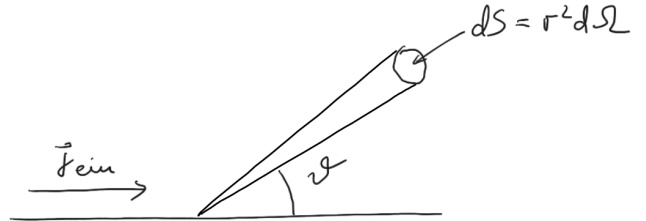
- (a) die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit eintreffenden Teilchen, d.h. die Stromdichte \vec{j}_{ein} der einfallenden ebenen Welle
- (b) die Zahl der pro Zeit- und Raumwinkeleinheit auslaufenden Teilchen dN ist gegeben durch die Stromdichte \vec{j}_{aus} der auslaufenden "Kugelwelle"

$$dN = \vec{j}_{aus} \cdot \underbrace{d\vec{S}}_{r^2 d\vec{\Omega}} = j_{aus} r^2 d\Omega. \quad (4.29)$$

Das Verhältnis der Raten (b) zu (a) hat die Einheit Fläche und wird als differentieller Streuquerschnitt $d\sigma$ bezeichnet

$$d\sigma := \frac{dN}{j_{ein}} = \frac{j_{aus}}{j_{ein}} r^2 d\Omega, \quad (4.30)$$

was für große Abstände eine Funktion nur von $\Omega = (\theta, \varphi)$ ist. Wegen



$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - c.c.), \quad (4.31a)$$

$$\vec{\nabla} \psi = i \left[\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{x}} + k \vec{e}_r f(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^2}\right) \right], \quad (4.31b)$$

und dem Wegmitteln von oszillierenden Termen im Raumwinkel $d\Omega$ bleibt allein übrig $\vec{j} = \vec{j}_{ein} + \vec{j}_{aus}$ mit

$$\vec{j}_{ein} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}, \quad \vec{j}_{aus} = \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(\Omega)|^2}{r^2} \cdot \vec{e}_r, \quad (4.32)$$

und damit folgt für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2. \quad (4.33)$$

Wir berechnen den totalen Streuquerschnitt

$$\sigma_{tot} := \int_{Sphäre} d\sigma = \int_{Sphäre} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_{Sphäre} |f(\Omega)|^2 d\Omega. \quad (4.34)$$

Wegen

$$|f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta), \quad (4.35)$$

und der Orthogonalität der Legendre-Polynome

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad \Rightarrow \quad \int d\Omega P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'}, \quad (4.36)$$

folgt

$$\sigma_{tot} = \int_{Sphäre} |f(\Omega)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (4.37)$$

Jede Partialwelle hat einen Beitrag σ_l . Der maximale Beitrag einer jeden Partialwelle ist offenbar

$$\sigma_l^{max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1), \quad (4.38)$$

wenn $\delta_l = \frac{\pi}{2} \pmod{\pi}$ gilt, siehe später "Resonanz". Eine wichtige Identität, die $\int |f|^2 d\Omega$ und $\text{Im} f$ verknüpft, ist das sog. optische Theorem. Wegen $P_l(1) = 1$ gilt

$$\text{Im} f(\theta = 0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad \text{und folglich} \quad \sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(\theta = 0). \quad (4.39)$$

4.2 Allgemeine Überlegungen zu Streuphasen

Wir haben mit den Ergebnissen des letzten Paragraphen den Streuquerschnitt auf die Streuphasen zurückgeführt, die über das asymptotische Verhalten der Partialwellen definiert sind. Wir werden sehen, daß die Werte der Streuphasen sich aus dem Geschehen bei kurzen Abständen vom Streuzentrum ergeben. Wir schreiben (4.2) für $R(r) = r f(r)$, $U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$ um in

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0. \quad (4.40)$$

Gleichzeitig wollen wir ein weiteres System wie (4.40) betrachten, aber mit Potential \bar{V} und $\bar{U}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \bar{V}(r)$, gleiches E bzw. k und l , mit Lösung $\bar{R}_l(r)$. Es gibt die interessante Relation ("Verallgemeinerung Wronski")

$$\frac{d}{dr} [\bar{R}_l R_l' - \bar{R}_l' R_l] = [\bar{R}_l R_l'' - \bar{R}_l'' R_l] = (U - \bar{U}) \bar{R}_l R_l. \quad (4.41)$$

Nun gilt nach Integration

$$[\bar{R}_l R_l' - \bar{R}_l' R_l] \Big|_0^\infty = \int_0^\infty dr (U - \bar{U}) \bar{R}_l R_l. \quad (4.42)$$

Wegen $R_l(0) = \bar{R}_l(0) = 0$ und für $r \rightarrow \infty$ (wobei wir die Normierung der Radialwellenfunktionen so vorgenommen haben, daß die Asymptotik wie in (4.19) gilt, also ohne weiteren Zahlenfaktor!)

$$\bar{R}_l(r) R_l'(r) - \bar{R}_l'(r) R_l(r) \simeq k \left[\sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l + \bar{\delta}_l \right) \cos \left(kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l \right) - (\delta_l \leftrightarrow \bar{\delta}_l) \right] = k \sin(\bar{\delta}_l - \delta_l), \quad (4.43)$$

folgt aus (4.42)

$$\sin(\delta_l - \bar{\delta}_l) = -\frac{1}{k} \int_0^\infty dr (U - \bar{U}) \bar{R}_l R_l. \quad (4.44)$$

Aus dieser Gleichung können wir verschiedene Schlüsse ziehen.

Exakte Relationen

- (i) Für $\bar{U} = 0$ mit $\bar{\delta}_l = 0$ und $\bar{R}_l(r) = kr j_l(kr)$ (erfüllt die “Normierung” (4.19)) folgt

$$\sin \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r V(r) j_l(kr) R_l(r). \quad (4.45)$$

Dies liefert δ_l , sofern man R_l kennt.

- (ii) Sei \bar{V} nahe bei V , d.h. $\Delta V = V - \bar{V}$ klein, dann erhalten wir aus (4.44)

$$\Delta \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2 k} \int_0^\infty dr \Delta V(r) R_l^2(r) + \mathcal{O}((\Delta V)^2), \quad (4.46)$$

woraus wir unter anderem erkennen, daß ein Zuwachs eines Potentials zu einer Abnahme der Streuphase korrespondiert (und umgekehrt).

Näherungsverfahren

- (i) Bornsche Näherung Falls das Potential V schwach gegen $E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ ist, ist in nullter Ordnung in V die Radialwellenfunktion $R_l = kr j_l(kr)$ und die Streuphase in erster Ordnung in V

$$\delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} k \int_0^\infty dr r^2 V(r) j_l^2(kr). \quad (4.47)$$

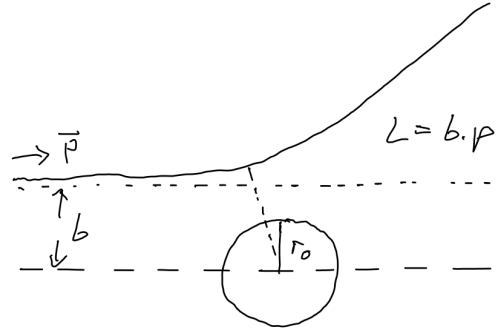
Bemerkung: Für das Coulombpotential divergiert dieses Integral.

- (ii) Endliche Reichweite von V bzw. genügend schneller Abfall. Sei V nur bis $r \leq r_0$ bedeutsam, dann erwarten wir für ein Teilchen mit Drehimpuls L und Impuls P (bei großem Abstand), daß das Teilchen das Potential “nicht sieht”, wenn der Stoßparameter $b := L/p$ größer als die Potentialreichweite ist

$$b > r_0, \quad (4.48)$$

da der minimale Abstand des Teilchens vom Zentrum eher noch größer ist. Diese Bedingung führt auf $\hbar\sqrt{l(l+1)} > \hbar k r_0$ bzw.

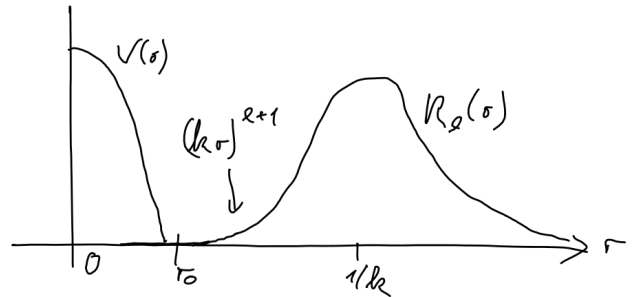
$$k < \frac{\sqrt{l(l+1)}}{r_0}. \quad (4.49)$$



Wenn also $k < 1/r_0$, dann gibt es keine Streuung für $l > 0$, d.h. es gibt nur $l = 0$ bzw. s -Wellen-Streuung.

Beispiel Kernkräfte: $r_0 \simeq 10^{-15}m$, d.h. im Energiebereich $E < \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \simeq 100MeV$ gibt es nur s -Wellen-Streuung.

Wir haben oben ein klassisches Bild bemüht. Quantenmechanisch argumentieren wir wie folgt. Für $E \rightarrow 0$ gilt $k \rightarrow 0$, so daß die Nahabstandsasymptotik $R_l(r) \sim (kr)^{l+1}$ die Radialwellenfunktion auf Abstände bis zur Größenordnung $\mathcal{O}(1/k)$ auf null drückt und (zusammen mit $j_l(kr)$) in (4.45) einen verschwindenden Beitrag liefert.



$$\sin \delta_l \sim k^{2l+1}. \quad (4.50)$$

Für $l = 0$ haben wir

$$j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr} \rightarrow 1 \quad \text{für } kr \rightarrow 0, \quad (4.51)$$

so daß

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\delta_l}{k} = \begin{cases} 0, & l > 0, \\ -a, & l = 0, \end{cases} \quad (4.52)$$

mit der sog. Streulänge a

$$a = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr r V(r) \lim_{k \rightarrow 0} \frac{R_0(r)}{k}. \quad (4.53)$$

Nach (4.28) mit einzigem Beitrag durch $l = 0$: $f(\theta) = \frac{1}{k} \delta_0 = -a$ und nach (4.37)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma_{tot} = 4\pi a^2. \quad (4.54)$$

4.3 Streuung an Potentialen endlicher Reichweite (Potentialtöpfe)

Für Potentiale endlicher Reichweite ($V(r) = 0$ für $r > r_0$) können wir die stationären Radialwellen leicht angeben

$$f_{El}^>(r) = A j_l(kr) + B n_l(kr). \quad (4.55)$$

Setzen wir das erwartete asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$ mit der Asymptotik von (4.55) gleich

$$\frac{1}{r} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l \right) = \frac{A}{r} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2}l \right) - \frac{B}{r} \cos \left(kr - \frac{\pi}{2}l \right), \quad (4.56)$$

so folgt $A = \cos \delta_l$, $B = -\sin \delta_l$. Hierbei haben wir (4.8) benutzt. Wir interessieren uns im weiteren nicht für die Norm.

Innerhalb $r < r_0$ wird die Radialwellengleichung plus Randbedingung bei $r \rightarrow 0$ durch eine Funktion $f_{El}^<(r)$, oder kurz $f_{El}(r)$, gelöst. Dies impliziert Stetigkeit der logarithmischen Ableitung

$$\frac{f'_{El}}{f_{El}} = \frac{d}{dr} \log f_{El} \Big|_{r=r_0} = \frac{d}{dr} \log [j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l] \Big|_{r=r_0}, \quad (4.57)$$

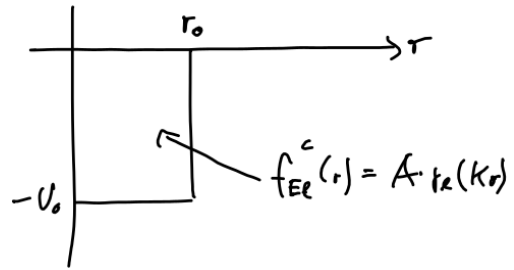
oder

$$\tan \delta_l = \frac{f'j - j'f}{f'n - n'f} \Big|_{r=r_0}, \quad \text{mit } j' = \frac{d}{dr} j_l(kr), \quad n' = \frac{d}{dr} n_l(kr). \quad (4.58)$$

Potentialtöpfe

Für s-Wellen entspricht für $r < r_0$ die Bewegung mit Energie E im Potentialtopf der Tiefe V_0 derjenigen ohne Potential mit Energie $E + V_0$, folglich

$$f_{E0} = \frac{1}{r} \begin{cases} A \sin Kr, & r < r_0, \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = E + V_0, \\ \sin(kr + \delta_0), & r > r_0, \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E, \end{cases} \quad (4.59)$$



Anschlußbedingung

$$K \cot Kr_0 = k \cot(kr_0 + \delta_0) \quad (4.60)$$

oder

$$\tan(kr_0 + \delta_0) = \frac{k}{K} \tan Kr_0 \quad \text{bzw.} \quad \delta_0 = -kr_0 + \arctan \left(\frac{k}{K} \tan Kr_0 \right). \quad (4.61)$$

Tiefer Topf: Hier gilt $k/K \ll 1$. Falls nicht gerade Kr_0 sehr nahe bei $\frac{\pi}{2} \pmod{\pi}$ liegt, gilt $\delta_0 = -kr_0 + \frac{k}{K} \tan Kr_0 = -kr_0 \left(1 - \frac{\tan Kr_0}{Kr_0} \right)$. Daher ist

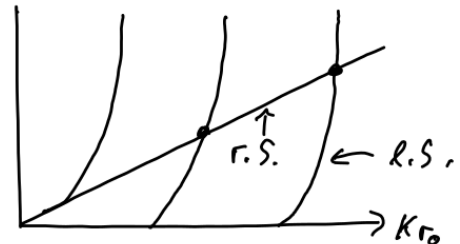
$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 = 4\pi r_0^2 \left(1 - \frac{\tan Kr_0}{Kr_0} \right)^2, \quad (4.62)$$

wobei das letzte Gleichheitszeichen für kleine Energien gilt.

Für bestimmte Energien

$$\tan Kr_0 = Kr_0, \quad (4.63)$$

verschwindet der Streuquerschnitt. Diese Erscheinung ist in der Atom- und Kernphysik als Ramsauer-Effekt bekannt.



Auch in den Kanälen mit $l \geq 1$ tritt bei kleinen Energien ($kr_0 \ll 1$) das interessante Phänomen der Resonanz auf. Für einen tiefen Topf ($Kr_0 \gg 1$) kann für $f^<$ die Asymptotik der sphärischen Besselfunktionen für großes Argument und für $f^>$ die Asymptotik für kleines Argument benutzt werden. Aus der Stetigkeit und Differenzierbarkeit von $rf(r)$ bei $r = r_0$ folgt

$$\frac{d}{dr} \left(\log \left[\underbrace{Kr j_l(Kr)}_{\sin \left(Kr - \frac{\pi}{2} l \right)} \right] \right) = \frac{d}{dr} \left(\log \left[\underbrace{kr j_l(kr)}_{\frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!}} \cos \delta_l - \underbrace{kr n_l(kr)}_{(2l-1)!!(kr)^{-l}} \sin \delta_l \right] \right) \quad \text{bei } r = r_0 \quad (4.64a)$$

$$\Rightarrow \cot \left(Kr_0 - \frac{\pi}{2} l \right) = \frac{(l+1)(kr_0)^{2l+1} - l(2l-1)!!(2l+1)!! \tan \delta_l}{(kr_0)^{2l+1} + (2l-1)!!(2l+1)!! \tan \delta_l}. \quad (4.64b)$$

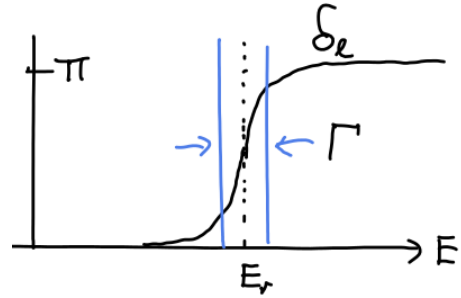
Umgeformt nach δ_l

$$\tan \delta_l = \frac{(kr_0)^{2l+1}}{(2l-1)!!(2l+1)!!} \frac{l+1 - Kr_0 \cot \left(Kr_0 - \frac{\pi}{2} l \right)}{l + Kr_0 \cot \left(Kr_0 - \frac{\pi}{2} l \right)}. \quad (4.65)$$

Man sieht, daß δ_l immer $\ll 1$, außer der Nenner verschwindet. Die Energie E , bei der dies geschieht sei mit E_r (r : Resonanz) bezeichnet. Dann läßt sich der Nenner in (4.65) als Funktion von E entwickeln mit niedrigstem Term $E - E_r$

$$\tan \delta_l \simeq \frac{\Gamma/2}{E - E_r}, \quad (4.66)$$

mit einer gewissen Breite $\Gamma = \mathcal{O}((kr_0)^{2l+1})$.



Streuung an harter Kugel

$$V = \begin{cases} \infty, & r < r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \quad (4.67)$$

Hier gilt $f^<(r) \equiv 0$ und die Anschlußbedingung für $f^>(r) = \text{const} \cdot [j_l(kr) \cos \delta_l - n_l(kr) \sin \delta_l]$ lautet $f^>(r_0) = 0$ also

$$\tan \delta_l = \frac{j_l(kr_0)}{n_l(kr_0)}, \quad (4.68)$$

mit (4.37)

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{\sin^2 \delta_l}{\tan^2 / (1 + \tan^2)} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{j_l^2(kr_0)}{j_l^2(kr_0) + n_l^2(kr_0)}. \quad (4.69)$$

Niedrige Energien E $kr_0 \ll 1$: Für $l \geq 1$ finden wir $\sigma_l \rightarrow 0$. Für $l = 0$ gilt $j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$ und $n_0(x) = -\frac{\cos x}{x}$, so daß

$$\sigma_0 = 4\pi r_0^2 \left(\frac{\sin kr_0}{kr_0} \right)^2 \xrightarrow{k \rightarrow 0} 4\pi r_0^2. \quad (4.70)$$

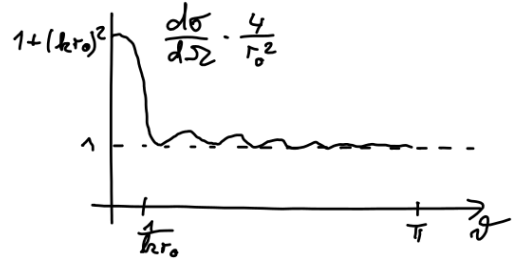
Die Streulänge für die feste Kugel mit Radius r_0 ist also $a = r_0$ und der Streuquerschnitt bei kleinen Energien ist $4 \times$ der klassische Streuquerschnitt πr_0^2 !

Hohe Energien $E \quad kr_0 \gg 1$

Wegen des Nenners k^2 in (4.37) tragen nun individuelle, insbesondere kleine l nicht wesentlich bei. Die Auswertung der gesamten Summe mittels der Debyeschen Asymptotik der Zylinderfunktionen mit großen Indizes erhält man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \frac{r_0^2}{4} \left[1 + \cot^2 \frac{\theta}{2} \cdot J_1^2(kr_0 \sin \theta) \right] \quad (4.71a)$$

$$J_1(x) \simeq \begin{cases} x/2, & x \rightarrow 0, \\ \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin(x - \pi/4), & x \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (4.71b)$$



Es gilt

$$\sigma_{tot} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} 2\pi r_0^2, \quad (4.72)$$

also $2 \times$ der klassische Streuquerschnitt πr_0^2 !

4.4 Allgemeine Formulierung der Streutheorie

Wir betrachten nun Streuprobleme mit nicht notwendigerweise radialsymmetrischen Potentialen $V(\vec{x})$. Die Schrödingergleichung für Streuzustände mit Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ lautet

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2) \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = V(\vec{x}) \psi_{\vec{k}}(\vec{x}). \quad (4.73)$$

Für $V = 0$ sind die Lösungen einfach ebene Wellen

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{(2\pi)^{3/2}}, \quad \text{d.h.} \quad \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta + k^2) \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) = 0. \quad (4.74)$$

Wir suchen für $V(\vec{x}) \neq 0$ (aber $V(\vec{x}) \rightarrow 0$ für $\vec{x} \rightarrow \infty$) Lösungen, die sich asymptotisch wie $\phi_{\vec{k}}(\vec{x})$ verhalten. Die Asymptotik ist nahezu ausreichend, um die Lösung eindeutig zu fixieren.

Wir fassen die obige Gleichung als partielle DGL bzw. inhomogene Wellengleichung für ψ auf mit Quellterm $V\psi$. Wie in der Elektrodynamik ausgiebig exerziert können wir eine "Lösung" vom Integraltyp angeben

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) + \int d^3y G_{\vec{k}}(\vec{x}, \vec{y}) V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}), \quad (4.75)$$

sofern die Greensche Funktion $G_{\vec{k}}(\vec{x}, \vec{y})$ die DGL erfüllt

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_x + k^2) G_{\vec{k}}(\vec{x}, \vec{y}) = \delta^3(\vec{x} - \vec{y}). \quad (4.76)$$

Der obige Integralansatz liefert folgendes

- Summand 1: wird zu 0 unter der Wirkung von $(\Delta + k^2)$, zeigt die gewünschte Asymptotik,
- Summand 2: liefert unter Anwendung von $\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta + k^2)$

$$\int d^3y \delta^3(\vec{x} - \vec{y}) V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}) = V(\vec{x}) \psi_{\vec{k}}(\vec{x}), \quad (4.77)$$

und hat verschwindende Asymptotik, wenn $G_{\vec{k}}(\vec{x}, \vec{y}) \rightarrow 0$ für $|\vec{x} - \vec{y}| \rightarrow \infty$.

Wir kennen die Greensche Funktion aus der Elektrodynamik. Tatsächlich hatten wir zwei Lösungen kennengelernt

$$G_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{x}, \vec{y}) = G_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{x} - \vec{y}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{\pm ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \quad (4.78)$$

die einer aus- (+) bzw. einer ein- (-) laufenden Kugelwelle entsprechen.

Da unser Streuzustand einer ebenen Welle überlagert mit auslaufenden Kugelwellen entsprechen sollte, sind wir an folgender Integralgleichung interessiert

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{x}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3y \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x} - \vec{y}|} V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}). \quad (4.79)$$

Diese Integralgleichung ist äquivalent zur

(a) Schrödingergleichung (DGL),

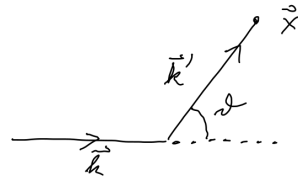
(b) Asymptotik bestehend aus

führendem Term (ebene Welle), nächstführendem Term der Ordnung $\mathcal{O}(1/|\vec{x}|)$.

Wir wollen uns nun explizit davon überzeugen, daß die durch obige Integralgleichung beschriebene Funktion von der Form (4.21) ist und auch die Streuamplitude bestimmen. Für $|\vec{x}| \gg |\vec{y}|$ gilt

$$|\vec{x} - \vec{y}| = |\vec{x}| \sqrt{1 - 2\frac{\vec{x}\vec{y}}{x^2} + \frac{y^2}{x^2}} = |\vec{x}| - \frac{\vec{x}\vec{y}}{|\vec{x}|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\vec{x}|}\right), \quad (4.80)$$

und mit der Abkürzung $\vec{k}' := k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}$ folgt



$$\int d^3y \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x} - \vec{y}|} V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}) = \left[\int d^3y e^{-i\vec{k}'\vec{y}} V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}) \right] \frac{e^{ikx}}{|\vec{x}|} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{|\vec{x}|^2}\right), \quad (4.81)$$

oder

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[e^{i\vec{k}\vec{x}} + f(\vec{k}', \vec{k}) \frac{e^{ik|\vec{x}|}}{|\vec{x}|} \right], \quad (4.82)$$

mit

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int d^3 y \underbrace{\frac{e^{-i\vec{k}'\vec{y}}}{(2\pi)^{3/2}}}_{\phi_{\vec{k}'}^*(\vec{y})} V(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \phi_{\vec{k}'} | V | \psi_{\vec{k}} \rangle. \quad (4.83)$$

Die obige Integralgleichung

$$\psi = \phi + GV\psi, \quad (4.84)$$

eignet sich für eine iterative Lösung

$$\psi = \phi + GV\phi + GVG\psi + \dots + (GV)^n\psi = \sum_{j=0}^{\infty} (GV)^j \phi. \quad (4.85)$$

Für hohe Energie gilt $GV \ll 1$ (formaler Beweis?) und obige Reihe kann nach wenigen Gliedern abgebrochen werden. In sogenannter Bornscher Näherung nimmt man nur die Terme bis einschließlich erster Ordnung mit bzw. in (4.83) ersetzt man ψ durch ϕ und

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \phi_{\vec{k}'} | V | \phi_{\vec{k}} \rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \tilde{V}(\vec{q}), \quad (4.86)$$

wobei $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ und

$$\tilde{V}(\vec{q}) = \int d^3 y V(\vec{y}) e^{-i\vec{q}\vec{y}}, \quad (4.87)$$

die Fouriertransformierte von $V(\vec{x})$ ist. Da $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ ist der Betrag des Impulsübertrags \vec{q} gleich

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4.88)$$

wobei θ der Winkel zwischen \vec{k}' und \vec{k} ist. Nach (4.33) ist der differentielle Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} |\tilde{V}(\vec{q})|^2, \quad (4.89)$$

wobei in der letzten Gleichung die (erste) Bornsche Näherung benutzt wurde.

Beispiel Wir behandeln die elastische Streuung eines Elektrons an einem Atom, d.h. die Potentialstreuung an Kern und Elektronenhülle (Elektron gestreut am Potential hervorgerufen durch Kernladung $Z|e|$ und Elektronenhülle mit Ladungsdichte $en(\vec{x})$). Hierbei soll keine Anregung der Elektronenhülle erfolgen (dazu mehr später).

Wir können die obige Formel für $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ direkt anwenden, wenn wir $\tilde{V}(\vec{q})$ aus der Ladungsdichte $-Ze\delta^3(\vec{x}) + en(\vec{x})$ berechnet haben. Die Poissongleichung $\Delta\Phi = -4\pi\rho$ führt mit $V = \Phi e$ auf

$$\Delta V(\vec{x}) = -4\pi [-Ze\delta^3(\vec{x}) + en(\vec{x})] \cdot e, \quad (4.90)$$

und lautet nach Fourier-Transformation

$$-q^2 \tilde{V}(\vec{q}) = 4\pi e^2 [Z - F(\vec{q})], \quad (4.91)$$

mit

$$F(\vec{q}) = \int d^3x n(\vec{x}) e^{-i\vec{q}\vec{x}}, \quad \text{atomarer Formfaktor} \quad (4.92)$$

und läßt sich nach $\tilde{V}(\vec{q})$ auflösen. Folglich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \underbrace{\frac{4m^2 e^4}{\hbar^4}}_{=\frac{4}{a_0^2}} \left[\frac{Z - F(\vec{q})}{q^2} \right]^2, \quad (a_0 : \text{Bohrscher Radius}). \quad (4.93)$$

Für einen reinen Kern (vollständig ionisiert) gilt $n(\vec{x}) = 0$ und $F(\vec{q}) \equiv 0$, so daß wir die Rutherford-Formel gefunden haben. Diese gilt für Coulombstreuung unverändert in der Quantenmechanik wie in der klassischen Mechanik, was als Zufall zu werten ist, und ergibt sich schon in Bornscher Näherung exakt.

Für ein neutrales Atom gilt $F(\vec{q}) = Z + \mathcal{O}(a_0^2 q^2)$, d.h. für $\vec{q} \rightarrow 0$. Für ein H -Atom im Grundzustand ist

$$n(\vec{x}) = |\psi_{100}(r, \theta, \varphi)|^2 = \underbrace{|f_{100}(r)|^2}_{\frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0}} \underbrace{|Y_{00}(\theta, \varphi)|^2}_{\frac{1}{4\pi}} = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}, \quad (4.94)$$

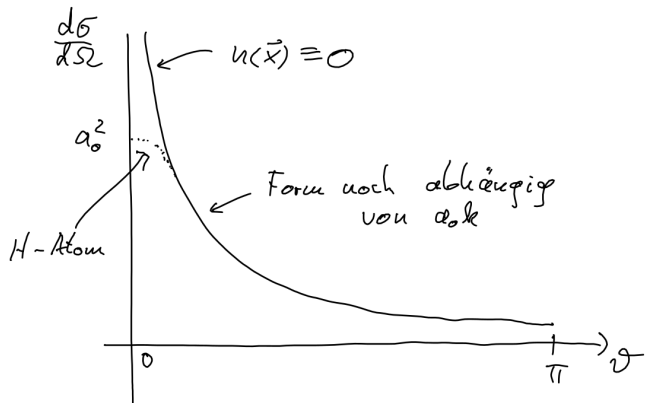
und Fouriertransformation liefert (selbst bzw. in Übungen)

$$F(\vec{q}) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_0 q}{2}\right)^2\right]^2}, \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a_0^2}{4} \left(\frac{2 + \left(\frac{a_0 q}{2}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{a_0 q}{2}\right)^2\right]^2} \right)^2, \quad (4.95)$$

Bemerkung: Falls die endliche Masse des Streuzentrums berücksichtigt werden soll, geht man ins Schwerpunktsystem. Wie im klassischen Fall rechnet man den Streuwinkel um

$$\tan \theta_{Labor} = \frac{\sin \theta_s}{\cos \theta_s + m_1/m_2}, \quad (4.96)$$

mit Massen 1: Projektil und 2: "Target".



Allgemeiner, auch inelastischer Streuprozess

Im allgemeinen ändern sich Targets bei Beschuß

$$A + B \rightarrow A^* + B^* \quad (\text{Anregung}), \quad (4.97a)$$

$$A + B \rightarrow A^+ + B + e^- \quad (\text{Ionisierung von A}), \quad (4.97b)$$

was direkt einsichtig für atomare Streuzentren ist. Aber auch “Elementarteilchen” können sich ändern durch Austausch von Ladungsquanten etc.

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^0 + n, \quad (4.98a)$$

$$e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma, \nu + \bar{\nu}, \mu^+ + \mu^-, \quad (4.98b)$$

$$e^- + p \rightarrow e^- + p + \pi^+ + \pi^-. \quad (4.98c)$$

Die theoretische Behandlung erfolgt in einem Produkt-Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ für die beiden Komponenten. Der Anfangszustand ist typischerweise

$$|\phi_a\rangle = |A\rangle \otimes |B\rangle \equiv |A\rangle|B\rangle, \quad (4.99)$$

wobei $|A\rangle$ den Anfangszustand des Atoms beschreibt und $|B\rangle$ den Anfangszustand des punktförmigen Teilchens (z.B. Elektron), die Eigenzustände des Hamiltonoperators H_0 ohne Wechselwirkung von A und B sind, d.h. $H_0 = H_A + H_B$. Also

$$H_0|\phi_a\rangle = E_a|\phi_a\rangle = (E_A + E_B)|A\rangle|B\rangle, \quad (4.100)$$

mit typischerweise E_A =Energie atomarer Niveaus E_n und $E_B = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ für punktförmige Teilchen.

Der vollständige Hamiltonoperator umfaßt H_0 und eine gegenseitige Wechselwirkung, z.B. Coulomb V

$$H = H_0 + V. \quad (4.101)$$

Gesucht sind Streuzustände $|\psi\rangle$, die asymptotisch in $|\phi\rangle$ übergehen. Offenbar erfüllt jede Lösung von

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \frac{1}{E + i\epsilon - H_0} V |\psi\rangle, \quad \text{Lippmann-Schwinger-Gleichung}, \quad (4.102)$$

die Schrödingergleichung $(E - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle$, aber nicht umgekehrt. Hier ist $\epsilon \rightarrow 0^+$ zur “Regularisierung” eingeführt worden, so daß die Inverse zu $E + i\epsilon - H_0$ existiert. Man überzeuge sich, daß

$$(H_0 - E - i\epsilon)|\psi\rangle = -i\epsilon|\phi\rangle - V|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad (H_0 - E)|\psi\rangle = -V|\psi\rangle \quad \text{für } \epsilon \rightarrow 0^+. \quad (4.103)$$

Die Ortsdarstellung des Resolventenoperators $(E + i\epsilon - H_0)^{-1}$ ist im Falle der oben behandelten Potentialstreuung gerade die (retardierte) Greensche Funktion, denn

$$\langle \vec{x} | (E + i\epsilon - H_0)^{-1} | \vec{y} \rangle = \int d^3q \langle \vec{x} | \underbrace{(E + i\epsilon - H_0)^{-1}}_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + i\epsilon - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} | \vec{q} \rangle \langle \vec{q} | \vec{y} \rangle \quad (4.104a)$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{x}-\vec{y})}}{k^2 + i\epsilon - q^2} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x}-\vec{y}|}. \quad (4.104b)$$

Das Vorzeichen von $i\epsilon$ im Resolventenoperator sorgt also für die richtige Asymptotik (auslaufende Wellen). Der Deutlichkeit wegen werden diese Funktionen auch $|\psi_a^+\rangle$ genannt im Gegensatz zu $|\psi_a^-\rangle$ mit umgekehrtem Vorzeichen (und einlaufenden Wellen).

Für ein anregbares System (Atom+punktförmiges Teilchen) gilt mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_n$ und $|\phi\rangle = |\vec{k}, E_n\rangle$

$$|\psi\rangle = |\vec{k}, E_n\rangle + \frac{1}{E + i\epsilon - H_0} V |\psi\rangle, \quad (4.105)$$

und nach Einfügen einer Darstellung der Eins $1 = \int d^3 k' \sum_m |\vec{k}', E_m\rangle \langle \vec{k}', E_m|$ zwischen Resolvente und V erhalten wir

$$|\psi\rangle = |\vec{k}, E_n\rangle + \int d^3 k' \sum_m |\vec{k}', E_m\rangle \frac{\langle \vec{k}', E_m | V | \psi \rangle}{\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E_n + i\epsilon - \left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E_m \right)}, \quad (4.106)$$

wobei in Bornscher Näherung auf der rechten Seite $|\psi\rangle = |\vec{k}, E_n\rangle$ gesetzt werden kann.

4.5 Streuzustände identischer Teilchen (nach Kap. 7 zu verstehen)

Die für die Streuung verantwortliche Wechselwirkung zweier gleicher Teilchen aneinander sei spinunabhängig. Wir faktorisieren die 2-Teilchen-Wellenfunktion in Schwerpunkt- und Relativ-Koordinaten

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = e^{i\vec{k}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2)} \cdot \psi_{\vec{k}}(\vec{x}_1 - \vec{x}_2), \quad (4.107)$$

mit Gesamtimpuls $\vec{P} = 2\hbar\vec{k}$ korrespondierend zu einem einfallenden Teilchen mit genau diesem Impuls auf ein im Laborsystem ruhendes Teilchen.

Die 2-Teilchenfunktion Φ ist entweder symmetrisch oder antisymmetrisch: $\psi(\vec{x}) = \pm\psi(-\vec{x})$, wobei ψ einem symmetrisierten bzw. antisymmetrisierten 1-Teilchen-Streuzustand wie in (4.21) entspricht

$$\psi_{\vec{k}}^{s/a}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\vec{x}} \pm e^{-i\vec{k}\vec{x}} + \underbrace{[f(\theta) \pm f(\pi - \theta)]}_{=: f^{s/a}(\theta)} \frac{e^{ik|\vec{x}|}}{|\vec{x}|}, \quad (4.108)$$

mit geraden/ungeraden Partialwellen. Die Funktion ψ^s ist relevant für Spin-1/2 Fermionen im Spin-Singulett-Zustand oder für Bosonen mit Spin 0; ψ^a ist relevant für Spin-1/2 Fermionen im Spin-Triplett-Zustand.

Je nach Präparation kann für Spin-1/2 Fermionen ein Streuzustand als beliebige Linearkombination vorliegen

$$\psi_{\vec{k}} = \alpha \psi_{\vec{k}}^s \chi_S + \sum_{\mu=-1,0,1} \beta_{\mu} \psi_{\vec{k}}^a \chi_{T,\mu}, \quad |\alpha|^2 + \sum_{\mu=-1,0,1} |\beta_{\mu}|^2 = 1. \quad (4.109)$$

Da die Spinwellenfunktionen orthogonal zueinander sind, gibt es keine Interferenz und der Streuquerschnitt ist

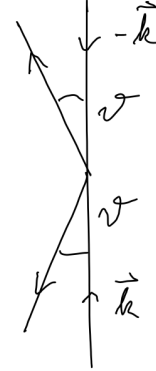
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\alpha|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_S + \sum_{\mu=-1,0,1} |\beta_{\mu}|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T \quad (4.110a)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_S = |f_s|^2, \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T = |f_a|^2. \quad (4.110b)$$

In der Praxis sind die Teilchen oft unpolarisiert, d.h. $|\alpha|^2 = |\beta_\mu|^2 = 1/4$. Dann folgt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{unpolarisiert}} = \frac{1}{4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S + \frac{3}{4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_T. \quad (4.111)$$

In jedem Fall ist die Streuung identischer Teilchen symmetrisch in Vorwärts- und Rückwärts-Richtung: $\sigma(\theta) = \sigma(\pi - \theta)$ im Schwerpunktsystem.



5 Näherungsverfahren

5.1 Entwicklung nach kleiner Störung (Rayleigh-Schrödinger)

Wir können nur wenige Probleme der Quantenmechanik exakt lösen. Vielfach finden wir einen Hamiltonoperator H in der Form

$$H = H_0 + V, \quad (5.1)$$

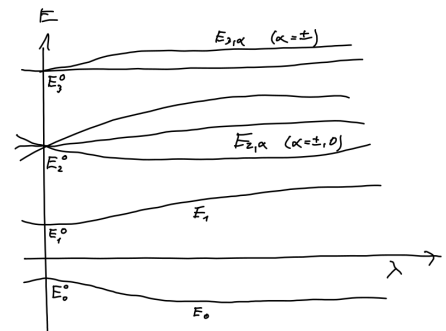
wobei wir H_0 vollständig beherrschen und V eine "kleine Störung" darstellt. Wir gehen von einem vollständigen System von normierten (!) Eigenzuständen $|E_n^0, \alpha\rangle$ von H_0 aus; E_n^0 bezeichne die Energie zu H_0 und α sei ein weiterer Satz von Quantenzahlen zu mit H_0 kommutierenden Operatoren oder einfach eine Nummerierung im Falle entarteter Eigenwerte von H_0

$$H_0 |E_n^0, \alpha\rangle = E_n^0 |E_n^0, \alpha\rangle. \quad (5.2)$$

Die kleine Störung V schreibt man oft als

$$V = \lambda \cdot W, \quad (5.3)$$

mit einer (dimensionslosen) Kopplungskonstanten λ . Die Eigenwerte von H bzw. $H(\lambda)$ variieren stetig mit λ , ebenso die Eigenräume. Die Eigenzustände sind stetig (differenzierbar), wenn der Eigenwert einfach ist. Im Falle von Entartung kann Stetigkeit der Zustände eingerichtet werden.



Wir wollen das Eigenwertproblem ausgehend von H_0 beschreiben. Qualitativer Befund: entartete Eigenwerte von H_0 spalten eventuell auf (aber nicht immer alle). Wir betrachten zunächst einen einfachen Eigenwert E_n^0 mit Eigenzustand $|E_n^0\rangle$ korrespondierend zu $E_n, |E_n\rangle$ von H , d.h.

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n = E_n^0, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |E_n\rangle = |E_n^0\rangle. \quad (5.4)$$

Wir wollen die Eigenwertgleichung

$$(H - E_n)|E_n\rangle = 0, \quad (5.5)$$

in eine Gleichung umschreiben, die iterativ gelöst werden kann. Zunächst erhalten wir

$$(H_0 + V - E_n^0 - \Delta E_n)|E_n\rangle = 0, \quad \text{wobei } E_n = E_n^0 + \Delta E_n, \quad (5.6a)$$

$$\Leftrightarrow (H_0 - E_n^0)|E_n\rangle = (\Delta E_n - V)|E_n\rangle. \quad (5.6b)$$

Sei nun $P_n = |E_n^0\rangle\langle E_n^0|$ der Projektor auf $|E_n^0\rangle$ und $Q_n = 1 - P_n$ das Orthogonalkomplement,

$$P_n = |E_n^0\rangle\langle E_n^0|, \quad Q_n = \sum_{n' \neq n} |E_{n'}^0\rangle\langle E_{n'}^0| \quad (5.7)$$

dann ist (5.6b) äquivalent zu

$$\underbrace{P_n(H_0 - E_n^0)|E_n\rangle}_{=0} = P_n(\Delta E_n - V)|E_n\rangle \quad (5.8a)$$

$$\Leftrightarrow \langle E_n^0 | (\Delta E_n - V) | E_n \rangle = 0 \quad (5.8b)$$

$$\Leftrightarrow \Delta E_n = \frac{\langle E_n^0 | V | E_n \rangle}{\langle E_n^0 | E_n \rangle} \quad (5.8c)$$

$$\underbrace{Q_n(H_0 - E_n^0)|E_n\rangle}_{=Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n|E_n\rangle} = Q_n(\Delta E_n - V)|E_n\rangle \quad (5.8d)$$

$$\Leftrightarrow Q_n|E_n\rangle = \underbrace{[Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n]^{-1}}_{\text{Operator in Orth.kompl. zu } |E_n^0\rangle} Q_n(\Delta E_n - V)|E_n\rangle \quad (5.8e)$$

Die Parallelkomponente von $|E_n\rangle$ zu $|E_n^0\rangle$ ist nicht durch irgendeine Bedingung gegeben. Wir wählen $P_n|E_n\rangle = |E_n^0\rangle$ und erhalten

$$|E_n\rangle = P_n|E_n\rangle + Q_n|E_n\rangle \quad (5.9a)$$

$$= |E_n^0\rangle + [Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n]^{-1}Q_n(\Delta E_n - V)|E_n\rangle \quad (5.9b)$$

$$= |E_n^0\rangle + [Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n]^{-1}(\Delta E_n - V)|E_n\rangle, \quad (5.9c)$$

wobei die letzte Gleichung gilt, da wegen (5.8a): $Q_n(\Delta E_n - V)|E_n\rangle = (\Delta E_n - V)|E_n\rangle$.

Hätten wir $P_n|E_n\rangle = c \cdot |E_n^0\rangle$ mit einer Konstanten c gewählt, so würde die modifizierte Gleichung den Zustand $c \cdot |E_n\rangle$ mit $|E_n\rangle$ wie in (5.9c) beschreiben.

Die Eigenwertgleichung ist nun äquivalent zu

$$\Delta E_n = \frac{\langle E_n^0 | V | E_n \rangle}{\langle E_n^0 | E_n \rangle} = \langle E_n^0 | V | E_n \rangle, \quad (5.10a)$$

$$|E_n\rangle = |E_n^0\rangle + [Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n]^{-1}(\Delta E_n - V)|E_n\rangle \quad (5.10b)$$

wobei (5.10b) zum Wegfallen des Nenners in (5.10a) führte. Beachte, daß die Lösung hierzu im allgemeinen nicht normiert ist. Der inverse Operator kann “explizit” angegeben werden

$$[Q_n(H_0 - E_n^0)Q_n]^{-1} = \left[\sum_{n' \neq n} |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0| (H_0 - E_n^0) Q_n \right]^{-1} \quad (5.11a)$$

$$= \left[\sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0) |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0| Q_n \right]^{-1} \quad (5.11b)$$

$$= \left[\sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0) |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0| \right]^{-1} = \sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0)^{-1} |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0|, \quad (5.11c)$$

wobei von der 1. Zeile zur 2. Zeile $\langle E_{n'}^0| (H_0 - E_n^0) = (E_{n'}^0 - E_n^0) \langle E_{n'}^0|$ benutzt wurde, und von der 2. Zeile zur 3. Zeile $\langle E_{n'}^0| Q_n = \langle E_{n'}^0|$.

Man löst (5.10) iterativ:

$$\Delta E_n^{(r+1)} = \langle E_n^0 | V | E_n^{(r)} \rangle, \quad (5.12a)$$

$$|E_n^{(r+1)}\rangle = |E_n^0\rangle + \sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0)^{-1} |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0| (\Delta E_n^{(r+1)} - V) |E_n^{(r)}\rangle \quad (5.12b)$$

$r = 0$: Setze zunächst den ungestörten Zustand $|E_n^0\rangle$ ($\equiv |E_n^{(0)}\rangle$) in (5.12a) ein, das Ergebnis $\Delta E_n^{(1)}$ und erneut $|E_n^0\rangle$ in (5.12b). Die Ergebnisse sind dann Eigenzustand und Energieverschiebung in 1. Ordnung in V :

$$\Delta E_n^{(1)} = \langle E_n^0 | V | E_n^0 \rangle, \quad (5.13a)$$

$$|E_n^{(1)}\rangle = |E_n^0\rangle + \sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0)^{-1} |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0| (\Delta E_n^{(1)} - V) |E_n^0\rangle \quad (5.13b)$$

$$= |E_n^0\rangle - \sum_{n' \neq n} (E_{n'}^0 - E_n^0)^{-1} |E_{n'}^0\rangle \langle E_{n'}^0 | V | E_n^0 \rangle \quad (5.13c)$$

$$= |E_n^0\rangle - \sum_{n' \neq n} |E_{n'}^0\rangle \frac{\langle E_{n'}^0 | V | E_n^0 \rangle}{E_{n'}^0 - E_n^0}. \quad (5.13d)$$

$r = 1$: Setze nun $|E_n^{(1)}\rangle$ in (5.12a) ein, das Ergebnis $\Delta E_n^{(2)}$ und erneut $|E_n^{(1)}\rangle$ in (5.12b). Die Ergebnisse sind dann Eigenzustand und Energieverschiebung in 2. Ordnung in V . Wir notieren hier nur die Energieverschiebung

$$\Delta E_n^{(2)} = \langle E_n^0 | V | E_n^{(1)} \rangle \quad (5.14a)$$

$$= \langle E_n^0 | V | E_n^0 \rangle - \sum_{n' \neq n} \langle E_n^0 | V | E_{n'}^0 \rangle \frac{\langle E_{n'}^0 | V | E_n^0 \rangle}{E_{n'}^0 - E_n^0} \quad (5.14b)$$

$$= \langle E_n^0 | V | E_n^0 \rangle - \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle E_{n'}^0 | V | E_n^0 \rangle|^2}{E_{n'}^0 - E_n^0}. \quad (5.14c)$$

Der Beitrag 2. Ordnung ist besonders wichtig, wenn der Beitrag 1. Ordnung null ist. Niveauabstoßung in 2. Ordnung: der Beitrag eines Zustandes n' in der Summe ist ≤ 0 (≥ 0), wenn $E_{n'}^0 > E_n^0$ ($E_{n'}^0 < E_n^0$). Speziell für den Grundzustand mit $n = 0$ gilt

$$\Delta E_n^{(2)} - \Delta E_n^{(1)} = - \sum_{n' \neq 0} \frac{|\langle E_{n'}^0 | V | E_0^0 \rangle|^2}{E_{n'}^0 - E_0^0} \leq 0. \quad (5.15)$$

Anwendung der Störungstheorie auf Atome beliebiger Kernladungszahl Z und 2 Elektronen:

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_2|}}_{=:H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}}_{=:V}. \quad (5.16)$$

Im Grundzustand von H_0 sind beide Elektronen im $1s$ Zustand

$$|E_0^0\rangle = |1s, 1s\rangle \quad \text{bzw.} \quad \psi_0^0(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \varphi_{100}(\vec{x}_1)\varphi_{100}(\vec{x}_2), \quad (5.17)$$

wobei

$$\varphi_{100}(\vec{x}) = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}} e^{-r/a}, \quad r = |\vec{x}|, \quad a = a_0/Z, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad Ry = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}. \quad (5.18)$$

Dies ist eine leichte Verallgemeinerung unserer Ergebnisse zum H -Atom, d.h. $Q_{Kern} = Z|e|$ und $Q_{Elektron} = e$. Die Energien erhalten einen Faktor Z^2 , zwei Elektronen im Grundzustand liefern (wenn es keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung gäbe)

$$E_0^0 = -2Z^2 Ry. \quad (5.19)$$

Bemerkung: Für ≥ 2 Elektronen müssen wir unbedingt das Pauliprinzip und den Spin der Elektronen berücksichtigen. Bei 2 Elektronen ist die "naive" Rechnung "zufällig" richtig.

In 1. Ordnung Störungstheorie haben wir zu berechnen

$$\Delta E_0^{(1)} = \langle E_0^0 | V | E_0^0 \rangle = \frac{1}{\pi^2 a^6} \int d^3x_1 d^3x_2 e^{-2(|\vec{x}_1|+|\vec{x}_2|)/a} \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}. \quad (5.20)$$

Das Integral läßt sich mit Hilfe der Entwicklung

$$\frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\Omega_1) Y_{l,m}(\Omega_2), \quad (5.21a)$$

$$r_1 = |\vec{x}_1|, r_2 = |\vec{x}_2|, r_{<} = \min(r_1, r_2), r_{>} = \max(r_1, r_2), \quad (5.21b)$$

schnell berechnen ($\rightarrow l, m = 0, 0$). Ergebnis

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a} = \frac{5}{4} Z Ry. \quad (5.22)$$

Für He ($Z = 2$) erhält man

$$\begin{aligned} E_0^0 &= -108,8 \text{ eV} & \Rightarrow & E_0^{(1)} = -74,8 \text{ eV} \\ \Delta E_0^{(1)} &= +34,0 \text{ eV} & & E_0^{exp} = -78,6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Auch für $Z > 2$ ist der Fehler in 1. Ordnung etwa $4eV$. Dies sollte klar sein, da die Störungstheorie als Entwicklung nach $1/Z$ aufgefaßt werden kann

$$\frac{\langle E'|V|E \rangle}{E' - E} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{Z}\right), \quad (5.24)$$

mit 0. Ordnung = $\mathcal{O}(Z^2)$, 1. Ordnung = $\mathcal{O}(Z)$, 2. Ordnung = $\mathcal{O}(Z\frac{1}{Z}) = \mathcal{O}(1)$.

Entartete Störungstheorie

Wenn nun der Zustand $|E_n^0\rangle$ energetisch nicht von den anderen Eigenzuständen getrennt ist, d.h. Entartung oder auch $\frac{\langle E'|V|E \rangle}{E' - E} \sim 1$, ist obige Entwicklung unbrauchbar. Als Vorbereitung auf diesen Fall betrachten wir ein 2-Niveau-System:

$$H = H_0 + V, \quad H_0|E_{1/2}^0\rangle = E_{1/2}^0|E_{1/2}^0\rangle, \quad (5.25a)$$

$$H|E\rangle = E|E\rangle, \quad |E\rangle = a|E_1^0\rangle + b|E_2^0\rangle, \quad (5.25b)$$

(In späteren Anwendungen sind $|E_1^0\rangle$ und $|E_2^0\rangle$ Basisvektoren eines Unterraums des Gesamthilbertraums \mathcal{H} .)

Aus der Eigenwertgleichung erhalten wir nach Multiplikation mit $\langle E_{1/2}^0|$

$$\begin{pmatrix} E_1^0 + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & E_2^0 + V_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (V_{ij} = \langle E_i^0|V|E_j^0\rangle). \quad (5.26)$$

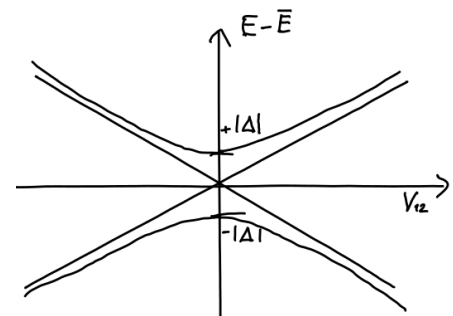
Lösung

$$E = E_{1/2} = \underbrace{\frac{1}{2}(E_1^0 + V_{11} + E_2^0 + V_{22})}_{=: \bar{E}} \pm \frac{1}{2} \left[\underbrace{(E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22})}_{=: \Delta}^2 + 4|V_{12}|^2 \right]^{1/2}. \quad (5.27)$$

Dieses Ergebnis ist für $\Delta = 0$ sehr von dem Ergebnis der Störungstheorie verschieden. Dort hatte die Grundzustandsenergie eine parabelförmige Gestalt, hier ist die Grundzustandsenergie nicht einmal bei $V_{12} = 0$ differenzierbar. Bei festem V_{12} gilt

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow +\infty} |E_{1/2}\rangle &= |E_{1/2}^0\rangle \\ \lim_{\Delta \rightarrow -\infty} |E_{1/2}\rangle &= |E_{2/1}^0\rangle. \end{aligned}$$

Im weiteren gilt Niveauabstoßung.



Allgemeiner Fall

Sei nun ein System gegeben mit f vielen (nahezu) entarteten Niveaus, die vom Rest des Spektrums getrennt sind: $|E_k^0\rangle$ ($k = 1, \dots, f$).

1. Schritt Innerhalb des Unterraums der f Zustände ist das Eigenwertproblem

$$H|E\rangle = E|E\rangle, \quad (5.29)$$

exakt (analytisch, numerisch) zu lösen, d.h. für $|E\rangle = \sum_{k=1}^f a_k |E_k^0\rangle$ fordern wir

$$\langle E_l^0 | H | E \rangle = E \langle E_l^0 | E \rangle, \quad \text{für alle } l = 1, \dots, f, \quad (5.30)$$

bzw.

$$\sum_{k=1}^f \langle E_l^0 | H | E_k^0 \rangle a_k = E a_l. \quad (5.31)$$

Das liefert f viele Eigenzustände $|\tilde{E}_k^0\rangle$ mit der Eigenschaft

$$\langle \tilde{E}_l^0 | H | \tilde{E}_k^0 \rangle = \tilde{E}_k^0 \delta_{lk}. \quad (5.32)$$

2. Schritt

Behandlung des Gesamtproblems, d.h. Einfluß der anderen $|E_k^0\rangle$ Zustände orthogonal zu den bisher betrachteten f vielen Zuständen. Dies erfolgt mit obiger Störungstheorie. Die Störung ist nun ein Operator mit Matrixelementen wie V , außer im Raum der f vorher identifizierten Zustände: hier sind die Matrixelemente 0.

Anwendung: Stark-Effekt

Wir betrachten ein Atom in einem äußeren elektrischen Feld. Hier: H -Atom

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}, \quad V = -eFz = -eFr \cos \theta, \quad (5.33)$$

wobei hier das elektrische Feld F statt E genannt wurde, um Konfusion zu vermeiden. Wir haben Matrixelemente

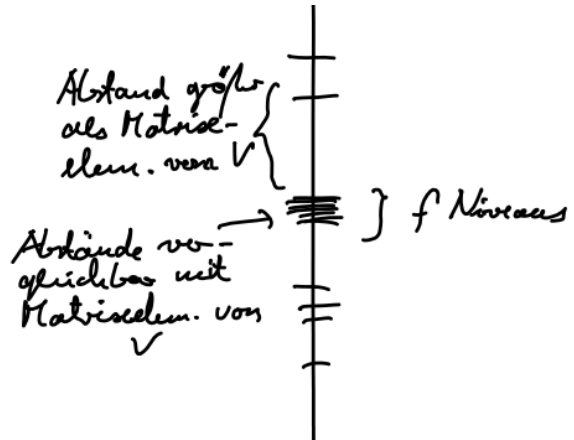
$$\langle xlm | V | x'l'm' \rangle, \quad (5.34)$$

zu berechnen, wobei für gebundene Zustände x, x' Hauptquantenzahlen n, n' sind, für Streuzustände sind x, x' Energien E, E' .

Viele Matrixelemente sind aus Symmetriegründen 0:

(1) Da V mit L_z kommutiert und obige Zustände Eigenzustände zu L_z sind, ist das Matrixelement 0, wenn $m \neq m'$:

$$\begin{aligned} L_z V &= V L_z \quad \Rightarrow \\ \hbar m \langle xlm | V | x'l'm' \rangle &= \langle xlm | L_z V | x'l'm' \rangle = \langle xlm | V L_z | x'l'm' \rangle = \hbar m' \langle xlm | V | x'l'm' \rangle, \\ &\Rightarrow \langle xlm | V | x'l'm' \rangle = 0, \quad \text{für } m \neq m'. \end{aligned} \quad (5.35a)$$



Damit dieses Matrixelement von 0 verschieden ist, muß gelten

$$\Delta m = 0, \quad m\text{-"Auswahlregel"}. \quad (5.36)$$

- (2) Entwickelt man $\cos \theta Y_{l'm'}(\theta, \varphi)$ nach Kugelflächenfunktionen, so treten Y_{lm} auf mit $l \leq l' + 1$ bzw. $l - l' \leq 1$. Analoges gilt für $\cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi)$: $l' \leq l + 1$ bzw. $-1 \leq l - l'$. Also ist $\langle xlm|V|x'l'm'\rangle = 0$ für $|l - l'| > 1$. Das Matrixelement kann nur von 0 verschieden sein, wenn

$$\Delta l = 0, \pm 1, \quad l\text{-"Auswahlregel"}, \quad (5.37)$$

gilt.

- (3) Parität P : $PVP = -V$. Da $P|xlm\rangle = (-1)^l|xlm\rangle$ folgt

$$\langle xlm|PVP|x'l'm'\rangle = (-1)^{l+l'}\langle xlm|V|x'l'm'\rangle = -\langle xlm|V|x'l'm'\rangle, \quad (5.38)$$

woraus direkt $(-1)^{l+l'} = (-1)^{l-l'} = -1$ für nicht verschwindende Matrixelemente folgt. Für (5.37) folgt die schärfere Auswahlregel

$$\Delta l = \pm 1. \quad (5.39)$$

Wir wenden dies auf das H -Atom an.

Grundzustand $n = 1, l = m = 0$. Der Zustand ist eindeutig und der lineare Beitrag (1. Ordnung) ist null, da die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ nicht erfüllt ist. Es gibt nur einen Beitrag 2. Ordnung (mit Summe über n /Integral über $E, \sum_l \rightarrow l = 1, m = 0$)

$$\Delta E_{100}^{(2)} = - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|\langle n10|V|100\rangle|^2}{E_n^0 - E_1^0} - \int_0^{\infty} dE \frac{|\langle E10|V|100\rangle|^2}{E - E_1^0}. \quad (5.40)$$

1. angeregtes Multiplett $n = 2, l = m = 0$ sowie $l = 1, m = 0, \pm 1$ (insgesamt 4 Zustände).

Grundsätzlich müßten wir entartete Störungsrechnung für alle vier Zustände anwenden. Glücklicherweise koppelt wegen der Auswahlregel $\Delta m = 0$ die Störung nicht Zustände mit verschiedenen m , d.h. $|21(+1)\rangle$ "sieht die anderen Zustände nicht", ebenso $|21(-1)\rangle$. Aber $|210\rangle$ und $|200\rangle$ "sehen einander".

Damit zeigen $|21(\pm 1)\rangle$ nur quadratischen Starkeffekt. Wir wollen quadratische Terme in F hier nicht betrachten und ignorieren die Beiträge durch Zustände mit Hauptquantenzahl $n \neq 2$. Zu $|210\rangle$ und $|200\rangle$ nutzen wir die Radialwellenfunktionen (3.108) und Kugelflächenfunktionen

(3.67):

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \quad (5.41a)$$

$$\psi_{210} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}, \quad (5.41b)$$

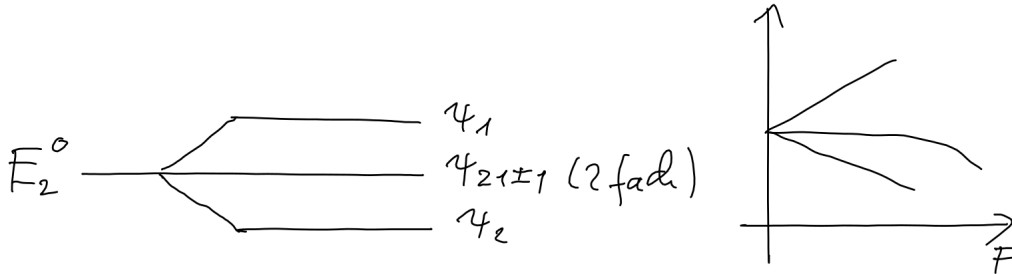
$$\langle 200|V|210\rangle = \frac{eF}{8a_0^4} \int_0^\infty dr r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \underbrace{\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^2\theta}_{=1/3} \quad (5.41c)$$

$$= \frac{eF}{24} a_0 \underbrace{\int_0^\infty dx x^4 (2-x) e^{-x}}_{=(2-5)\cdot 4!} = -3eFa_0. \quad (5.41d)$$

Nach (5.27) finden wir

$$E_{1/2} = E_2^0 \pm 3eFa_0, \quad \text{mit} \quad \psi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} \mp \psi_{210}), \quad (5.42)$$

also linearen Starkeffekt



Bemerkung: “Störungstheorie” ist synonym zu “perturbativer Behandlung” (*perturbation theory*).

Nichtperturbative Ergebnisse können aus weiteren Symmetrieargumenten erhalten werden. Wir fragen uns, ob das mittlere Energieniveau für alle Werte von F entartet bleibt? Betrachte dazu die Spiegelung S an der (x, z) -Ebene, die H in sich überführt, also eine Symmetrie ist $[H, S] = 0$. Natürlich ist sowieso die Rotation um die z -Achse eine Symmetrie $[H, L_z] = 0$. Aber S und L_z vertauschen nicht, da S den Winkel $\varphi \rightarrow -\varphi$ überführt, d.h. $L_z S = -S L_z$. Eigenzustände können wie bisher mit Quantenzahlen $E, \hbar m$ bzgl. H, L_z angegeben werden:

$$H|E, m\rangle = E|E, m\rangle, \quad L_z|E, m\rangle = \hbar m|E, m\rangle. \quad (5.43)$$

Es gilt

$$HS|E, m\rangle = SH|E, m\rangle = ES|E, m\rangle, \quad L_z S|E, m\rangle = -S L_z|E, m\rangle = -\hbar m S|E, m\rangle. \quad (5.44)$$

Daher sind $|E, m\rangle$ und $S|E, m\rangle$ zwei verschiedene Zustände (verschiedene m Quantenzahlen) zu gleicher Energie.

5.2 Variationsverfahren (nach Ritz)

Variationelle Verfahren für die Grundzustandsenergie E_0 beruhen auf der Ungleichung

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (\psi \neq 0) \quad (5.45)$$

Beweis. Sei $(|u_n\rangle)_n$ eine normierte Eigenbasis zu H , dann gilt

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H \left(\sum_n |u_n\rangle \langle u_n| \right) | \psi \rangle = \sum_n E_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle. \quad (5.46)$$

□

Außerdem gilt das Gleichheitszeichen genau dann, wenn ψ nur (nicht-verschwindende) Beiträge von Zuständen $|u_n\rangle$ mit Eigenwert E_0 hat, d.h. von einem Grundzustand

$$E_0 = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \Leftrightarrow H | \psi \rangle = E_0 | \psi \rangle. \quad (5.47)$$

Wir haben über Störungstheorie in 1. Ordnung gelernt

$$E_0^{(1)} = \underbrace{E_0^0}_{\langle E_0^0 | H_0 | E_0^0 \rangle} + \underbrace{\Delta E_0^{(1)}}_{\langle E_0^0 | V | E_0^0 \rangle} = \langle E_0^0 | H | E_0^0 \rangle \geq E_0. \quad (|E_0^0\rangle \text{ normiert}) \quad (5.48)$$

Damit ist die Störungstheorie in 1. Ordnung für die Grundzustandsenergie eine obere Schranke für den exakten Wert.

Die obige Gleichung und Ungleichung können zusammengefaßt werden zu

$$E_0 = \min_{\psi \in \mathcal{H}} \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \min_{\psi \in \mathcal{H}, \langle \psi | \psi \rangle = 1} \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (5.49)$$

Die Bedeutung des Variationsprinzips liegt darin, daß die Minimierung des Funktionals

$$\mathcal{F}[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (5.50)$$

auf einer gegebenen Untermenge $\tilde{\mathcal{H}} \subset \mathcal{H}$ durchgeführt werden kann und eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie liefert und je "besser" $\tilde{\mathcal{H}}$ gewählt wird, dieser Wert um so näher an der Grundzustandsenergie liegt. Häufig liegt die Menge $\tilde{\mathcal{H}}$ als eine Familie von Funktionen $\psi(\vec{x}; \alpha_1, \dots, \alpha_f)$ vor mit einer gewissen Anzahl f an freien Parametern $\alpha_1, \dots, \alpha_f$. Dann ist das Funktional $\mathcal{F}[\psi] = F(\alpha_1, \dots, \alpha_f)$ eine Funktion $F : \mathbb{R}^f \rightarrow \mathbb{R}$ und das Minimum wird wie üblich bestimmt, insbes. $\frac{\partial}{\partial \alpha} F = 0$ gelöst.

- der so bestimmte Wert ist immer eine obere Schranke (sicher!)
- ob die minimierende Wellenfunktion ψ_{min} eines gegebenen $\tilde{\mathcal{H}} \subsetneq \mathcal{H}$ auch alle physikalischen Eigenschaften des exakten Grundzustandes gut approximiert, weiß man nicht, selbst wenn die exakte Grundzustandsenergie gut approximiert wird.

Beispiel: He-Atom

Wir benutzen die einparametrische Funktionsfamilie

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \alpha) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)/a}, \quad a = a_0/\alpha. \quad (5.51)$$

Wir erhalten (Rechnung ist übersprungen, aber nahezu im Kopf durchführbar mit den bisher angegebenen Ergebnissen)

$$F(\alpha) = 2Ry \left[\alpha^2 - 2\alpha \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right], \quad Z: \text{Kernladungszahl} \quad (5.52)$$

wobei die drei Summanden aus kinetischer Energie, Coulomb-Kern-Elektronen, Coulomb-Elektron-Elektron stammen.

Die Ableitung nach α gleich 0 setzen:

$$\frac{d}{d\alpha} F = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_0 = Z - \frac{5}{16}, \quad F(\alpha_0) = -2Ry\alpha_0^2 = E_0^{(1)} - \frac{25}{128}Ry =: E_0^{var}. \quad (5.53)$$

Für $Z = 2$ (He) erhalten wir:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= -74,8 \text{ eV} & \leftrightarrow & \quad E_0^{exp} = -78,6 \text{ eV} . \\ E_0^{var} &= -76,6 \text{ eV} \end{aligned} \quad (5.54)$$

Diskussion: Durch variables a wird die Abschirmung durch ein weiteres Elektron berücksichtigt. Die Rechnungen sind genauso umfangreich wie die Störungstheorie 1. Ordnung, die Ergebnisse sind aber deutlich besser.

Wir wollen uns jetzt mit den nächsten, angeregten Zuständen befassen. Könnten wir alles berechnen, was uns interessiert, würden wir iterativ, nach Bestimmung der ersten Eigenzustände $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{n-1}$ mit niedrigsten Energien E_0, E_1, \dots, E_{n-1} im Orthogonalkomplement das Funktional $\mathcal{F}[\psi]$ minimieren und ψ_n mit Energie E_n erhalten.

Approximative Anwendung

Sei nun $U \subset \mathcal{H}$ ein Unterraum der Dimension n (keine Familie oder sonstige beliebige Teilmenge). Sei $|u_0\rangle, \dots, |u_{n-1}\rangle$ eine ONB von U . Dann sind die n Eigenwerte $E_0^U \leq E_1^U \leq \dots \leq E_{n-1}^U$ von H beschränkt auf U bzw. der Matrix $(\langle u_\nu | H | u_\mu \rangle)_{\nu, \mu=0, \dots, n-1}$ obere Schranken der n niedrigsten Eigenwerte von H :

$$E_\nu \leq E_\nu^U. \quad (5.55)$$

Beweis. Wir beweisen dies iterativ. Dazu betrachten wir die Unterräume $U^{(m)}$ von U

$$U^{(m)} := \text{span}(\psi_0^U, \psi_1^U, \dots, \psi_{m-1}^U), \quad (5.56)$$

die aufgespannt werden durch die ersten m Eigenzustände von H beschränkt auf U . Es gilt

$$E_m = \min_{\psi \in \mathcal{H}, \psi \perp \psi_\nu, \nu < m} \mathcal{F}[\psi] \leq \min_{\psi \in U^{(m+1)}, \psi \perp \psi_\nu, \nu < m} \mathcal{F}[\psi] \leq \max_{\psi \in U^{(m+1)}} \mathcal{F}[\psi] = E_m^U. \quad (5.57)$$

□

Auch hier besteht die Kunst in der geschickten Wahl des Unterraums.

Möglicherweise in den Übungen zeigen wir (oder auch im endlich-dimensionalen Fall aus der Analysis/LA bekannt): Das Funktional $\mathcal{F}[\psi]$ ist stationär, d.h. $d\mathcal{F}[\psi] = 0$ genau dann, wenn ψ Eigenvektor zu H ist (dann ist der Eigenwert gleich dem Wert von $\mathcal{F}[\psi]$).

5.3 WKB-Näherung

Zur semiklassischen WKB-Näherung benannt nach Gregor Wentzel, Hendrik Anthony Kramers und Léon Brillouin siehe Übungsaufgabe 11.1

6 Der Spin des Elektrons

6.1 Spin und Spinoren

Bisher waren unsere Wellenfunktionen rein skalar, wir werden aber sehen, daß wir zweikomponentige Wellenfunktionen brauchen. Historisch äußerte sich der Spin der Elektronen im Zeeman-Effekt der Atome (“Anomaler Zeeman-Effekt”). Ein Atom mit Kernladungszahl Z und Z vielen Elektronen wird durch den Hamiltonoperator

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_i|} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}, \quad (6.1)$$

beschrieben. Wie schon früher gesehen führt ein schwaches homogenes Magnetfeld \vec{B} auf $\vec{A}(\vec{x}) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{x}$ und über die Substitution $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{x}_i)$ auf

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc}\vec{B} \cdot \vec{L}, \quad \vec{L} := \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i = \sum_{i=1}^Z \vec{x}_i \times \vec{p}_i. \quad (6.2)$$

Da die \vec{L}_i paarweise vertauschen, ist \vec{L} ein Drehimpulsoperator

$$[L_a, L_b] = \sum_{i,j} \underbrace{[L_{i,a}, L_{j,b}]}_{\delta_{i,j}[L_{i,a}, L_{i,b}]} = \sum_j [L_{j,a}, L_{j,b}] = \sum_j i\hbar\epsilon_{abc}L_{j,c} = i\hbar\epsilon_{abc} \sum_j L_{j,c} = i\hbar\epsilon_{abc}L_c, \quad (6.3)$$

wobei zuletzt implizit eine Summe über c vorliegt.

Desweiteren ist H_0 rotationsinvariant $[H_0, \vec{L}] = 0$, woraus folgt, daß $H_0, \vec{L}^2, \vec{L} \cdot \vec{B}$ simultan diagonalisiert werden können. Wir legen wieder die z -Achse parallel zu \vec{B}

$$[H_0 - E_{nL}^0]|nLM\rangle = 0, \quad [\vec{L}^2 - \hbar^2 L(L+1)]|nLM\rangle = 0, \quad [L_z - \hbar M]|nLM\rangle = 0. \quad (6.4)$$

Da sich die möglichen Werte von M aus den m_i der einzelnen \vec{L}_i aufaddieren müssen (kommutativ, additiv), muß auch M ganzzahlig sein. Die Eigenwerte von H sind also

$$E_{nLM} = E_{nL}^0 + \mu_B BM, \quad \mu_B = -\frac{e\hbar}{2mc} > 0. \quad (6.5)$$

Wir (würden) schließen

- (1) jedes Niveau E_{nL}^0 spaltet in eine ungerade Zahl $2L + 1$ von Zuständen auf,
- (2) die Größe der Aufspaltung ist universell durch einen Faktor μ_B gegeben und gleich für alle Atome und Niveaus.

Im Gegensatz dazu findet man im Experiment

- (1) falls Z ungerade ist die Zahl der Zustände im Multiplett gerade,
- (2) die Größe der Aufspaltung ist durch $g\mu_B B M$ gegeben, wobei der Landé-Faktor g deutlich von 1 abweichen kann und von Multiplett zu Multiplett variiert.

Diese Anomalien wurden 1925 von Goudsmit und Uhlenbeck durch das Postulat erklärt, daß das Elektron einen Eigendrehimpuls bzw. "Spin" \vec{s} der Größe $\hbar/2$ besitzt. Heute ist der Spin keine Hypothese, sondern fest etabliert (direkter Nachweis: Stern-Gerlach).

Der Spin $\hbar/2$ bedeutet, daß hier der Fall $j = 1/2$ realisiert ist, den wir in Kapitel 3 zunächst nur mathematisch bzw. darstellungstheoretisch kennengelernt hatten. Statt $\vec{J} \rightarrow \vec{s}$:

$$\vec{s}^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \hbar^2, \quad m = \pm \frac{1}{2}. \quad (6.6)$$

Mit dem Eigendrehimpuls ist ein magnetisches Moment verknüpft

$$\vec{\mu}_s = g_s \frac{e\hbar}{2mc} \vec{s} = -g_s \mu_B \vec{s} = -g_s \mu_B \frac{\vec{\sigma}}{2}, \quad (\text{hier } \vec{s} \text{ ohne } \hbar, \vec{s} = \vec{\sigma}/2) \quad (6.7)$$

wobei der g -Faktor g_s des Elektrons (im Vakuum) nicht aus der Drehimpulsalgebra o.ä. folgt. Der Faktor g_s stellt die genauest bekannte Naturkonstante dar

$$g_{\text{Elektron, theoretisch}} = 2,002\,319\,304\,8(8), \quad g_{\text{Elektron, gemessen}} = 2,002\,319\,304\,362\,56(35). \quad (6.8)$$

Der Hauptteil von g_s , nämlich 2, ist das Ergebnis der Dirac-Theorie der relativistischen Beschreibung des Elektrons 1928, die "Nachkommastellen" sind das Ergebnis der Quantenelektrodynamik (QED).

Ähnlich wie die Elektronen haben auch andere Elementarteilchen einen Spin. Man unterscheidet Elementarteilchen nach ihrer Statistik (später mehr)

Fermionen ("Pauliprinzip"): halbzahliger Spin ($\hbar \cdot$) $1/2, 3/2, \dots$

Bosonen (kein Pauliprinzip): ganzzahliger Spin ($\hbar \cdot$) $0, 1, 2, \dots$

Beispiele

$s = 1/2$

- Leptonen (Elektron, Myon, Tauon, die zugehörigen Neutrinos)
- Quarks (inklusive Nukleonen, die aus drei Quarks bestehen)

$s = 1$

- Eichbosonen, die die Wechselwirkung zwischen Fermionen vermitteln (elektromagnetische WW: Photon, schwache WW: W-, Z-Bosonen, starke WW: Gluonen)
- Mesonen (zwei Quarks)

Das magnetische Moment von "echten" Elementarteilchen ist durch Landé-Faktoren in der Nähe von 2 gegeben. Für zusammengesetzte Teilchen gilt jedoch (hier Nukleonen)

$$\vec{\mu}_N = g_N \mu_N \vec{s}, \quad \mu_N = -\frac{e\hbar}{2m_N c} > 0, \quad g_N = \begin{cases} 2,78 & N = \text{Proton} \\ -1,93 & N = \text{Neutron} \end{cases} \quad (6.9)$$

In Kapitel 3 hatten wir \vec{s} für einen Spin 1/2 in folgender (Standard-) Weise durch Pauli-Matrizen angegeben

$$\vec{s} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2} \vec{\sigma}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.10)$$

Damit der Operator \vec{s} auf die Wellenfunktion wirken kann, muß sie zweikomponentig sein

$$\psi(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix}, \quad \text{sogenannter "Spinor"}, \quad (6.11)$$

bzw. ψ ist Funktion mit Argument (\vec{x}, σ) mit $\vec{x} \in \mathbb{R}^3$ und $\sigma \in \{+1, -1\}$, d.h. $\psi = \psi(\vec{x}, \sigma)$ mit dem Zusammenhang

$$\psi(\vec{x}, \pm 1) = \psi_{\pm}(\vec{x}). \quad (6.12)$$

In Standarddarstellung sind die Eigenfunktion zu s_z

$$\psi_{+1/2} = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad \psi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix}, \quad (6.13)$$

für die s_z mit Sicherheit den Wert 1/2 bzw. -1/2 annehmen.

Der zu Grunde liegende Hilbertraum ist der Raum der quadrat-integrablen und -summablen Funktionen auf der Basis des Skalarproduktes

$$\langle \tilde{\psi} | \psi \rangle = \int d^3x \sum_{\sigma=\pm} \tilde{\psi}^*(\vec{x}, \sigma) \psi(\vec{x}, \sigma). \quad (6.14)$$

Der Hilbertraum wird auch als $\mathcal{H}_{ort} \otimes \mathcal{H}_{spin}$ bezeichnet. Derartige Tensorprodukte von Hilberträumen $U := V \otimes W$ sind (auch) definiert über ihre (formalen) Basiszustände $|u_{\alpha,\beta}\rangle = |v_{\alpha}\rangle \otimes |w_{\beta}\rangle$, wobei $|v_{\alpha}\rangle, |w_{\beta}\rangle$ für alle α, β Basen für V und W darstellen. Das Skalarprodukt von Produktzuständen $|u\rangle = |v\rangle \otimes |w\rangle$ und $|\tilde{u}\rangle = |\tilde{v}\rangle \otimes |\tilde{w}\rangle$ wird definiert als

$$\langle \tilde{u} | u \rangle := \langle \tilde{v} | v \rangle \langle \tilde{w} | w \rangle, \quad (6.15)$$

unter Rückgriff auf die Skalarprodukte in den Räumen V, W . Für Linearkombinationen von Produktzuständen wird das Skalarprodukt unter Benutzung der geforderten Additivität auf

das von Produktzuständen zurückgeführt.

Falls Verwechslungen ausgeschlossen sind, wird $|v_\alpha\rangle \otimes |w_\beta\rangle$ auch einfach als $|v_\alpha\rangle|w_\beta\rangle$ geschrieben.

Allgemein ist $|\psi_\pm(\vec{x})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das Teilchen am Ort \vec{x} mit Spin $\pm 1/2$ zu finden. Die Wahrscheinlichkeit ohne Diskriminierung des Spins ist

$$\rho(\vec{x}) = |\psi_+(\vec{x})|^2 + |\psi_-(\vec{x})|^2. \quad (6.16)$$

Es liegt nahe, den adjungierten Spinor

$$\psi^\dagger = (\psi_+^*, \psi_-^*), \quad (6.17)$$

einzuführen. Dann gilt

$$\rho = \psi^\dagger \psi. \quad (6.18)$$

Das Skalarprodukt (6.14) läßt sich dann auch schreiben als

$$\langle \tilde{\psi} | \psi \rangle = \int d^3x \tilde{\psi}^\dagger(\vec{x}) \psi(\vec{x}). \quad (6.19)$$

Der Mittelwert von s_z lautet

$$\langle s_z \rangle_\psi = \frac{\hbar}{2} \int d^3x [|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2] = \int d^3x \psi^\dagger(\vec{x}) s_z \psi(\vec{x}), \quad (6.20)$$

und auch allgemeiner

$$\langle \vec{s} \rangle_\psi = \int d^3x \psi^\dagger(\vec{x}) \vec{s} \psi(\vec{x}). \quad (6.21)$$

Wir wollen einige wichtige Regeln zum Rechnen mit Spinoperatoren für $S = 1/2$ angeben. Zusätzlich zu den Kommutatorrelationen

$$[s_a, s_b] = i\hbar \epsilon_{abc} s_c, \quad \text{bzw.} \quad [\sigma_a, \sigma_b] = 2i\epsilon_{abc} \sigma_c, \quad (6.22)$$

gelten auch die Eigenschaften

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, \quad \text{und} \quad \sigma_a \sigma_b = -\sigma_b \sigma_a, \quad \text{für } a \neq b, \quad (6.23)$$

oder beide Sätze an Relationen kompakt

$$\sigma_a \sigma_b = \delta_{ab} \cdot 1 + i\epsilon_{abc} \sigma_c. \quad (6.24)$$

Hieraus folgt für beliebige Vektoren \vec{a} und \vec{b}

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}. \quad (6.25)$$

Mit diesen Regeln können wir die Rotationen im Spinraum

$$R(\vec{\alpha}) = \exp(-i\vec{\alpha}\vec{s}/\hbar) = \exp(-i\vec{\alpha}\vec{\sigma}/2) = \left(\cos \frac{\alpha}{2}\right) 1 - \left(i \sin \frac{\alpha}{2}\right) \vec{n}\vec{\sigma}, \quad (6.26)$$

wobei $\vec{\alpha} = \alpha \vec{n}$ und \vec{n} der Normalenvektor von $\vec{\alpha}$ ist.

Achtung: Eine Rotation um 360 Grad im Ortsraum führt zu einem Vorzeichenwechsel! Dies kann in geeigneten Experimenten nachgewiesen werden!

Abschließende Bemerkung: Für Vielteilchensysteme formulieren wir Wellenfunktionen für N Teilchen mit Argumenten \vec{x}_j, σ_j , wobei \vec{x}_j die Ortskoordinaten des j -ten Teilchens und $\sigma_j (= \pm 1)$ der Spin ist:

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1, \dots, \vec{x}_N, \sigma_N), \quad (6.27)$$

und eine abstrakte Formulierung mit Ket-Zuständen ψ und Eigenzuständen $|\vec{x}_1, \sigma_1, \dots, \vec{x}_N, \sigma_N\rangle$ zu \vec{X}_j, σ_j^z und dem Zusammenhang

$$\psi(\vec{x}_1, \sigma_1, \dots, \vec{x}_N, \sigma_N) = \langle \vec{x}_1, \sigma_1, \dots, \vec{x}_N, \sigma_N | \psi \rangle. \quad (6.28)$$

6.2 Spinabhängige Wechselwirkungen

Wie oben schon angedeutet ist der Spin des Elektrons mit einem magnetischen Moment verbunden, was per definitionem bedeutet, daß es in Anwesenheit eines magnetischen Feldes einen Zusatzterm zur Wechselwirkung bzw. zum Hamiltonoperator gibt

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} \vec{L} \vec{B} - \frac{e}{2mc} g_s \vec{S} \vec{B} = H_0 - \vec{\mu}_l \vec{B} - \vec{\mu}_s \vec{B} \quad (6.29a)$$

$$= H_0 - \frac{e}{2mc} (\vec{L} + g_s \vec{S}) \vec{B}, \quad (6.29b)$$

wobei $\vec{S} = \sum_{j=1}^Z \vec{s}_j$ der Gesamtspin der Elektronen und $\vec{L} = \sum_{j=1}^Z \vec{L}_j$ ihr Gesamtdrehimpuls im Atom ist. Wäre $g_s = 1$ so würden sich die Terme \vec{L} und \vec{S} zu einem Term $\vec{J} \cdot \vec{B}$ fügen, wobei

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (6.30)$$

der Gesamtdrehimpuls der Elektronen ist. Die Eigenwerte von $\vec{J} \vec{B}$ sind bekannt: $\hbar B \cdot (-j, -(j-1), \dots, j-1, j)$ mit $2j+1$ Werten. Für ungerade Anzahl Z der Elektronen nimmt j halbzahlige Werte an (warum?), so daß $2j+1$ gerade ist. Damit versteht man den ersten experimentellen Befund zum anomalen Zeeman-Effekt, jedoch nicht den zweiten Befund des multipllettabhängigen g -Faktors. Mit $g_s \simeq 2$ versteht man auch diesen zweiten Befund. Für das quantitative Verständnis brauchen wir noch Vorbereitungen.

Zunächst überzeugen wir uns davon, daß der obige Hamiltonoperator noch nicht alle \vec{L} und \vec{S} -abhängigen Wechselwirkungsterme enthält. Denn wäre dies so, wäre der resultierende Zeeman-Effekt

$$\Delta E = \mu_B B (M_L + g_s M_s), \quad (6.31)$$

und mit $g_s \simeq 2$ wären die Abstände zwischen den Niveaus Vielfache von $\mu_B B$, was nicht den Beobachtungen entspricht.

Tatsächlich gibt es noch die sog. Spin-Bahnkopplung (hier für ein Elektron, klassisch, relativistisch)

$$H_{l-s} = -\frac{g_s - 1}{g_s} \vec{\mu}_s \left(\vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c} \right), \quad \text{mit} \quad \frac{g_s - 1}{g_s} \vec{\mu}_s = (g_s - 1) \frac{e}{2mc} \vec{s}, \quad (6.32)$$

die aus der relativistischen Dirac-Theorie zwanglos folgt. Dies kann auch mit unseren Mitteln verstanden werden.

- ein Elektron mit Geschwindigkeit \vec{v} in einem Feld \vec{E} "sieht" im Ruhesystem ein Magnetfeld $\vec{B}' = -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}$, mit dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_s$ führt dies auf ein Wechselwirkungsenergie $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}'$ und klassisch zu einer Präzession des Spins $\dot{\vec{s}} = \vec{\mu}_s \times \vec{B}'$ im Ruhesystem,
- die vom Elektron erfahrene Beschleunigung im Feld des Kerns führt relativistisch zu einer Drehung des Ruhebezugssystems im Vergleich zum Laborsystem ("Thomas-Korrektur"). Wir hatten schon in der Elektrodynamik gesehen: zwei "Boosts" mit Geschwindigkeiten \vec{v}_1, \vec{v}_2 entsprechen einem Boost mit $\vec{v}_3 =$ relativistische Addition von \vec{v}_1, \vec{v}_2 gefolgt von einer Drehung, was der Präzession in einem effektiven Magnetfeld entspricht.

Im Laborsystem addieren sich beide Effekte.

Warum spricht man von Spin-*Bahn*-Kopplung?

Im Zentralfeld gilt

$$e\vec{E} = -\vec{\nabla}V = -\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \frac{dV}{dr}, \quad \vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} = m\vec{x} \times \vec{v}, \quad (6.33a)$$

$$\Rightarrow H_{l-s} = \frac{g_s - 1}{2mc} \vec{s} \left(-e\vec{E} \times \frac{\vec{v}}{c} \right) = \frac{g_s - 1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{s}, \quad (6.33b)$$

wobei diese Rechnung für ein Elektron durchgeführt wurde. Im Fall mehrerer Elektronen steht hier eine Summe über j indizierte Terme. Da $\frac{dV}{dr} > 0$ zeigt dieser Term die Tendenz \vec{L} und \vec{s} antiparallel zu stellen.

Der vollständige relativistische Hamiltonoperator für ein Atom in dieser Ordnung lautet

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{g_s - 1}{2m^2c^2} \sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_j} \frac{dV_j}{dr_j} \vec{L}_j \cdot \vec{S}_j - \sum_{j=1}^Z \left(\frac{p_j^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V_j \right). \quad (6.34)$$

Der vorletzte Term stammt von der Entwicklung der kinetischen Energie $\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2} - mc^2 = \dots = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \dots$, der letzte Term ("Darwin"-Term) stellt eine relativistische Korrektur des Potentials dar, auf Grund der "Zitterbewegung". Dies folgt alles zwanglos aus der Dirac-Gleichung.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung für mehr als 1 Elektron vertauscht nicht mit \vec{L} und \vec{S} (nicht einmal mit L^2, S^2). Folglich kommutiert H (für $B = 0$) nur noch mit dem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Daher können in Strenge die Eigenzustände von Atomen nur durch Quantenzahlen J und J_z klassifiziert werden.

6.3 Addition von Drehimpulsen

Wir haben oben ein Beispiel eines Hamiltonoperators kennengelernt, der rotationsinvariant ist (bei $\vec{B} = 0$) bzw. einen erhaltenen² Gesamtdrehimpuls \vec{J} besitzt, aber nicht-erhaltene “Teil-Drehimpulse” wie Bahndrehimpuls \vec{L} und Spin \vec{S} ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) auf Grund der $l - s$ -Kopplung. Wir wollen die Situation untersuchen, daß

$$[H, \vec{J}] = 0, \quad \vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2, \quad ([\vec{J}_1, \vec{J}_2] = 0) \quad (6.35a)$$

$$[H, \vec{J}_1^2] = 0, [H, \vec{J}_2^2] = 0. \quad (6.35b)$$

Damit sollten $H, J_1^2, J_2^2, J^2, J_z$ simultan diagonalisierbar sein. Wir wollen uns hier der allgemeinen Behandlung widmen, J^2, J_z zu diagonalisieren im Produktraum der Zustände zu J_1, J_2

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle, \quad m_1 = -j_1, \dots, j_1, \quad m_2 = -j_2, \dots, j_2, \quad (6.36)$$

ist Basis eines $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -dimensionalen Raumes. Wir wissen, daß \vec{J} auf diesem Produktraum wirkt und kennen die grundsätzlich möglichen irreduziblen Darstellungen, die durch die Quantenzahl j gegeben sind. Die Frage, die sich stellt, ist, in welche irreduziblen Komponenten zerfällt die Darstellung im obigen Produktraum?

Wir bestimmen zunächst, welche Quantenzahlen j wie häufig vorkommen:

$$N(j) := \text{Anzahl der verschiedenen Multipletts mit Quantenzahl } j. \quad (6.37)$$

Wir definieren ferner

$$n(m) := \text{Dimension des Eigenraums von } J_z \text{ zum Eigenwert } m = \text{Anzahl der verschiedenen, orthogonalen Zustände im Produktraum mit Eigenwert } m = m_1 + m_2. \quad (6.38)$$

Da $n(m)$ die Zahl der Multipletts j ist, die einen Eigenzustand zu J_z mit Eigenwert m umfassen, und die Multipletts genau die sind, für die $|m| \leq j$

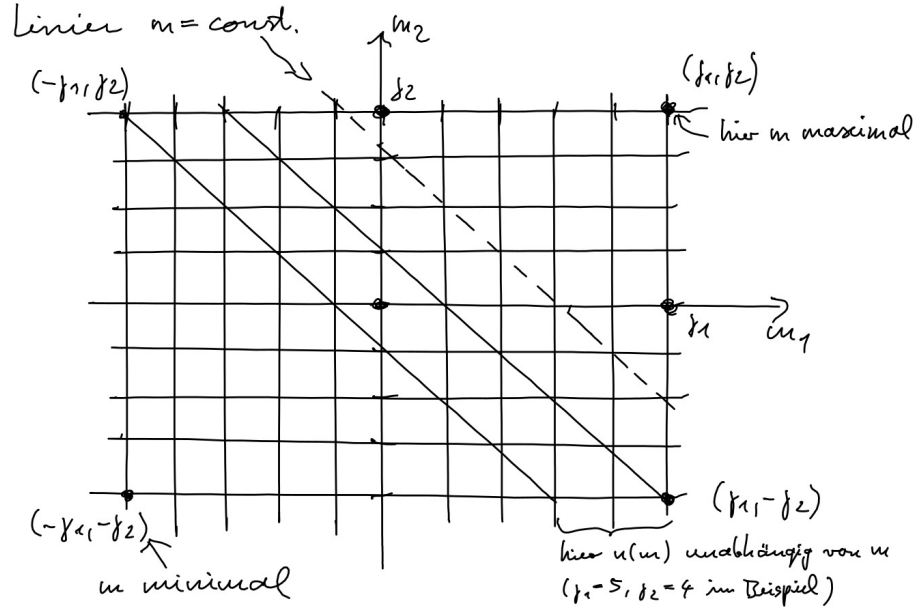
$$n(m) = \sum_{j \geq |m|} N(j). \quad (6.39)$$

Hieraus folgt sofort

$$n(j) - n(j + 1) = N(j). \quad (6.40)$$

Die $n(m)$ können wir leicht bestimmen, wir haben lediglich die Anzahl der Lösungen von $m = m_1 + m_2$ zu bestimmen:

²“erhaltene Größe” = zeitunabhängige Größe = mit H kommutierende Größe



Sei o.B.d.A. $j_1 \geq j_2$.

Im Graphen ist der Fall $j_1 = 5, j_2 = 4$ behandelt. Der Fall mit auch halbzahli- gen j 's ist analog.

Man sieht

$$|m| > j_1 + j_2 : \quad n(m) = 0, \quad (6.41a)$$

$$j_1 + j_2 \geq |m| \geq j_1 - j_2 : \quad n(m) = j_1 + j_2 + 1 - |m|, \quad (6.41b)$$

$$j_1 - j_2 \geq |m| \geq 0 : \quad n(m) = 2j_2 + 1. \quad (6.41c)$$

Dies liefert mit (6.40)

$$N(j) = 1, \quad \text{für } j = |j_1 - j_2|, j_1 - j_2 + 1, \dots, j_1 + j_2, \quad (6.42a)$$

$$N(j) = 0, \quad \text{sonst.} \quad (6.42b)$$

Das Ergebnis ist so geschrieben worden, daß es auch für den Fall $j_1 \leq j_2$ gilt. Der Produktraum enthält also genau jeden Drehimpuls zwischen $|j_1 - j_2|$ und $j_1 + j_2$ einmal.

Nun wollen wir die Zustände $|j, m\rangle$ als Linearkombinationen von $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ konstruieren. Aus Kapitel 3 wissen wir, daß wir die Zustände $|\Phi\rangle$ finden müssen, für die $J^+|\Phi\rangle = 0$ gilt, sog. Höchstgewichtszustände. Wir konstruieren zunächst

$j = j_1 + j_2$: Hier hat der Höchstgewichtszustand $m = j_1 + j_2$, es gibt aber überhaupt nur einen Zustand mit diesem m , nämlich $|j_1, j_1\rangle|j_2, j_2\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$. Anwenden von J^- liefert die restlichen Zustände $|j_1 + j_2, m\rangle$.

$j = j_1 + j_2 - 1$: Dieses Multiplett ist orthogonal zu demjenigen mit $j = j_1 + j_2$. Der Höchstgewichtszustand hier hat $m = j_1 + j_2 - 1$ und muß orthogonal zu dem schon konstruierten $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ sein. Da der Raum mit $m = j_1 + j_2 - 1$ 2-dimensional ist, ist der Höchstgewichtszustand fixiert und wird $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ genannt. Dann erhält man jedes $|j_1 + j_2 - 1, m\rangle$ durch den Absteigeoperator J^- .

Dieses Verfahren wird so sukzessive weitergeführt.

Einfaches Beispiel: $j_1 = j_2 = 1/2$, möglich sind $j = 0, 1$ (Singulett, Triplett). Wir benutzen als Basis $|2m_1, 2m_2\rangle := |1/2, m_1\rangle|1/2, m_2\rangle$, also $|\pm, \pm\rangle$.

$$\underline{j = 1} : \quad |1, 1\rangle = |++\rangle \quad (6.43a)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1^- + s_2^-)|++\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-+\rangle + |+-\rangle) \quad (6.43b)$$

$$|1, -1\rangle = |--\rangle \quad (6.43c)$$

$$(6.43d)$$

Hier wurde u.a. $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1^- + s_2^-)$ statt $(s_1^- + s_2^-)$ angewendet, um Normierung zu erhalten. Der Singulettzustand wird als orthogonaler Zustand zu $|1, 0\rangle$ im von $|+-\rangle, |-+\rangle$ aufgespannten Raum bestimmt

$$\underline{j = 0} : \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle). \quad (6.44)$$

Das Ergebnis der obigen Ausreduktion lautet zusammengefaßt

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle \quad (6.45a)$$

$$= \sum_{m_1, m_2} C_{j_1 j_2}(jm | m_1, m_2) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle. \quad (6.45b)$$

Die C' s sind genauso eindeutig wie die oben durch Orthogonalisierung bestimmten Zustände. Festlegung der Phase

$$C_{j_1 j_2}(jj | j_1, j - j_1) \text{ reell und } > 0, \quad (6.46)$$

dazu muß nur gegeben sein, daß dieser Koeffizient $\neq 0$.

Die so definierten Koeffizienten heißen Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Sie sind per Konvention reell und verschwinden, wenn nicht $m = m_1 + m_2$ und $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind die Entwicklungskoeffizienten einer orthonormalen Basis durch eine andere und erfüllen daher die Orthonormierungsbedingungen

$$\sum_{m_1 m_2} C_{j_1 j_2}(jm | m_1, m_2) C_{j_1 j_2}(j'm' | m_1, m_2) = \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \quad (6.47a)$$

$$\sum_{jm} C_{j_1 j_2}(jm | m_1, m_2) C_{j_1 j_2}(jm | m'_1, m'_2) = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (6.47b)$$

Durch Anwenden von $J^- = J_1^- + J_2^-$ erhält man aus $C_{j_1 j_2}(jj | m_1 m_2)$ die $C_{j_1 j_2}(jm | m_1 m_2)$ mit $m < j$. Im folgenden tragen alle Koeffizienten die Indizes j_1, j_2 , die konsequent weggelassen werden, d.h. $C_{j_1 j_2}(jm | m_1, m_2) = C(jm | m_1, m_2)$

$$J^-|jm\rangle = (J_1^- + J_2^-) \sum_{m_1, m_2} C(jm|m_1, m_2)|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \quad (6.48a)$$

$$\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|jm-1\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(jm|m_1, m_2) \cdot \quad (6.48b)$$

$$\begin{aligned} &\cdot (\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)}|j_1 m_1 - 1, j_2 m_2\rangle + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)}|j_1 m_1, j_2 m_2 - 1\rangle) \\ &\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}C(jm-1|m_1, m_2) = \quad (6.48c) \\ &\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)}C(jm|m_1+1, m_2) + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)}C(jm|m_1, m_2+1). \end{aligned}$$

Wichtig für die Praxis: Wignersche 3j-Symbole

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} := \frac{(-1)^{j_1-j_2+m}}{\sqrt{2j+1}} C_{j_1 j_2}(jm|m_1, m_2), \quad (6.49)$$

haben erstaunliche Symmetrien, so liefert die Permutation von 2 Spalten lediglich einen Faktor $(-1)^{j_1+j_2+j}$.

Sind insgesamt drei Drehimpulse mit Quantenzahlen j_1, j_2, j_3 zu einem neuen j zu koppeln, so kann dies in Form von (symbolisch) $(j_1 + j_2) + j_3$ oder $j_1 + (j_2 + j_3)$ geschehen. Die resultierenden Objekte können ineinander umgerechnet werden, was durch die sog. Racah-Koeffizienten bzw. 6j-Symbole geschieht.

6.4 Anwendungen

Zunächst behandeln wir das H -Atom, d.h. (6.34) mit $Z = 1$. Wir wissen, daß $H, L^2, s^2 = \hbar^2 \frac{3}{4}, J^2, J_z$ simultan diagonalisierbar sind. Die Eigenzustände werden mit $|nljm_j\rangle$ bezeichnet. Bei vorgegebenem l nimmt j die Werte $|l - \frac{1}{2}|$ bis $l + \frac{1}{2}$ an, d.h. $j = \frac{1}{2}$ für $l = 0$ und $j = l - \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2}$ für $l \geq 1$.

Wir wollen auf (6.34) Störungstheorie anwenden, wobei $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$. In 1. Ordnung

$$E_{nlj}^{(1)} = E_{nlj}^{(0)} + \left\langle nljm_j \left| \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \vec{s} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \delta^3(\vec{x}) \right| nljm_j \right\rangle, \quad (6.50)$$

wobei wir die Anwendung der entarteten Störungstheorie vermeiden konnten, da in der Basis $|nljm_j\rangle$ die Störung keine Nebendiagonalelemente für festes n aufweist. Die Struktur der Zustände ist bekanntlich

$$|nljm_j\rangle = |nl\rangle \otimes |ljm_j\rangle \quad (6.51a)$$

$$= \text{Radialanteil} \otimes \text{Winkel/Spin-Anteil}. \quad (6.51b)$$

Wir wollen hier nicht alle Details vorrechnen. Von einer gewissen Bedeutung ist das Hantieren mit Drehimpulsen. So berechnen wir den Erwartungswert des $l - s$ -Terms

$$\vec{L}\vec{s} = \frac{1}{2} \left[\underbrace{(\vec{L} + \vec{s})^2}_{\vec{J}} - \vec{L}^2 - \vec{s}^2 \right] = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l, & j = l + \frac{1}{2}, \\ -(l+1), & j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (6.52)$$

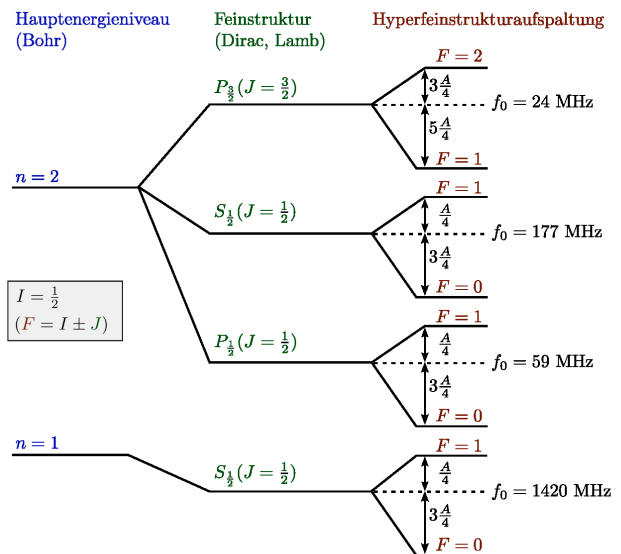
Damit ist $\langle n l j m_j | \vec{L}\vec{s} | n l j m_j \rangle$ die Zahl in (6.52). Die verbleibenden Erwartungswerte von Potenzen von $|\vec{p}|$, $|\vec{x}|$ und von $\delta^3(\vec{x})$ werden mit dem Radialanteil bestimmt.

Darwin-Term: dieser liefert einen Beitrag für $l = 0$; dieser hebt sich gegen einen $\delta_{l,0}$ -Beitrag der $l - s$ -Kopplung weg. Damit sieht man, daß der Darwin-Term mit dem Spin zu tun haben muß.

Ergebnis
$$E_{nlj}^{(1)} = \underbrace{E_n^{(0)}}_{<0} \cdot \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right], \quad (6.53)$$

wobei $\alpha = 1/137, \dots$ die Feinstrukturkonstante ist.

Zu jedem n gibt es n viele j -Werte ($j = 1/2, 3/2, \dots, n - 1/2$), daher ist die zufällige Entartung bzgl. l fast aufgehoben. Es bleibt eine Entartung der Energien zu $l = j \mp \frac{1}{2}$. Diese Entartung bleibt auch in der vollen Dirac-Theorie des H -Atoms bestehen und wird erst durch Effekte der QED (Quantenelektrodynamik) aufgehoben: Lamb-Shift (=1076 MHz, gefunden 1947). Ferner gibt es eine Hyperfein-Aufspaltung durch Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Elektrons mit dem magnetischen Moment des Protons. Beachte $l = 0, 1$ entspricht $l = S, P$. Ferner ist F die Summe aus Drehimpuls J des Elektrons und Kernspin I .



Die hier gezeigte Abbildung entstammt Wikipedia
<https://de.wikipedia.org/wiki/Hyperfeinstruktur>

Achtung: die in Klammern angegebene Information ($J = 1/2$) bzw. ($J = 3/2$) ist nur eine Wiederholung des davor auftauchenden Index, also redundant. Dies ist in der Abbildung wohl nur wegen der besseren Lesbarkeit angegeben worden, entspricht keinen Standards in der Notation.

Als nächste Anwendung betrachten wir den anormalen Zeeman-Effekt. Der Hamilton-Operator eines Atoms im Magnetfeld ist

$$H = H_0 - \frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad (6.54)$$

wobei H_0 mit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ vertauscht. Wir wollen den Störterm in 1. Ordnung Störungstheorie behandeln. Die Eigenzustände von H_0 sind nur näherungsweise von der Form Radialfunktion

× Bahn/Spin-Anteil ($=|jm\rangle$).

Beachte: J_z vertauscht zwar mit $L_z + 2S_z$, so daß diese Operatoren simultan diagonalisiert werden können, aber J^2 vertauscht nicht mit $L_z + 2S_z$!

Die Erwartungswerte von $(\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B}$ berechnet man mittels des Wigner-Eckart-Theorems bzw. eines Spezialfalles dieses Theorems. Wir haben es mit $\vec{L} + 2\vec{S}$ mit einem Vektoroperator zu tun, d.h. mit $\vec{A} := \vec{L} + 2\vec{S}$ gilt

$$[J_a, A_b] = i\hbar\epsilon_{abc}A_c. \quad (6.55)$$

Beweis.

$$[J_a, A_b] = [L_a, A_b] + [S_a, A_b] = [L_a, L_b] + [S_a, 2S_b] = i\hbar\epsilon_{abc}(L_c + 2S_c) = i\hbar\epsilon_{abc}A_c. \quad (6.56)$$

□

Für jeden Vektoroperator gilt (Wigner-Eckart)

$$\langle jm|\vec{A}|jm'\rangle = A \cdot \langle jm|\vec{J}|jm'\rangle, \quad (6.57)$$

wobei A eine Zahl ist, die von m, m' unabhängig ist.

[Wir wollen den Beweis hier nicht im Detail führen, wollen aber anmerken, daß die Kernüberlegung ist, daß in der Addition von zwei Drehimpulsen j und einem Drehimpuls 1 genau ein Drehimpuls mit Wert 0, also ein Singulett auftritt. Dies wird angewendet auf die Abbildungen S_1 und $S_2: V_j \otimes V_1 \otimes V_j \rightarrow \mathbb{C}$

$$S_1 : |\phi\rangle \otimes \vec{a} \otimes |\psi\rangle \mapsto \langle \phi|\vec{a}\vec{A}|\psi\rangle, \quad (6.58a)$$

$$S_2 : |\phi\rangle \otimes \vec{a} \otimes |\psi\rangle \mapsto \langle \phi|\vec{a}\vec{J}|\psi\rangle. \quad (6.58b)$$

Beide Abbildungen sind $SU(2)$ invariant. Mit anderen Worten, sie sind Singuletts im dualen Raum $(V_j \otimes V_1 \otimes V_j)^*$, der aber nur einen eindimensionalen Singulett-Raum enthält. Also gibt es eine Konstante A , so daß $S_1 = AS_2$.]

Für unser Problem folgt

$$\langle jm|(\vec{L} + 2\vec{S})|jm\rangle = g \cdot \langle jm|\vec{J}|jm\rangle. \quad (6.59)$$

Damit sehen wir, daß nicht-entartete Störungstheorie ausreicht und

$$\Delta E_{jm} = g\mu_B Bm, \quad (6.60)$$

Wir wollen nun g berechnen: Es gilt für irgendeinen/jeden Zustand $|jm\rangle$

$$\langle jm|\vec{J}\vec{A}|jm\rangle = \sum_{m'} \vec{\alpha}_{m'} \langle jm'|\vec{A}|jm\rangle, \quad (6.61)$$

wobei $\vec{\alpha}_{m'}$ nicht von \vec{A} abhängen. Wir wenden dies zweimal an, auf $\vec{A} := \vec{L} + 2\vec{S}$ und dann auf $\vec{A} := \vec{J}$

$$\langle jm | \vec{J}(\vec{L} + 2\vec{S}) | jm \rangle = \sum_{m'} \vec{\alpha}_{m'} \langle jm' | (\vec{L} + 2\vec{S}) | jm \rangle = \sum_{m'} \vec{\alpha}_{m'} g \langle jm' | \vec{J} | jm \rangle = g \langle jm | \vec{J}^2 | jm \rangle. \quad (6.62)$$

Wir werten nun beide Seiten aus. Rechts nutzen wir $\vec{J}^2 = \hbar^2 j(j+1)$ und links

$$\vec{J}(\vec{L} + 2\vec{S}) = J^2 + \vec{J}\vec{S} = J^2 + \frac{1}{2}[-(\vec{J} - \vec{S})^2 + J^2 + S^2] = J^2 + \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2), \quad (6.63)$$

so daß aus (6.62) folgt

$$g = 1 + \frac{\langle J^2 + S^2 - L^2 \rangle}{2j(j+1)\hbar^2}. \quad (6.64)$$

Wenn nun die Spin-Bahn-Kopplung so schwach ist, daß auch L^2 und S^2 “gute Quantenzahlen” sind, dann gilt approximativ

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (6.65)$$

Dies ist übrigens exakt, wenn wir ein Ein-Elektron-Problem betrachten.

Die Konstante, die zwischen magnetischem Moment und Drehimpuls vermittelt heißt gyromagnetisches Verhältnis.

7 Identische Teilchen

7.1 Austauschsymmetrie quantenmechanischer Zustände

Im Gegensatz zu klassischen bzw. makroskopischen Teilchen sind gleichartige quantenmechanische Elementarteilchen nicht unterscheidbar. Bei Systemen identischer Teilchen sind daher alle Observable invariant gegen Vertauschung dieser Teilchen. Observable sind beispielsweise $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$, $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$, $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$, $\vec{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_1(\vec{x}_i) \right) + \sum_{i < j} V_2(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$. Sei B eine derartige Observable und P eine beliebige Permutation von N gegebenen Teilchen, deren Wellenfunktion $\psi(1, \dots, N)$ ist, wobei jedes Argument i hier für (\vec{x}_i, s_i) stehen soll. Die Permutation P ordnet jedem Teilchen mit Nummer i die neue Nummer $P(i)$ zu. Die “alte” Wellenfunktion ausgewertet mit Argumenten, die der neuen Reihung entsprechen, liefert $\psi(P^{-1}(1), \dots, P^{-1}(N))$. Beachte: Das Inverse von P in den Argumenten auf der rechten Seite sorgt dafür, daß die Koordinaten des i -ten Teilchens an der Stelle $P(i)$ erscheinen. Im Hilbertraum wirkt P also derart, daß

$$P : |\psi\rangle \mapsto P|\psi\rangle \equiv |\psi^P\rangle, \quad \text{mit} \quad \psi^P(1, \dots, N) = \psi(P^{-1}(1), \dots, P^{-1}(N)). \quad (7.1)$$

Beachte, daß mit dieser Definition auch $(QP)|\psi\rangle = Q(P|\psi\rangle)$ gilt, denn wir haben links $(QP)\psi = \psi(\dots(QP)^{-1}(i)\dots)$ und rechts $Q(P\psi) = (P\psi)(\dots Q^{-1}(i)\dots) = \psi(\dots P^{-1}(Q^{-1}(i))\dots) = \psi(\dots(QP)^{-1}(i)\dots)$.

Wir sehen, daß P im Hilbertraum unitär wirkt

$$\langle \psi | P^\dagger \phi \rangle = \langle P\psi | \phi \rangle = \langle \psi | P^{-1} \phi \rangle \quad \Rightarrow \quad P^\dagger = P^{-1}, \quad (7.2a)$$

$$\langle \psi^P | B | \psi^P \rangle = \langle \psi | B | \psi \rangle \quad \Rightarrow \quad P^{-1} B P = B \text{ bzw. } [B, P] = 0, \quad (7.2b)$$

für eine Observable B , die symmetrisch ist bzgl. Vertauschung von Teilchen.

Da es keine Observable gibt, die es gestatten würde, zwischen $|\psi\rangle$ und $|\psi^P\rangle$ zu unterscheiden, sieht es so aus, als ob eine Austauschentartung vorläge. Glücklicherweise entledigt uns die Natur einer derartigen Austauschentartung:

Postulat: Für physikalische Zustände gilt $|\psi\rangle$ und $P|\psi\rangle$ sind linear abhängig.

Dies bedeutet direkt

$$P|\psi\rangle = \alpha_P |\psi\rangle, \quad \alpha_P \in \mathbb{C}, \quad (7.3)$$

also $|\psi\rangle$ ist Eigenzustand zu P . Auf Grund der Struktur der Permutationsgruppe gilt

(1) P unitär $\Rightarrow |\alpha_P| = 1$.

(2) Für Transpositionen P_{ij} , die nur i und j vertauschen, gilt

$$P_{ij}^2 = 1 \Rightarrow \alpha_{ij}^2 = 1 \Rightarrow \alpha_{ij} = \pm 1. \quad (7.4)$$

(3) Jede Permutation ist Produkt von Transpositionen $\Rightarrow \alpha_P = \pm 1$.

(4) Wegen der Identität

$$P_{ij} = (P_{ki} P_{lj})^{-1} P_{kl} (P_{ki} P_{lj}), \quad (7.5)$$

haben alle Transpositionen denselben Eigenwert, d.h. alle $+1$ oder alle -1 .

(5) Alle Permutationen P lassen sich durch Transpositionen darstellen, dies ist i.a. nicht eindeutig. Die Anzahl der auftretenden Transpositionen ist jedoch immer gerade oder immer ungerade für ein gegebenes P , dies definiert den "Charakter" oder Grad von P : $\chi_P = 0$ oder $\chi_P = 1$. Haben Transpositionen den Eigenwert $+1$, so haben alle P den Eigenwert $+1$

$$\alpha_P = +1. \quad (7.6)$$

Haben Transpositionen den Eigenwert -1 so gilt

$$\alpha_P = (-1)^{\chi_P}. \quad (7.7)$$

Wir haben damit – algebraisch gesprochen – gezeigt, daß es genau zwei eindimensionale, irreduzible Darstellungen der symmetrischen Gruppe S_N (=Menge aller P) gibt. Die Zustände mit $\alpha_P = +1$ ($\alpha_P = (-1)^{\chi_P}$) heißen total symmetrisch (total anti-symmetrisch). Die Mengen derartiger Zustände bilden einen Unterraum \mathcal{H}_s (\mathcal{H}_a) von \mathcal{H} . Wir können die Projektoren auf diese Unterräume angeben

$$S := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} P, \quad A := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} (-1)^{\chi_P} P. \quad (7.8)$$

Offenbar gilt $S\mathcal{H} = S\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_s$ und $A\mathcal{H} = A\mathcal{H}_a = \mathcal{H}_a$. Ferner sind S und A tatsächlich Projektoren und erfüllen $S^2 = S$

$$S^2 = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 \sum_{P' \in S_N} P' \sum_{P \in S_N} P = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 N! \sum_{P'' \in S_N} P'' = S, \quad (7.9a)$$

$$\text{da folgende Summe unabhängig von } P' \text{ ist } \sum_{P \in S_N} P'P = \sum_{P'' \in S_N} P'', \quad (7.9b)$$

und $A^2 = A$:

$$A^2 = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 \sum_{P' \in S_N} (-1)^{\chi_{P'}} P' \sum_{P \in S_N} (-1)^{\chi_P} P = \left(\frac{1}{N!}\right)^2 N! \sum_{P'' \in S_N} (-1)^{\chi_{P''}} P'' = A, \quad (7.10a)$$

da folgende Summe unabhängig von P' ist

$$\sum_{P \in S_N} (-1)^{\chi_{P'} + \chi_P} P'P = \sum_{P \in S_N} (-1)^{\chi_{P'P}} P'P = \sum_{P'' \in S_N} (-1)^{\chi_{P''}} P''. \quad (7.10b)$$

Ferner gilt $S^\dagger = S$ und $A^\dagger = A$, unter anderem weil die Summe über alle P gleich der Summe über alle $P^\dagger = P^{-1}$ ist und $\chi_P = \chi_{P^{-1}}$.

Natürlich sind die Bilder unter S bzw. A total symmetrisch bzw. anti-symmetrisch

$$PS = P \frac{1}{N!} \sum_{P' \in S_N} P' = \frac{1}{N!} \sum_{P' \in S_N} PP' = S, \quad (7.11a)$$

$$\begin{aligned} PA &= P \frac{1}{N!} \sum_{P' \in S_N} (-1)^{\chi_{P'}} P' = \frac{1}{N!} \sum_{P' \in S_N} (-1)^{\chi_{P'}} PP' = (-1)^{\chi_P} \frac{1}{N!} \sum_{P' \in S_N} (-1)^{\chi_{P'P}} PP' \\ &= (-1)^{\chi_P} A. \end{aligned} \quad (7.11b)$$

Und es gilt $SP = S$ und $AP = (-1)^{\chi_P} A$. Hieraus folgt natürlich auch $SA = AS = 0$, da für eine beliebige Transposition (!) P gilt $SA = (SP)A = S(PA) = -SA$.

Wir haben bisher gezeigt, daß für identische Teilchen der physikalisch erlaubte Raum derjenige Unterraum mit entweder total symmetrischen oder total anti-symmetrischen Zuständen ist. (Man könnte auf den Gedanken kommen, die Vereinigungsmenge zuzulassen. Da aber lineare Kombinationen erlaubt sind, die aber keine definierte Symmetrie zeigen, ist dies Unsinn.)

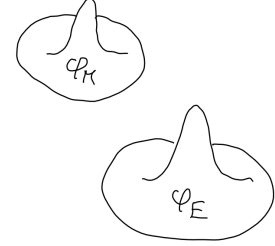
Diejenigen (identischen) Teilchen, die total-symmetrische Wellenfunktionen besitzen, heißen Bosonen; die mit total-antisymmetrischen Wellenfunktionen heißen Fermionen.

In der relativistischen Quantenfeldtheorie zeigt man das Theorem von Pauli (1940: Verknüpfung von Spin und Statistik):

Fermionen: halbzahlige Spins
Bosonen: ganzzahlige Spins.

Da der Hamiltonoperator immer symmetrisch ist, bleibt die Symmetrie eines Zustandes unter der Zeitentwicklung erhalten.

Es drängt sich die Frage auf, ob bei strikter Beachtung der Symmetrisierung von Wellenfunktionen nicht räumlich weit entlegene Teilchen auch ohne Wechselwirkung miteinander korreliert werden. Dies ist jedoch nicht so. Wir betrachten zwei identische Teilchen: eines habe eine nicht-verschwindende Wellenfunktion ϕ_M , die räumlich auf dem Mond lokalisiert sei, und eines habe eine nicht-verschwindende Wellenfunktion ϕ_E , die räumlich auf der Erde lokalisiert sei. Die Gesamtwellenfunktion ohne Symmetrisierung wäre $\psi(x_1, x_2) = \phi_E(x_1)\phi_M(x_2)$, aber mit (Anti-)Symmetrisierung



$$\psi_{\pm}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_E(x_1)\phi_M(x_2) \pm \phi_E(x_2)\phi_M(x_1)] . \quad (7.12)$$

Was ist beobachtbar? Sei $A = A_1 + A_2$ eine Observable mit “lokaler” Wirkung, d.h. $(A_j\phi)(x_j)$ hängt nur von ϕ in der Nähe von x_j an, so gilt

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | A | \psi_{\pm} \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \int d^3x_1 \int d^3x_2 [\phi_E^*(x_1)\phi_M^*(x_2) \pm \phi_E^*(x_2)\phi_M^*(x_1)] A [\phi_E(x_1)\phi_M(x_2) \pm \phi_E(x_2)\phi_M(x_1)] \end{aligned} \quad (7.13a)$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3x_1 \int d^3x_2 [\phi_E^*(x_1)\phi_M^*(x_2)A\phi_E(x_1)\phi_M(x_2) + \phi_E^*(x_2)\phi_M^*(x_1)A\phi_E(x_2)\phi_M(x_1)] \quad (7.13b)$$

$$= \langle \psi | A | \psi \rangle . \quad (7.13c)$$

Fazit: Teilchen mit verschwindendem Überlapp brauchen nicht symmetrisiert zu werden.

7.2 Basiszustände

Liegt ein N -Teilchenzustand in der Form

$$|\psi\rangle = |\phi_1\rangle|\phi_2\rangle\dots|\phi_N\rangle , \quad (7.14)$$

vor, so nennt man die N Teilchen unabhängig bzw. statistisch unabhängig. Falls die N Teilchen identisch sind, ist $|\psi\rangle$ i.a. kein erlaubter Zustand, sondern nur $|\psi_s\rangle = S|\psi\rangle$ bzw. $|\psi_a\rangle = A|\psi\rangle$. Diese Zustände sind i.a. nicht statistisch unabhängig.

Für bosonische Zustände erhalten wir

$$|\tilde{\psi}_s\rangle = \sum_P |\phi_{P_1}\rangle_1 |\phi_{P_2}\rangle_2 \dots |\phi_{P_N}\rangle_N = \text{Permanente} \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle_1 & |\phi_1\rangle_2 & \dots & |\phi_1\rangle_N \\ |\phi_2\rangle_1 & & & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \\ |\phi_N\rangle_1 & & & |\phi_N\rangle_N \end{pmatrix} , \quad (7.15)$$

wobei $|\phi_i\rangle_j$ den Zustand $|\phi_i\rangle$ für Teilchen j bezeichnet, also mit Wellenfunktion $\phi_i(x_j)$. Man kann zeigen, daß dieser Zustand eine Norm $\neq 0$ hat, also physikalisch ist.

Für fermionische Zustände

$$|\tilde{\psi}_a\rangle = \sum_P (-1)^{\chi_P} |\phi_{P_1}\rangle_1 |\phi_{P_2}\rangle_2 \dots |\phi_{P_N}\rangle_N = \text{Determinante} \begin{pmatrix} |\phi_1\rangle_1 & |\phi_1\rangle_2 & \dots & |\phi_1\rangle_N \\ |\phi_2\rangle_1 & & & \\ \vdots & & & \\ |\phi_N\rangle_1 & & & |\phi_N\rangle_N \end{pmatrix}. \quad (7.16)$$

Dieser Zustand hat Norm $\neq 0$ genau dann, wenn $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_N\rangle$ linear unabhängig sind. Die Norm (zum Quadrat) ergibt sich als Gram-Schmidt-Determinante, genauer $N! \det(\langle\phi_i|\phi_j\rangle)$ wie aus einer Rechnung folgt, die wir unten in einem wichtigen Spezialfall zeigen. Wir können o.B.d.A. annehmen, daß alle $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_N\rangle$ orthogonal sind. (Hierzu können die Ausgangs-Zustände rekursiv orthogonalisiert werden, die Vielteilchen-Zustände nach (7.16) sind gleich.)

Wir setzen nun noch o.B.d.A. voraus, daß $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_N\rangle$ orthonormiert sind

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (7.17)$$

Dann lautet

$$\langle\tilde{\psi}_a|\tilde{\psi}_a\rangle = \sum_P \sum_{P'} (-1)^{\chi_P + \chi_{P'}} \underbrace{\langle\phi_{P_1}|\phi_{P'_1}\rangle}_{\delta_{P_1, P'_1}} \dots \underbrace{\langle\phi_{P_N}|\phi_{P'_N}\rangle}_{\delta_{P_N, P'_N}} = \sum_P 1 = N! \quad (7.18)$$

Der normierte antisymmetrische Zustand lautet dann

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\tilde{\psi}_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(|\phi_\nu\rangle_\mu), \quad \text{“Slater-Determinante”} \quad (7.19)$$

Nichtwechselwirkende N -Teilchen-Systeme

Sei H gegeben durch

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (7.20)$$

und $h(i)$ wirke nur auf Teilchen i bzw. in \mathcal{H}_i , wobei $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$ der Gesamt-Hilbertraum ist. Sei ferner $(|\nu\rangle)_{\nu \in \mathbb{N}}$ die Eigenbasis zu h , d.h. $h|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle$. Dann ist

$$|\nu_1 \dots \nu_N\rangle := |\nu_1\rangle \dots |\nu_N\rangle, \quad (7.21)$$

Eigenbasis zu H in \mathcal{H} , wenn (ν_1, \dots, ν_N) alle Kombinationen annimmt.

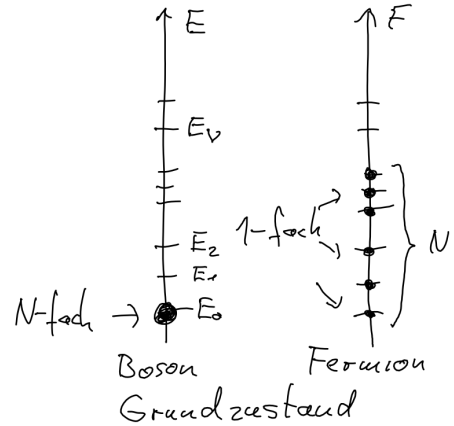
Die Zustände dieser (und jeder analogen) Basis können durch die Angabe der Anzahl n_ν eines jeden Einteilchenzustandes $|\nu\rangle$ in dem N -Teilchenprodukt angegeben werden ($\sum_\nu n_\nu = N$). Die Zahl n_ν heißt Besetzungszahl des Zustandes $|\nu\rangle$. Für Bosonen sind alle $n_\nu = 0, 1, 2, \dots, (\infty)$ und

für Fermionen $n_\nu = 0, 1$ erlaubt. Für Fermionen folgt insbesondere das Pauliprinzip: "Identische Fermionen können jeden Einteilchenzustand höchstens 1-fach besetzen."

Die Gesamtenergie des Zustandes $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ ist für nicht-wechselwirkende Teilchen

$$E = \sum_{\nu} n_{\nu} E_{\nu}, \quad (7.22)$$

so daß der Grundzustand für Bosonen und Fermionen sehr verschieden ist.



7.3 Anwendungen

Systeme mit Wechselwirkungen

Faktorisierung Falls H nicht explizit spinabhängig ist, faktorisieren die Wellenfunktionen in Orts- und Spin-Anteil

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle|\chi\rangle \quad \text{bzw.} \quad \psi(\{\vec{x}_j, \sigma_j\}) = \Phi(\{\vec{x}_j\})\chi(\{\sigma_j\}), \quad (7.23)$$

in ganz \mathcal{H} , also vor einer (Anti-) Symmetrisierung. Man kann ferner hier annehmen, daß $|\psi\rangle$ Eigenfunktion zu S^2, S_z ist. Dies gilt auch nach (Anti-) Symmetrisierung, da $[\vec{S}, P] = 0$ für jede Permutation P . Für nur $N = 2$ Teilchen ergibt sich die Vereinfachung: alle Eigenfunktionen zu S^2, S_z sind schon symmetrisch bzw. antisymmetrisch (einfachster Fall: zwei Spin-1/2 Teilchen: Triplettsymmetrisch, "ortho" χ_T ; Singulett antisymmetrisch, "para" χ_S .) Folglich bleibt bei der Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung die Faktorisierung erhalten und

$$\text{Para-Zustand } \psi_{para} = \underbrace{\Phi}_{\text{antisymmetrisch}} \underbrace{\chi_S}_{\text{symmetrisches}} \left\{ \begin{array}{l} \text{antisymmetrisch für symmetrisches} \\ \text{symmetrisch für antisymmetrisches} \end{array} \right. \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad (7.24a)$$

$$\text{Ortho-Zustand } \psi_{ortho} = \underbrace{\Phi}_{\text{symmetrisch}} \underbrace{\chi_T}_{\text{antisymmetrisches}} \left\{ \begin{array}{l} \text{symmetrisch für symmetrisches} \\ \text{antisymmetrisch für antisymmetrisches} \end{array} \right. \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2), \quad (7.24b)$$

der relevante Fall für Fermionen ist unterstrichen.

- Der früher betrachtete Grundzustand $|1s1s\rangle$ für das He-Atom hatte eine symmetrische Ortswellenfunktion, war also ein Parazustand. (Schauen wir uns einen Orthozustand an, zu dem ein anderer Spinzustand gehört, so muß der ortsabhängige Anteil antisymmetrisch sein. Die niedrigste Energie in diesem Sektor wird näherungsweise durch $E_1 + E_2$ realisiert, den Energien zu Hauptquantenzahlen 1 und 2.)

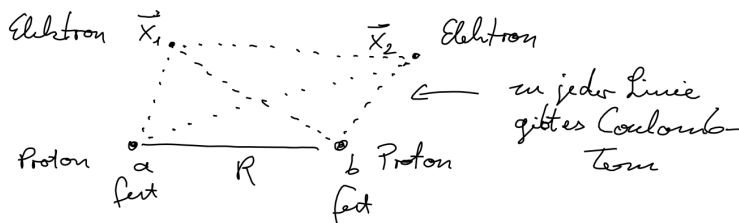
- die nächstangeregten Zustände des He-Atoms: Ortsanteil $|1s2s\rangle \pm |2s1s\rangle$ zu Para bzw. Ortho-Zustand, haben leicht unterschiedliche Energien:

$$E_{para} = -2,146 \frac{e^2}{a}, \quad E_{ortho} = -2,175 \frac{e^2}{a}, \quad (7.25)$$

was eine effektive *Spin – Spin – Wechselwirkung* definiert(!). Ursache ist die Austauschsymmetrie.

- Variationsrechnung zum H_2 -Molekül (chemische Bindung):

\vec{x}_a, \vec{x}_b seien die Positionen der Protonen, \vec{x}_1, \vec{x}_2 seien die Ortsoperatoren der Elektronen und \vec{p}_1, \vec{p}_2 die zugehörigen Impulsoperatoren. Der Hamilton-Operator lautet



$$H = H_0 + V, \quad (7.26a)$$

$$H_0 := \frac{\vec{p}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_a|} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{x}_b|}, \quad (7.26b)$$

$$V := \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{x}_b|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_b|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_2 - \vec{x}_a|}. \quad (7.26c)$$

Hierbei haben wir H vollständig (und richtig) angegeben, die Aufteilung der Terme in H_0 und V war zum Teil willkürlich bzw. folgte der Vorstellung, daß das Elektron mit \vec{x}_1 zum Proton bei \vec{x}_a "gehört" und das Elektron mit \vec{x}_2 zum Proton bei \vec{x}_b . In der Rechnung wollen wir aber die Symmetrie in Elektron 1 und 2 (bei fixierter Lage der Protonen) ordentlich berücksichtigen.

Verfahren Wir arbeiten mit 2-Elektron-Wellenfunktionen bei vorgegebenem R und einer Variationsrechnung im 2-dimensionalen Unterraum aus Eigenzuständen $|I\rangle$ und $|II\rangle$ zu H_0 und $H'_0 = PH_0P$, wobei P die Permutation von Elektron 1 mit Elektron 2 ist:

$$|I\rangle = \phi_a(\vec{x}_1)\phi_b(\vec{x}_2), \quad (7.27a)$$

$$|II\rangle = \phi_b(\vec{x}_1)\phi_a(\vec{x}_2). \quad (7.27b)$$

Hier sind $\phi_{a/b}$ die Grundzustände des H -Atoms am Ort $\vec{x}_{a/b}$, d.h. $\phi_{a/b}(\vec{x}) = \phi_{10}(\vec{x} - \vec{x}_{a/b})$.

Wir setzen die Eigenzustände als Linearkombinationen an: $|\psi\rangle = \alpha_I|I\rangle + \alpha_{II}|II\rangle$.

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Leftrightarrow (H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (7.28a)$$

$$\Rightarrow \langle I|(H_0 + V)|\psi\rangle = E\langle I|\psi\rangle, \quad (7.28b)$$

$$\langle I|(2E_0 + V)|\psi\rangle = E\langle I|\psi\rangle \Leftrightarrow \langle I|V|\psi\rangle = (E - 2E_0)\langle I|\psi\rangle, \quad (7.28c)$$

wobei benutzt wurde, daß $H_0|I\rangle = 2E_0|I\rangle$ mit der Grundzustands-Energie E_0 eines einzelnen H -Atoms ist. Analog erhalten wir unter Benutzung von $H = H'_0 + V'$ mit $H'_0 = PH_0P$ und $V' = PVP$

$$\langle II|V'|\psi\rangle = (E - 2E_0)\langle II|\psi\rangle. \quad (7.29)$$

Wir wollen die Matrixelemente von V und V' mit Kürzeln versehen

$$C := \langle I|V|I \rangle = \langle II|V'|II \rangle, \quad (7.30a)$$

$$A := \langle I|V|II \rangle = \langle II|V'|I \rangle. \quad (7.30b)$$

Dabei ist C das "Coulomb-Integral" bzw. der Erwartungswert der Coulombwechselwirkung in den Zuständen $|I\rangle$ und $|II\rangle$, und A ist das "Austausch-Integral". Im weiteren benötigen wir noch das Überlapp-Integral, da $|I\rangle$ und $|II\rangle$ i.a. nicht orthogonal sind

$$|S|^2 = \langle I|II \rangle = \langle II|I \rangle, \quad \text{mit } S := \int d^3x \phi_a^*(\vec{x})\phi_b(\vec{x}) \quad \text{"Überlapp-Integral"}. \quad (7.31)$$

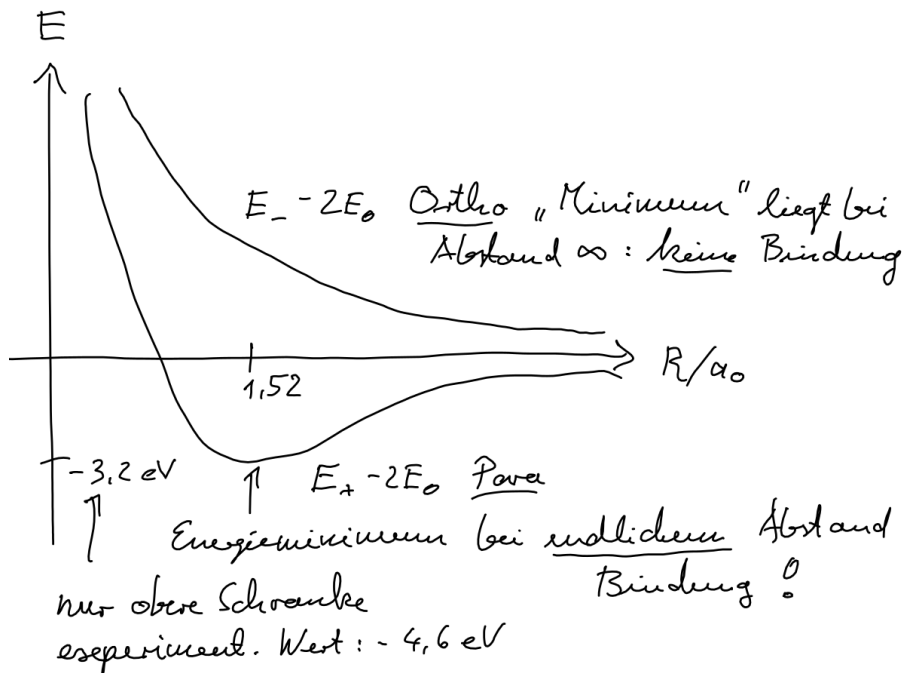
Die beiden Gleichungen (7.28c), (7.29) können nun in Matrixform notiert werden

$$\begin{pmatrix} C & A \\ A & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_I \\ \alpha_{II} \end{pmatrix} = (E - 2E_0) \begin{pmatrix} 1 & |S|^2 \\ |S|^2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_I \\ \alpha_{II} \end{pmatrix}. \quad (7.32)$$

Die Lösung lautet

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm |S|^2}, \quad \text{für } \alpha_I = \pm \alpha_{II}, \quad (7.33)$$

wobei "+" eine symmetrische Wellenfunktion (para) und "-" eine anti-symmetrische Wellenfunktion (ortho) bedeutet. Man findet in Abhängigkeit von R (=Abstand der Protonen)



Wir können den Hamiltonoperator im obigen Raum ($1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 = 4$ -dimensional) als effektiven spin-abhängigen Hamiltonoperator schreiben

$$H_{eff} = E_+ + \frac{E_- - E_+}{2} \vec{S}^2, \quad (7.34)$$

mit dem Gesamtspin $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, der die Quantenzahlen $S = 0, 1$ annimmt. Daher sind die Eigenwerte von H_{eff} auch gerade E_+ und E_- . Wir können umschreiben $\vec{S}^2 = \vec{s}_1^2 + \vec{s}_2^2 + 2\vec{s}_1\vec{s}_2 = \frac{3}{2} + 2\vec{s}_1\vec{s}_2$ und erhalten

$$H_{eff} = \frac{E_+ + 3E_-}{4} + \underbrace{(E_- - E_+) \cdot \vec{s}_1\vec{s}_2}_{\text{sog. Austauschwechselwirkung}}, \quad (7.35)$$

und $J := E_- - E_+$ ist die Austauschenergie.

Frage: Warum liefert der Para-Zustand beim H_2 -Molekül die niedrigste Energie, im angeregten He-Atom ist dies jedoch der Ortho-Zustand? Der Para-Zustand beim H_2 -Molekül hat die größere Elektronen-Ladungsdichte zwischen den Protonen. Im Ortho-Zustand des He-Atoms ist die Wahrscheinlichkeit, beide Elektronen am gleichen Ort zu finden, minimiert.

8 Zeitabhängige Entwicklungen

8.1 Das Wechselwirkungsbild

Wir betrachten den Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$, der die zeitliche Entwicklung eines Zustandes $|\psi(t_0)\rangle$ zur Zeit t_0 nach t gemäß der Schrödingergleichung beschreibt. Das Anfangswertproblem zu $|\psi(t)\rangle$ lautet

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t_0) = H(t)U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = 1. \quad (8.1)$$

Wir wollen hier tatsächlich einen zeitabhängigen Hamiltonoperator zulassen. Wenn die Zeitabhängigkeit von der Form

$$H(t) = H_0 + V(t), \quad (8.2)$$

ist, insbesondere mit nur kleiner zeitabhängiger Störung, bietet sich eine Entwicklung von $U(t, t_0)$ nach Potenzen von V an. Genauer: wir bestimmen die Abweichung von $U(t, t_0)$ von dem Evolutionsoperator $U_0(t, t_0)$ zu H_0 :

$$U_0(t, t_0) = U_0(t - t_0) = e^{-iH_0(t-t_0)/\hbar}, \quad (8.3)$$

erfüllt (8.1) mit $H \rightarrow H_0$.

Wir definieren

$$\tilde{U}(t, t_0) := U_0(t, t_0)^{-1} \cdot U(t, t_0). \quad (8.4)$$

Man findet die DGL

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{U}(t, t_0) = -H_0 U_0^{-1} U + U_0^{-1} \underbrace{H(t)}_{H_0 + V(t)} U \quad (8.5a)$$

$$= U_0^{-1} V(t) U = U_0^{-1} V(t) U_0 U_0^{-1} U. \quad (8.5b)$$

Mit

$$\tilde{V}(t, t_0) := U_0(t - t_0)^{-1} V(t) U_0(t - t_0), \quad (\text{als bekannt vorausgesetzt}) \quad (8.6)$$

gilt dann

$$i\hbar \frac{d}{dt} \tilde{U}(t, t_0) = \tilde{V}(t, t_0) \tilde{U}(t, t_0), \quad \tilde{U}(t_0, t_0) = 1. \quad (8.7)$$

Dieses Anfangswertproblem ist äquivalent zur Picard'schen Integralgleichung

$$\tilde{U}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \tilde{V}(\tau, t_0) \tilde{U}(\tau, t_0). \quad (8.8)$$

Die iterative Lösung liefert eine Entwicklung von \tilde{U} nach Potenzen von V

$$\tilde{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \tilde{V}(\tau_1, t_0) \dots \tilde{V}(\tau_n, t_0). \quad (8.9)$$

Beim n -ten Term handelt es sich um ein n -dimensionales Integral über $[t_0, t]^n$ mit Nebenbedingung $t \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq \dots \geq \tau_n$. Der Hyperkubus $[t_0, t]^n$ besteht aus $n!$ -vielen derartigen Simplexes mit permutierter Ordnung. Wenn wir den Zeitordnungsoperator T so definieren, daß (ab hier schreiben wir $V(\tau)$ für $V(\tau, t_0)$)

$$T \left[\tilde{V}(\tau_1) \tilde{V}(\tau_2) \dots \tilde{V}(\tau_n) \right] = \tilde{V}(\tau_{P(1)}) \tilde{V}(\tau_{P(2)}) \dots \tilde{V}(\tau_{P(n)}), \quad (8.10)$$

mit derjenigen Permutation P , daß $\tau_{P(1)} \geq \tau_{P(2)} \geq \dots \geq \tau_{P(n)}$, dann können wir die Reihe schreiben als

$$\tilde{U}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \underbrace{\int_{t_0}^t \dots \int_{t_0}^t}_{n \text{ mal}} d\tau_1 \dots d\tau_n T \left[\tilde{V}(\tau_1) \dots \tilde{V}(\tau_n) \right]. \quad (8.11)$$

Wir fassen (formal) T als linearen Operator auf und schreiben (formal)

$$\tilde{U}(t, t_0) = T \left[\exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \tilde{V}(\tau) \right) \right], \quad \underline{\text{zeitgeordnetes Exponential}} \quad (8.12)$$

wobei die Exp-Funktion unbedingt als Reihe zu verstehen ist.

Der Operator \tilde{U} beschreibt die Zeitentwicklung im sogenannten Wechselwirkungsbild. Es gilt bekanntlich

$$\psi_S(t) = U(t, t_0) \psi_H(t_0). \quad (8.13)$$

Per def. ist der Zustand im Wechselwirkungsbild

$$\psi_W(t) := U_0(t, t_0)^{-1} \psi_S(t) = \tilde{U}(t, t_0) \psi_H(t_0), \quad (8.14)$$

schwach zeitabhängig. Das Wechselwirkungsbild ist auch für zeitunabhängige V nützlich, vereinfacht sich dann jedoch extrem

$$\tilde{U}(t, t_0) = e^{iH_0(t-t_0)/\hbar} \cdot e^{-i(H_0+V)(t-t_0)/\hbar}. \quad (8.15)$$

8.2 Kleine Störungen, Goldene Regel

Wir betrachten ein System, das sich zur Zeit t_0 im Zustand $|\phi_a\rangle$ von H_0 befindet. Nachdem von t_0 bis t die kleine Störung V gewirkt hat, befindet sich das System im Zustand $|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\phi_a\rangle$, wobei U die zeitliche Evolution zu $H(t) = H_0 + V(t)$ beschreibt. Sei $(|\phi_b\rangle)_{b=\dots}$ ein vollständiges System aus Eigenzuständen zu H_0 , dann gilt $|\psi(t)\rangle = \sum_b |\phi_b\rangle \langle \phi_b | \psi(t)\rangle$. Wir wollen $|\langle \phi_b | \psi(t)\rangle|^2$ bestimmen, die Wahrscheinlichkeit in $|\psi(t)\rangle$ den Zustand $|\phi_b\rangle$ zu finden bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit von $a \rightarrow b$:

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) = |\langle \phi_b | \tilde{U}(t, t_0) | \phi_a \rangle|^2, \quad (8.16)$$

da

$$\langle \phi_b | \psi(t)\rangle = \langle \phi_b | U_0(t, t_0) \tilde{U}(t, t_0) | \phi_a \rangle = e^{-iE_b(t-t_0)/\hbar} \langle \phi_b | \tilde{U}(t, t_0) | \phi_a \rangle. \quad (8.17)$$

Unter der Bedingung, daß $V(t-t_0)/\hbar$ klein ist, kann man (8.9) nach dem Term $n = 1$ abbrechen und erhält für $a \neq b$

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t d\tau \langle \phi_b | \tilde{V}(\tau) | \phi_a \rangle \right|^2. \quad (8.18)$$

Wir nehmen jetzt an, daß die Störung in der Form

$$V(t) = F(t) \cdot A, \quad (8.19)$$

vorliegt (A : selbstadjungierter Operator). Es folgt nach (8.6) und (8.3)

$$\langle \phi_b | \tilde{V}(\tau) | \phi_a \rangle = e^{i(E_b - E_a)(\tau - t_0)/\hbar} \cdot F(\tau) \langle \phi_b | A | \phi_a \rangle. \quad (8.20)$$

und mit der Übergangsfrequenz

$$\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar, \quad (8.21)$$

schreiben wir

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \phi_b | A | \phi_a \rangle|^2 \left| \int_{t_0}^t d\tau F(\tau) e^{i\omega_{ba}\tau} \right|^2. \quad (8.22)$$

Mit der Fourierdarstellung von $F(\tau)$

$$F(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{F}(\omega) e^{-i\omega\tau}, \quad \tilde{F}(-\omega) = \tilde{F}^*(\omega) \quad (\Leftrightarrow F(\tau) \text{ reell}), \quad (8.23)$$

erhalten wir

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \phi_b | A | \phi_a \rangle|^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{F}(\omega) \frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t d\tau e^{i(\omega_{ba} - \omega)\tau} \right|^2. \quad (8.24)$$

Zeitlich kurze Störung

Wir betrachten nun eine Störung, die in einem kleinen Zeitintervall zwischen t_0 und t von null verschieden ist. Hier gilt insbesondere, daß $\tilde{F}(\omega)$ nur langsam mit ω variiert. Unter diesen Bedingungen kann $\frac{1}{2\pi} \int_{t_0}^t d\tau e^{i(\omega_{ba} - \omega)\tau}$ für hinreichend große $t - t_0$ durch $\delta(\omega_{ba} - \omega)$ ersetzt werden, so daß

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \phi_b | A | \phi_a \rangle|^2 \left| \tilde{F}(\omega_{ba}) \right|^2. \quad (8.25)$$

Zeitlich periodische Störung $V(t) = A \cdot \cos \omega_0 t$, d.h. $F(\tau) = \cos \omega_0 \tau$

Aus (8.22) wird hier

$$W_{a \rightarrow b}(t, t_0) \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \phi_b | A | \phi_a \rangle|^2 \cdot f(t - t_0, \omega_{ba}) \quad (8.26)$$

mit

$$f(t - t_0, \omega_{ba}) = \left| \int_{t_0}^t d\tau e^{i\omega_{ba}\tau} \cos \omega_0 \tau \right|^2 \quad (8.27a)$$

$$= \left| \frac{e^{i(\omega_{ba} - \omega_0)(t - t_0)} - 1}{2(\omega_{ba} - \omega_0)} + \frac{e^{i(\omega_{ba} + \omega_0)(t - t_0)} - 1}{2(\omega_{ba} + \omega_0)} \right|^2 \quad (8.27b)$$

$$= \frac{1 - \cos(\omega_{ba} - \omega_0)(t - t_0)}{2(\omega_{ba} - \omega_0)^2} + \frac{1 - \cos(\omega_{ba} + \omega_0)(t - t_0)}{2(\omega_{ba} + \omega_0)^2} + \\ + 2 \cos \omega_0(t - t_0) \frac{\sin[(\omega_{ba} - \omega_0)(t - t_0)/2] \cdot \sin[(\omega_{ba} + \omega_0)(t - t_0)/2]}{\omega_{ba}^2 - \omega_0^2}. \quad (8.27c)$$

Betrachten wir diese Größe als Funktion von ω_{ba} und benutzen eine Auflösung $\delta\omega$ bzw. mitteln über Intervalle $\delta\omega$ mit $\delta\omega \gg \frac{1}{t - t_0}$, dann ist $f(t - t_0, \omega_{ba})$ fast überall 0 bzw. nicht-proportional zu $t - t_0$, außer bei $\pm\omega_0$. Integration bzgl. ω_{ba} über eine Nachbarschaft von $\pm\omega_0$ zeigt

$$f(t - t_0, \omega_{ba}) \simeq \frac{\pi}{2}(t - t_0)[\delta(\omega_{ba} - \omega_0) + \delta(\omega_{ba} + \omega_0)]. \quad (8.28)$$

Dabei haben wir benutzt

$$\int_{-\delta\omega/2}^{\delta\omega/2} d\omega \frac{1 - \cos \omega(t - t_0)}{2\omega^2} = (t - t_0) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1 - \cos x}{2x^2} = (t - t_0) \frac{2\pi}{4} = \frac{\pi}{2}(t - t_0), \quad (8.29)$$

für die ersten beiden Terme in (8.27c). Der dritte Term wird null, da der Grenzwert für $\omega_{ba} \rightarrow \pm\omega_0$ endlich ist bzw. $\mathcal{O}((t - t_0)^1)$ und das Integral über ein enges Frequenzintervall daraus $\mathcal{O}((t - t_0)^0)$ macht.

Im Sonderfall $\omega_0 = 0$ erhalten wir obiges Ergebnis mal 2, da nun auch der dritte Term in (8.27c) beiträgt und wegen $2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos 2\alpha$ gleich der Summe der ersten beiden Terme ist.

$$f(t - t_0, \omega_{ba}) = 2\pi(t - t_0)\delta(\omega_{ba}) = 2\pi\hbar(t - t_0)\delta(E_b - E_a). \quad (8.30)$$

Die δ -Funktion drückt Energieerhaltung aus. Daher erhalten wir für zeitunabhängige Störungen ($\omega_0 = 0$) die sogenannte Übergangsrate $w := \frac{W}{\Delta t}$

$$w_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_b | V | \phi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a), \quad \text{Fermis Goldene Regel} \quad (8.31)$$

wobei wir wieder V für A geschrieben haben.

Literaturverzeichnis

Stephen Gasiorowicz: Quantenphysik (Oldenbourg Verlag)

Gordon Baym: Lectures On Quantum Mechanics (The Benjamin / Cummings Publishing Company, CRC)

Arno Bohm: Quantum Mechanics: Foundations and Applications (Springer)

Franz Schwabl: Quantenmechanik I+II (Springer)

Messiah: Quantenmechanik Band 1+2 (De Gruyter)

Cohen-Tannoudji: Quantum Mechanics 1+2 (Wiley-VCH)

Alexander S Dawydow: Quantenmechanik (Wiley-VCH)

Klausur/Nachklausur voraussichtlich am 09.04.2021