

Quantenmechanik (PTP4)

Skript zur Vorlesung im Frühling 2014

MANFRED SALMHOFER

Universität Heidelberg

salmhofer@uni-heidelberg.de

Version 8. Juli 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Schrödingers Wellentheorie	7
1.1	Die Schrödingergleichung	7
1.1.1	Heuristische “Herleitung”	7
1.1.2	Historisches	8
1.1.3	Postulat der Schrödingergleichung	8
1.1.4	Linearität	10
1.1.5	Kontinuitätsgleichung	10
1.1.6	Inneres Produkt und Norm	11
1.1.7	Symmetrie und Selbstadjungiertheit	12
1.1.8	Determiniertheit	13
1.1.9	Unitarität der Zeitentwicklung	14
1.1.10	Zeitumkehr	14
1.1.11	Stationäre Zustände	14
1.1.12	Skalierungen	15
1.1.13	Zahlenwerte und Größenordnungen	17
1.2	Der harmonische Oszillator	18
1.2.1	Der eindimensionale Oszillator	18
1.2.2	Das Spektrum des harmonischen Oszillators	20
1.2.3	Die Eigenfunktionen	21
1.2.4	Eigenfunktionsentwicklung	22
1.2.5	Zeitentwicklung	25
1.2.6	Kohärente Zustände	25
1.2.7	Vollständigkeit der Eigenvektoren von H	27
1.2.8	Der Oszillator in höheren Dimensionen	28
1.3	Das Wasserstoffatom	28
1.3.1	Separationsansatz	29
1.3.2	Die radiale Schrödingergleichung	30
1.3.3	Spektrum von Eigenwerten	32
1.3.4	Eigenfunktionen	32
1.3.5	Allgemeine radialsymmetrische Potentiale	34
1.3.6	Unvollständigkeit der Eigenfunktionen des diskreten Spektrums	34
1.3.7	Der radiale Potentialtopf	35
1.4	Die kräftefreie Schrödingergleichung	38
1.4.1	L^2 -Wellenpakete	38
1.4.2	Der freie Zeitentwicklungsoperator	39
1.4.3	Das Gauß’sche Wellenpaket	41
1.4.4	Dispersion	42

1.4.5	Die freie Schrödinger-Gleichung in einem beschränkten Bereich	43
1.5	Die Deutung der Wellenfunktion	45
1.5.1	Die Born'sche Interpretation der Wellenfunktion	46
1.5.2	Messung, Erwartungswert und Unschärfe	47
1.5.3	Präparation	49
1.5.4	Die Heisenberg'sche Unschärferelation	50
1.5.5	Das Doppelspaltexperiment	52
1.5.6	Andere Interpretationen der Wellenfunktion	54
1.5.7	Quantenmechanik am Phasenraum	56
1.5.8	Ehrenfest'sches Theorem und Korrespondenzprinzip	58
1.6	Potentialstreuung	59
1.6.1	Allgemeine Konzepte der Streutheorie	59
1.6.2	Stationäre Streutheorie und Streuamplitude	61
1.6.3	Streulösungen der Schrödinger-Gleichung	62
1.6.4	Born'sche Reihe und Born'sche Näherung	64
1.6.5	Konvergenz der Born'schen Reihe	64
1.6.6	Streuung bei hoher Energie	66
1.6.7	Das inverse Streuproblem	67
1.6.8	Streuung am Zentralfeld	67
1.6.9	Die Streulänge	70
1.6.10	Das Fermi'sche Pseudopotential	71
	Anhänge zu Kapitel 1	72
1.A	Regularitätseigenschaften von Φ	72
1.A.1	Allgemeines	72
1.A.2	Konkretes	72
1.B	Spektrum und Eigenfunktionen von Q	74
1.B.1	Eine Liste von Eigenschaften der Legendre-Polynome	76
2	Prinzipien und Methoden der Quantenmechanik	79
2.1	Mathematische Strukturen	79
2.1.1	Dirac'sche Notation	80
2.1.2	Endlichdimensionale Hilberträume	81
2.1.3	Unendlichdimensionale Hilberträume	87
2.1.4	Der Übergang von einem diskreten zu einem kontinuierlichen System	89
2.1.5	Zusammengesetzte Systeme	89
2.2	Die Postulate der Quantenmechanik	90
2.2.1	Knappe Formulierung	90
2.2.2	Sorgfältigere Formulierung	90
2.2.3	Zustand und Observable	91
2.2.4	Zustände	91
2.2.5	Observable	92
2.2.6	Allgemeine Unschärferelation	93
2.3	Zeitabhängige Quantentheorie	93
2.3.1	Die Zeitentwicklung	93
2.3.2	Die Schrödinger-Gleichung im Ortsraum	93
2.3.3	Der Zeitentwicklungsoperator	94

2.3.4	Schrödingerbild und Heisenbergbild	94
2.3.5	Erhaltungsgrößen	95
2.3.6	Die Zeit ist keine quantenmechanische Observable	96
2.3.7	Die Energie-Zeit-Unschärferelation	96
2.3.8	Zeitabhängige Hamiltonoperatoren	97
2.3.9	Produktintegrale	98
2.3.10	Zeitgeordnete Entwicklung	98
2.3.11	Das Wechselwirkungsbild	100
2.3.12	Die goldene Regel	101
2.3.13	Übergang in ein Kontinuum von Zuständen	102
2.3.14	Das Feynman'sche Pfadintegral	104
2.4	Das Variationsprinzip	106
2.4.1	Das Variationsprinzip	106
2.4.2	Die Ungleichung von Temple	108
2.5	Störungstheorie	109
2.5.1	Störung eines einfachen Eigenwerts	109
2.5.2	Van der Waals Kräfte	112
2.5.3	Dicht beisammenliegende Eigenwerte	113
3	Symmetrien in der Quantenmechanik	117
3.1	Drehgruppe und Drehimpuls	117
3.1.1	Darstellungen der Drehimpulsalgebra	119
3.1.2	Die Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung	121
3.1.3	Halbzahliges j	123
3.1.4	Projektive und unitäre Darstellungen	124
3.1.5	Beschreibung von Teilchen mit Spin	127
3.2	Vektoroperatoren	129
3.3	Punktspiegelung	130
4	Teilchen im Elektromagnetischen Feld	133
4.1	Die Schrödingergleichung im elektromagnetischen Feld.	133
4.1.1	Erinnerung an die klassische Theorie	133
4.1.2	Quantisierung	134
4.1.3	Konstantes Magnetfeld; Größenordnungen	135
4.1.4	Der normale Zeemaneffekt	136
4.2	Topologische Effekte	136
4.2.1	Der Aharonov-Bohm-Effekt	136
4.2.2	Flussquantisierung	139
4.3	Landau-Niveaus	139
4.4	Magnetisches Moment und Spin	143

Kapitel 1

Schrödingers Wellentheorie

1.1 Die Schrödingergleichung

In diesem Kapitel wird die Schrödingergleichung eingeführt und es werden grundlegende Eigenschaften ihrer Lösung gezeigt.

1.1.1 Heuristische “Herleitung”

Eine ebene Welle lässt sich in der Form

$$\psi(t, \mathbf{x}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}, \quad (1.1)$$

schreiben, wobei $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ der Wellenvektor ist. Es gilt die übliche Beziehung zur Wellenlänge λ :

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (1.2)$$

Nach de Broglie gilt für jedes Teilchen mit dem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$: $\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$ und für die Energie können wir schreiben $E = \hbar\omega$. Dies setzen wir in die obige Gleichung für ψ ein, dann ist

$$\psi(t, \mathbf{x}) = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)}. \quad (1.3)$$

Umgekehrt können wir in diesem Fall aus der gegebenen Funktion $(t, x) \mapsto \psi(t, x)$ die Größen \mathbf{p} und E durch Anwendung von Differentialoperatoren erhalten:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \cdot \psi(t, \mathbf{x}) &= \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(t, \mathbf{x}), \\ E \cdot \psi(t, \mathbf{x}) &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Die klassische, nichtrelativistische Energie-Impulsbeziehung

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (1.5)$$

entspricht dann der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \psi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}) \quad (1.6)$$

wobei Δ der Laplaceoperator (bzgl. \mathbf{x}) ist:

$$(\Delta\psi)(t, \mathbf{x}) = \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}(t, \mathbf{x}) + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}(t, \mathbf{x}) + \dots + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_d^2}(t, \mathbf{x}) \quad (1.7)$$

Für eine Hamiltonfunktion, die ein Teilchen in einem äußeren Potential V beschreibt, lautet die klassische Hamiltonfunktion

$$h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad (1.8)$$

Mit der gleichen Ersetzung wie oben erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = (H\psi)(t, \mathbf{x}) \quad (1.9)$$

wobei

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 + V(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{x}) \quad (1.10)$$

als Hamiltonoperator bezeichnet wird. Die Gleichung (1.9) ist die **Schrödinger-gleichung**. Die Lösung von (1.9) ist natürlich keine ebene Welle mehr, wenn das Potential V nicht verschwindet.

Die obige Betrachtung ist keine Ableitung dieser Gleichung (eine solche könnte nur aus einer fundamentalen Theorie erfolgen). Hier wird die Schrödinger-gleichung als Grundgleichung postuliert.

1.1.2 Historisches

Die Arbeiten Schrödingers (Quantisierung als Eigenwertproblem) sind sehr schön geschrieben und auch heute noch lesenswert. Sie sind online auf der Webseite der Zeitschrift *Annalen der Physik* verfügbar (leider, im Gegensatz zu den Arbeiten Einsteins in derselben Zeitschrift, nicht frei zugänglich):

Erste Mitteilung, *Annalen der Physik* 79, 361-376 (1926)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263840404/abstract>

Zweite Mitteilung, *Annalen der Physik* 79, 489-527 (1926)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263840602/abstract>

Dritte Mitteilung, *Annalen der Physik* 80, 437-490 (1926)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263851302/abstract>

Vierte Mitteilung, *Annalen der Physik* 81, 109-139 (1926)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19263861802/abstract>

Einen historischen Überblick von Norbert Straumann, der auch Briefe und andere Artikel einbezieht, findet man auf <http://arxiv.org/abs/quant-ph/0110097>.

1.1.3 Postulat der Schrödinger-gleichung

Wir betrachten im Folgenden Systeme im d -dimensionalen Raum, wobei $d \geq 1$ ist. In den meisten Anwendungen wird $d \in \{1, 2, 3\}$ sein, aber $d \geq 4$ ist ebenfalls interessant. Wir schreiben die Ortsvektoren als $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_d)$.

Hypothese zur Wellenmechanik.

Einem klassisch-mechanisches System mit kanonischen Koordinaten \mathbf{x} und kanonisch konjugierten Impulsen \mathbf{p} und der Hamiltonfunktion

$$h(q, p) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \quad (1.11)$$

entspricht vermöge folgender Ersetzung ein quantenmechanisches System. Durch Ersetzung $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ erhält man einen lineareren Differentialoperator, der Hamiltonoperator

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{x}). \quad (1.12)$$

Das Verhalten des quantenmechanischen Systems wird durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben. ψ ist eine von der Zeit t und den Koordinaten \mathbf{x} abhängige Funktion, $(t, \mathbf{x}) \mapsto \psi(t, \mathbf{x})$. Gegeben die Funktion bei $t = 0$, $\psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})$ ist die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi \quad (1.13)$$

festgelegt. Analog ist die Vorschrift für Systeme von N Teilchen, dass der Impuls $\mathbf{p}^{(i)}$ des i -ten Teilchens durch $\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{x}^{(i)}}$ ersetzt wird. Die N -Teilchen-Wellenfunktion ist dann eine Funktion $(t, \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}) \mapsto \psi(t, \mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)})$, die (1.13) erfüllt, mit dem Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{x}^{(i)}} + V(\mathbf{x}^{(1)}, \dots, \mathbf{x}^{(N)}) \quad (1.14)$$

Wenn es sich um identische Teilchen handelt, muss in $d = 3$ weiters gelten, dass die Wellenfunktion bei Permutationen total symmetrisch (Bosonen) oder total antisymmetrisch (Fermionen) ist. Für $N = 2$ heißt das für Bosonen

$$\psi(t, \mathbf{x}^{(2)}, \mathbf{x}^{(1)}) = \psi(t, \mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}) \quad (1.15)$$

und für Fermionen

$$\psi(t, \mathbf{x}^{(2)}, \mathbf{x}^{(1)}) = -\psi(t, \mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}) \quad (1.16)$$

Dies wird später in der Vorlesung ausgeführt.

Es sei gleich vorweggenommen — dies ist eine der erfolgreichsten Hypothesen der Physik. Wir werden im Verlauf dieses Kapitels bereits sehen, dass sie wichtige Beispiele von Energiespektren richtig voraussagt. Die Gleichung (1.14) (bzw. ihre Verallgemeinerung mit Spin) und Coulombwechselwirkung spielt eine zentrale Rolle in großen Teilen der Physik.

1.1.4 Linearität

Ausführlich ausgeschrieben lautet die Gleichung (1.13)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(t, \mathbf{x}) \quad (1.17)$$

wobei Δ der d -dimensionale Laplaceoperator ist:

$$(\Delta \psi)(t, \mathbf{x}) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}(t, \mathbf{x}) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2}(t, \mathbf{x}) + \dots + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_d^2}(t, \mathbf{x}) \quad (1.18)$$

Die Schrödingergleichung (1.17) ist also eine lineare partielle Differentialgleichung – linear deshalb, weil keine höheren Potenzen (oder andere Funktionen) von ψ vorkommen. Somit gilt: wenn ψ_1 und ψ_2 zwei Lösungen von (1.17) sind, und λ_1, λ_2 komplexe Zahlen, dann ist auch $\lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2$ eine Lösung von (1.17).

Der Laplaceoperator Δ ist ein linearer Differentialoperator. Das Potential V wirkt auf die Wellenfunktion in der Form

$$(V\psi)(t, \mathbf{x}) = V(\mathbf{x})\psi(t, \mathbf{x}) \quad (1.19)$$

Aus diesem Grund nennt man V einen *Multiplikationsoperator*. Man nennt Operatoren von der Form (1.12) *Schrödingeroperatoren*.

Die Gleichung hat die Form einer Evolutionsgleichung für die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion; entsprechend ist das Anfangswertproblem: gegeben $\psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})$, finde $\psi(t, \mathbf{x})$ als Lösung von $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$.

1.1.5 Kontinuitätsgleichung

Wenn ψ eine Lösung der Schrödingergleichung (1.13) ist, dann erfüllen

$$\rho(t, \mathbf{x}) = |\psi(t, \mathbf{x})|^2 \quad (1.20)$$

und

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{x}) = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \left(\overline{\psi(t, \mathbf{x})} \nabla \psi(t, \mathbf{x}) \right) \quad (1.21)$$

die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (1.22)$$

Um dies zu zeigen, betrachten wir die Zeitableitung des Betragsquadrats

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\overline{\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) \right) \\ &= \overline{\frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x})} \cdot \psi(t, \mathbf{x}) + \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (1.23)$$

Die zur Schrödingergleichung (1.17) komplex konjugierte Gleichung ist

$$-i\hbar \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \overline{\psi(t, \mathbf{x})} + V(\mathbf{x}) \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \quad (1.24)$$

weil $\overline{\Delta\psi} = \Delta\bar{\psi}$ und V reell ist. Einsetzen in (1.23) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 &= \frac{1}{i\hbar} \left(\bar{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi - \psi \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \bar{\psi} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} (\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} \nabla \cdot (\bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}) \\ &= -\nabla \cdot \mathbf{j} \end{aligned} \quad (1.25)$$

mit dem angegebenen Strom \mathbf{j} .

Um den zugehörigen Erhaltungssatz in Integralform zu bekommen, betrachten wir ein Volumen $\Omega \subset \mathbb{R}^d$, mit Rand $\partial\Omega$ und integrieren (1.22) über Ω . Dies ergibt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega \subset \mathbb{R}^d} \rho(t, \mathbf{x}) \, d^d \mathbf{x} = \int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t}(t, \mathbf{x}) \, d^d \mathbf{x} = - \int_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) \, d^d \mathbf{x}, \quad (1.26)$$

durch Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes erhalten wir die integrale Form der Kontinuitätsgleichung,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega \subset \mathbb{R}^d} \rho(t, \mathbf{x}) \, d^d \mathbf{x} = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) \cdot d\mathbf{n}, \quad (1.27)$$

wobei \mathbf{n} die nach außen orientierte Normale auf den Rand ist ¹

Wenn ψ so schnell abfällt, dass $\int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} |\psi|^2 < \infty$ und das Oberflächenintegral für $\Omega \nearrow \mathbb{R}^d$ verschwindet, gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}^d} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = 0. \quad (1.28)$$

Diese Gleichung besagt, wenn $\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} < \infty$, gilt $\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} < \infty$ für alle $t \geq 0$ und

$$\int |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = \int |\psi_0(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x}. \quad (1.29)$$

1.1.6 Inneres Produkt und Norm

Eine natürliche Arena für Wellenfunktionen ist also der Raum der quadratintegrierbaren Funktionen:

$$L^2(\mathbb{R}^d) = \{ \psi : \mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C} : \psi \text{ messbar, } \int_{\mathbb{R}^d} |\psi(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} < \infty \} / \mathcal{N}. \quad (1.30)$$

(der Nullraum \mathcal{N} ist die Menge der Funktionen, für die das Integral über ihr Absolutquadrat verschwindet; das Herausfaktorisieren von \mathcal{N} bedeutet,

¹in d Dimensionen gilt der Gauß'sche Satz in derselben Form. Eine koordinatenunabhängige Definition des Integrationsmaßes am Rand erhält man mit Differentialformen: das Vektorfeld v hat eine zugeordnete 1-Form. Die Divergenz von v kann dann in der Form $\text{div } v = *d*v$ geschrieben werden, wobei $*v$ die zu v duale $(d-1)$ -Form ist und d die äußere Ableitung. Dann ist $\text{div } v$ mal der Volumensform einfach $d*v$, und mit dem Stokes'schen Satz wird $\int_{\Omega} d*v = \int_{\partial\Omega} *v$.

dass der L^2 -Raum aus Äquivalenzklassen von Funktionen besteht). L^2 ist ein Hilbertraum mit dem inneren Produkt

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} \overline{\phi(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}). \quad (1.31)$$

Dieses innere Produkt induziert die L^2 -Norm

$$\|f\| = \sqrt{\langle f | f \rangle} \quad (1.32)$$

(1.29) besagt, dass die durch die Schrödingergleichung gegebene Zeitentwicklung die L^2 -Norm erhält.

Der Hamiltonoperator H ist allerdings nicht auf alle $\psi \in L^2(\mathbb{R}^d)$ anwendbar, sondern nur auf ψ aus dem Definitionsbereich \mathcal{D}_H von H ; das ist der Teilraum der $\psi \in L^2(\mathbb{R}^d)$, deren partielle Ableitungen bis zur zweiten Ordnung, sowie $V\psi$, ebenfalls quadratintegrierbar sind, sodass $H\psi$ ebenfalls im $L^2(\mathbb{R}^d)$ ist.

1.1.7 Symmetrie und Selbstadjungiertheit

Der Hamiltonoperator H ist *hermite'sch*: für alle $\phi, \psi \in \mathcal{D}_H$ ist

$$\langle H\phi | \psi \rangle = \langle \phi | H\psi \rangle. \quad (1.33)$$

Um dies zu zeigen, können wir wegen der Linearität die beiden Terme in $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$ separat behandeln. Da V reell ist, gilt

$$\begin{aligned} \langle V\phi | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} \overline{(V\phi)(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} V(\mathbf{x}) \overline{\phi(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} \overline{\phi(\mathbf{x})} V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} d^d \mathbf{x} \overline{\phi(\mathbf{x})} (V\psi)(\mathbf{x}) \\ &= \langle \phi | V\psi \rangle \end{aligned} \quad (1.34)$$

Um die Wirkung von Δ von ϕ auf ψ "überzuwälzen", integrieren wir partiell. Wir betrachten zunächst den Term $\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}$ im Laplaceoperator, und das zugehörige Integral über x_1 . Wir verwenden die Notation $\mathbf{x}_\perp = (x_2, \dots, x_d)$, sodass $\mathbf{x} = (x_1, \mathbf{x}_\perp)$ ist. Weil ϕ und ψ in \mathcal{D}_H sind, gilt²

$$\lim_{|x_1| \rightarrow \infty} \frac{\partial \overline{\phi}}{\partial x_1}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \psi(x_1, \mathbf{x}_\perp) = 0, \quad (1.35)$$

und

$$\lim_{|x_1| \rightarrow \infty} \overline{\phi}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \frac{\partial \psi}{\partial x_1}(x_1, \mathbf{x}_\perp) = 0. \quad (1.36)$$

²dies wäre für allgemeine Funktionen im L^2 nicht korrekt; es ist aber der Fall, weil auch $\Delta\phi$ und $\Delta\psi$ quadratintegrierbar sind. Strenggenommen gilt diese Aussage nur fast überall in \mathbf{x}_\perp , was für unser Argument aber ausreicht, da am Ende über \mathbf{x}_\perp integriert wird.

Damit fallen bei der nun folgenden partiellen Integration die Randterme weg:

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_1^2}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \psi(x_1, \mathbf{x}_\perp) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{\partial^2 \bar{\phi}}{\partial x_1^2}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \psi(x_1, \mathbf{x}_\perp) \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_1}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \frac{\partial \psi}{\partial x_1}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \\
&= + \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \bar{\phi}(x_1, \mathbf{x}_\perp) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}(x_1, \mathbf{x}_\perp).
\end{aligned} \tag{1.37}$$

Durch Integration über \mathbf{x}_\perp (und Wiederholung des Arguments für x_2, \dots, x_d erhalten wir also

$$\langle \Delta \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \Delta \psi \rangle. \tag{1.38}$$

Allgemeiner definiert man den *adjungierten Operator* A^\dagger eines linearen Operators A durch die Gleichung

$$\langle \phi | A^\dagger \psi \rangle = \langle A \phi | \psi \rangle \tag{1.39}$$

Der adjungierte Operator ist ebenfalls linear, da die Abbildung $\psi \mapsto \langle A \phi | \psi \rangle$ für jedes ϕ linear in ψ ist). Der Definitionsbereich des adjungierten Operators enthält \mathcal{D}_A und ist i.a. strikt größer.

Ein Operator, der die Gleichung (1.33) erfüllt, wird oft auch als *symmetrisch* bezeichnet. Wenn der Definitionsbereich \mathcal{D}_H groß genug ist, insbesondere bezüglich der L^2 -Norm dicht im L^2 liegt,³ so nennt man H *selbstadjungiert*. Nicht jeder symmetrische Operator ist auch selbstadjungiert, aber für eine sehr große Klasse von Potentialen V , die alle für uns interessanten Anwendungen umfasst, ist der Schrödingeroperator (1.12) selbstadjungiert.⁴

1.1.8 Determiniertheit

Wenn der Hamiltonoperator selbstadjungiert ist, dann hat die Schrödingergleichung für jede gegebene Anfangsbedingung eine eindeutige Lösung für alle Zeiten $t \in \mathbb{R}$. Somit bestimmt die Anfangsbedingung ψ_0 die Wellenfunktion $\psi(t)$ bei allen späteren Zeiten eindeutig: *die Schrödingerdynamik ist deterministisch*. Der statistische Charakter der Quantentheorie folgt deshalb nicht aus der mathematischen Formulierung, sondern ist ein weiteres physikalisches Postulat.

Die Abbildung $U(t, 0)$, definiert durch die Gleichung

$$\psi(t) = U(t, 0)\psi_0, \tag{1.40}$$

heißt *Zeitentwicklungsoperator*. Die Wirkung dieses Operators ist es also, aus der Wellenfunktion zur Zeit $t = 0$ die zur Zeit t zu machen. Da die Schrödingergleichung linear ist, ist auch der Zeitentwicklungsoperator ein linearer Operator.

³Diese Bedingung schließt aus, dass es Wellenfunktionen gibt, die im Sinne des inneren Produkts orthogonal auf \mathcal{D}_H stehen.

⁴z.B. in $d = 3$ Dimensionen für alle $V \in L^2 + L^\infty$, insbesondere also für atomare Potentiale wie das Coulombpotential.

Dass die Quantendynamik für alle Zeiten existiert, zeigt, dass die Quantenmechanik dieser Hinsicht angenehmer ist als die klassische Mechanik. Die klassische Dynamik hat nämlich diese Eigenschaft i.a. nicht: wenn attraktive, nach unten unbeschränkte Potentiale (wie z.B. das Newton'sche Gravitationspotential) vorkommen, kann die Dynamik in endlicher Zeit zu einer Singularität führen.

1.1.9 Unitarität der Zeitentwicklung

Wir betrachten nun analog für zwei Lösungen ϕ und ψ von (1.13) die zeitliche Ableitung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\overline{\phi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) \right) &= \left(-i\hbar \frac{\partial \overline{\phi}}{\partial t} \psi + \overline{\phi} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) (t, \mathbf{x}) \\ &= (\overline{\phi} H \psi - \overline{H \phi} \psi) (t, \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (1.41)$$

Wir nehmen nun an, dass sowohl ψ und ϕ als auch die ersten beiden partiellen Ableitungen dieser Funktionen quadratintegrierbar sind, integrieren \mathbf{x} über den \mathbb{R}^d (und dürfen unter diesen Voraussetzungen die Zeitableitung mit dem Integral vertauschen). Mit (1.31) ergibt sich dann

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \phi(t) | H \psi(t) \rangle - \langle H \phi(t) | \psi(t) \rangle = 0, \quad (1.42)$$

da H selbstadjungiert ist. Mit (1.40) heißt das: für alle ϕ und ψ in \mathcal{D}_H gilt:

$$\langle U(t, 0) \phi | U(t, 0) \psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle. \quad (1.43)$$

Der Zeitentwicklungsoperator ist *unitär*.

1.1.10 Zeitumkehr

Wenn $(t, \mathbf{x}) \mapsto \psi(t, \mathbf{x})$ eine Lösung von (1.13) ist, dann ist auch χ , definiert durch

$$\chi(t, \mathbf{x}) = \overline{\psi(-t, \mathbf{x})} \quad (1.44)$$

eine Lösung von (1.13).

1.1.11 Stationäre Zustände

Wir machen den Ansatz

$$\psi(t, \mathbf{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \phi(\mathbf{x}) \quad (1.45)$$

für die Lösung der Schrödingergleichung (1.13). Die linke Seite wird

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = E \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \phi(\mathbf{x}), \quad (1.46)$$

die rechte weil H zeitunabhängig ist,

$$H \left(e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \phi \right) (t, \mathbf{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} (H \phi)(\mathbf{x}), \quad (1.47)$$

weil H keine Zeitableitungen enthält. Kürzen ergibt die zeitunabhängige (stationäre) Schrödingergleichung

$$H\phi = E\phi. \quad (1.48)$$

(1.48) ist eine Eigenwertgleichung für den Operator H ; wobei E die Energieeigenwert ist und ϕ die zu E gehörende Eigenfunktion. Die Normierung für ψ gibt in natürlicher Weise die Normierung der Eigenfunktion ϕ : $\int |\phi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = 1$.

Da H selbstadjungiert ist, ist der Eigenwert E in (1.48) reell, denn aus (1.48) folgt

$$\langle \phi | H\phi \rangle = \langle \phi | E\phi \rangle = E\langle \phi | \phi \rangle = E \quad (1.49)$$

und

$$\langle H\phi | \phi \rangle = \langle E\phi | \phi \rangle = \bar{E}\langle \phi | \phi \rangle = \bar{E} \quad (1.50)$$

Da H symmetrisch ist, sind beide Ausdrücke gleich, also ist E reell.

Caveat: es gibt Operatoren, die keine Eigenwerte mit normierbarer Eigenfunktion haben; dies ist keine mathematische Spitzfindigkeit, sondern physikalisch natürlich. Dies wird noch anhand von Beispielen illustriert.

Der Ansatz (1.45) ist ein spezieller Faktorisierungsansatz der Wellenfunktion in Funktionen von t und von \mathbf{x} , $\psi(t, \mathbf{x}) = g(t)\phi(\mathbf{x})$. Aus der Unitarität der Zeitentwicklung folgt, dass $|g(t)| = 1$ sein muss (Übung), also als Phasenfaktor geschrieben werden kann.

1.1.12 Skalierungen

Wir untersuchen jetzt das Verhalten unter Reskalierungen von Zeit und Raum. Dies ist nützlich, um natürliche Einheiten für gegebene Probleme zu finden.

Wir betrachten zunächst die zeitabhängige Schrödingergleichung im Fall ohne Potential, d.h. $V = 0$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}). \quad (1.51)$$

Gegeben eine Zeit T und eine Länge L , führen wir dimensionslose Variablen

$$\tau = \frac{t}{T} \quad \text{and} \quad \xi = \frac{\mathbf{x}}{L} \quad (1.52)$$

ein. In anderen Worten messen wir die Zeit in Einheiten T und den Abstand in Einheiten L . Definiere

$$\tilde{\psi}(\tau, \xi) = \psi(T\tau, L\xi). \quad (1.53)$$

Umgekehrt heißt das $\psi(t, \mathbf{x}) = \tilde{\psi}(\frac{t}{T}, \frac{\mathbf{x}}{L})$. Die Kettenregel gibt beim Differenzieren

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}) &= \frac{1}{T} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tau}(\tau, \xi) \\ \Delta \psi(t, \mathbf{x}) &= \frac{1}{L^2} (\Delta_{\xi} \tilde{\psi})(\tau, \xi) \end{aligned} \quad (1.54)$$

(wobei der Index ξ am Laplaceoperator in der letzten Gleichung daran erinnern soll, dass dies eine Ableitung nach ξ ist; dieser Index wird im Folgenden wieder weggelassen). Damit wird (1.51)

$$i \frac{\hbar}{T} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tau}(\tau, \xi) = -\frac{\hbar^2}{2mL^2} \Delta \tilde{\psi}(\tau, \xi). \quad (1.55)$$

Die beiden Koeffizienten auf der linken und rechten Seite sind Energien. Wenn

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \quad (1.56)$$

gleich $\frac{\hbar}{T}$ ist, dann geht (1.51) über in

$$i \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \tau}(\tau, \xi) = -\Delta \tilde{\psi}(\tau, \xi). \quad (1.57)$$

Mit anderen Worten: wenn man eine Längenskala L festlegt, fixiert sie dann eine Zeitskala T und eine Energieskala E_L , sodass die Gleichung eine einfache, dimensionslose Form annimmt, mit Koeffizienten vom Betrag 1.

Beim Übergang zu den dimensionslosen Ortsvariablen ist noch die Normierung der Wellenfunktion zu beachten, da im räumlichen Integral für die L^2 -Norm beim Reskalieren ein zusätzlicher Faktor entsteht: das Absolutquadrat der Wellenfunktion transformiert sich als eine Dichte. Im Detail:

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^d} \left| \tilde{\psi}\left(\frac{t}{T}, \frac{\mathbf{x}}{L}\right) \right|^2 d^d \mathbf{x} \quad (1.58)$$

Mit $\xi = \frac{\mathbf{x}}{L}$ wird $d^d \mathbf{x} = L^d d^d \xi$, also ist

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = L^d \int_{\mathbb{R}^d} \left| \tilde{\psi}(\tau, \xi) \right|^2 d^d \xi \quad (1.59)$$

Wenn ψ normiert ist, $\int |\psi|^2 = 1$, dann ist also

$$\Psi(\tau, \xi) = L^{-\frac{d}{2}} \psi(T\tau, L\xi) \quad (1.60)$$

ebenfalls normiert: $\int |\Psi(\tau, \xi)|^2 d^d \xi = 1$. Diese Umnormierung ist aus demselben Grund wie die Normierung erlaubt: die Schrödingergleichung ist linear und homogen.

Eine Längenskala L wird in natürlicher Weise festgelegt, wenn man die stationäre Schrödingergleichung mit Potential $V \neq 0$ betrachtet. Ausgehend von

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{x}) \right) \phi(\mathbf{x}) = E \phi(\mathbf{x}) \quad (1.61)$$

erhält man mit $\xi = \frac{\mathbf{x}}{L}$ und $\tilde{\phi}(\xi) = \phi(L\xi)$ beim Differenzieren wieder einen Faktor L^{-2} und somit nach Division durch die in (1.56) gegebene Energie E_L

$$\left(-\Delta_\xi + \frac{2mL^2}{\hbar^2} V(L\xi) \right) \tilde{\phi}(\xi) = \frac{2mL^2}{\hbar^2} E \tilde{\phi}(\xi) \quad (1.62)$$

Mit dem dimensionslosen Potential

$$U(\xi) = \frac{1}{E_L} V(L\xi) \quad (1.63)$$

wird das

$$(-\Delta_\xi + U(\xi)) \tilde{\phi}(\xi) = \frac{E}{E_L} \tilde{\phi}(\xi) \quad (1.64)$$

Das Verhältnis $\frac{E}{E_L}$ auf der rechten Seite zeigt nochmals, dass wir nun die Energien in Einheiten von E_L zählen. Für natürliche Einheiten sollten die Koeffizienten der Gleichung in der Größenordnung 1 sein, also sollte $U(\xi)$ von der Ordnung 1 sein. (Mit “von der Ordnung 1” ist hier nur gemeint: nicht 10^4 oder 10^{10}) Wenn das erfüllbar ist, legt V eine natürliche Längeneinheit fest. In diesem Fall können wir L durch die Bedingung

$$\frac{mL^2}{\hbar^2} |V(L)| = 1 \quad (1.65)$$

festlegen. Das Weglassen des Faktors 2 im Vergleich zu (1.63) (oder auch das Verwenden anderer Vorfaktoren) ist natürlich reine Konventionssache.

Als Beispiel betrachten wir das Elektron im Coulombpotential, d.h. $m = m_e$, die Elektronmasse, und

$$V(\mathbf{x}) = -\frac{e^2}{r}, \quad r = |\mathbf{x}| \quad (1.66)$$

wobei e die Elementarladung ist. Die Bedingung (1.65) ergibt dann als natürliche Länge den *Bohr'schen Radius*

$$L = L_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (1.67)$$

Die zugehörige Energie

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2m_e L_B^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{L_B} = \frac{m_e}{2} \frac{e^4}{\hbar^2} \quad (1.68)$$

ist die Energieeinheit *Rydberg*.

1.1.13 Zahlenwerte und Größenordnungen

In SI-Einheiten ist $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Js, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C, und $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ kg. Wesentlich natürlicher sind hier aber die Einheiten Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m), Attosekunden ($1 \text{ as} = 10^{-18}$ s), und Elektronenvolt (eV). Mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} \hbar c &= 1.97 \text{ keV \AA} \\ m_e c^2 &= 511 \text{ keV} \end{aligned} \quad (1.69)$$

sowie dem Wert für die Lichtgeschwindigkeit,

$$c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 3 \frac{\text{\AA}}{\text{as}}, \quad (1.70)$$

und dem Wert der dimensionslosen *Feinstrukturkonstanten*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \quad (1.71)$$

erhält man dann leicht

$$L_B = \frac{\hbar c}{m_e c^2} \frac{1}{\alpha} = 0.53 \text{ \AA} \quad (1.72)$$

und

$$E_{L_B} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 = 13.6 \text{ eV} \quad (1.73)$$

und die natürliche Zeitskala T als

$$T = \frac{\hbar}{E_{L_B}} = \frac{1}{\alpha^2 c} \frac{\hbar c}{m_e c^2} = 24 \text{ as.} \quad (1.74)$$

1.2 Der harmonische Oszillator

Als erstes Beispiel betrachten wir nun den harmonischen Oszillator in der Quantenmechanik, zunächst in einer Dimension, dann in mehreren.

Der Oszillator stellt sich dabei in vielerlei Hinsicht als das ideale Quantensystem heraus: die Eigenwerte des Hamiltonoperators bilden, für den Oszillator mit klassischer Kreisfrequenz ω , eine aufsteigende Folge $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Mit der Interpretation, dass diese Eigenwerte das *Energiespektrum* des Oszillators sind, d.h. die Energien, die der Oszillator haben kann, begründet somit die Schrödingergleichung die Planck'sche Quantenhypothese: das Energiespektrum des Oszillators besteht aus Eigenwerten mit Abstand $\hbar\omega$. Energie kann dem Oszillator also nur in ganzzahligen Vielfachen dieser Energie zugeführt oder entnommen werden.⁵

Die Eigenfunktionen zu diesen Energieeigenwerten werden dann als die möglichen *stationären Zustände* des Oszillators bezeichnet. Sie bilden eine *Orthonormalbasis* des Raums der quadratintegrierbaren Funktionen, d.h. jede andere Wellenfunktion kann in diese Eigenfunktionen entwickelt werden. Mit der Zeitentwicklung der Eigenfunktionen (1.45) erhält man dann die Zeitentwicklung für eine allgemeine Anfangsbedingung als Fourierreihe.

Eine Besonderheit des harmonischen Oszillators sind die *kohärenten Zustände*. Sie sind einerseits konzeptionell wichtig, da sie sehr nahe am klassischen Verhalten sind, sie spielen in der Quantenoptik eine wichtige Rolle, und andererseits ergeben sie mathematisch die erzeugende Funktion für alle ϕ_n .

Die zur Lösung eingeführte Algebra der Auf- und Absteigeoperatoren spielt eine wesentliche Rolle in der Vielteilchentheorie und Quantenfeldtheorie – Systeme freier Teilchen sind allgemein als Systeme von Oszillatoren darstellbar.

1.2.1 Der eindimensionale Oszillator

Im Fall $d = 1$ ist die Hamiltonfunktion des klassischen Systems $h(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ mit $V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2$. Hier ist die Federkonstante k gleich in der Form $m\omega^2$ mit der klassischen Schwingungsfrequenz $\omega > 0$ geschrieben. Der Hamiltonoperator ist also

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad (1.75)$$

⁵Die elektromagnetische Strahlung im Hohlraum ist, klassisch gesehen, ein Hamilton'sches System aus unendlich vielen Oszillatoren (einer zu jeder im Hohlraum möglichen Frequenz und Polarisationsrichtung).

Hier wählen wir die Längeneinheit durch die Bedingung $\frac{2mL^2}{\hbar^2} V(2L) = 1$. Dies ergibt

$$L = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}, \quad E_L = \hbar\omega, \quad T = \frac{1}{\omega}. \quad (1.76)$$

Mit $\xi = x/L$ wird dann $H = \hbar\omega \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{1}{4}\xi^2 \right)$ und die Schrödingergleichung ist

$$i\dot{\psi}(\tau, \xi) = -\psi''(\tau, \xi) + \frac{\xi^2}{4}\psi(\tau, \xi) \quad (1.77)$$

wobei $\dot{\psi}$ die Ableitung von ψ nach τ und ψ' die Ableitung nach ξ bezeichnet. Per Separationsansatz betrachten wir zuerst die stationäre Schrödingergleichung

$$-\phi''(\xi) + \frac{\xi^2}{4}\phi(\xi) = \varepsilon\phi(\xi) \quad (1.78)$$

mit der Normierungsbedingung $\int_{-\infty}^{\infty} d\xi |\phi(\xi)|^2 = 1$. Zur Lösung verwenden wir die Identität

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2}\xi \right) \left(\frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2}\xi \right) \phi &= -\phi'' - \left(\frac{\xi}{2}\phi \right)' + \frac{\xi}{2}\phi' + \frac{1}{4}\xi^2\phi \\ &= -\phi'' + \frac{1}{4}\xi^2\phi - \frac{1}{2}\phi \end{aligned} \quad (1.79)$$

Mit der Bezeichnung

$$a_{\pm} = \mp \frac{d}{d\xi} + \frac{1}{2}\xi \quad (1.80)$$

folgt

$$H = \hbar\omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right) \quad (1.81)$$

Als Operator, der auf ϕ wirkt, ist der in (1.79) vorkommende Ausdruck

$$-\left(\frac{\xi}{2}\phi \right)' + \frac{\xi}{2}\phi' = \left(\frac{\xi}{2} \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \frac{\xi}{2} \right) \phi \quad (1.82)$$

ein Kommutator: es wird die Differenz zwischen zwei verschiedenen Termen genommen: im ersten wirkt zuerst die Ableitung nach ξ , dann die Multiplikation mit ξ auf ϕ , im zweiten ist es umgekehrt. Die Produktregel gibt für diesen Kommutator die Identität

$$\left(\frac{\xi}{2} \frac{d}{d\xi} - \frac{d}{d\xi} \frac{\xi}{2} \right) \phi = \frac{1}{2}\phi, \quad (1.83)$$

kurz (da für alle $\phi \in \mathcal{D}_H$ gültig) $[\xi, \frac{d}{d\xi}] = \mathbb{1}$ (die $\mathbb{1}$ auf der rechten Seite bezeichnet die Identität: $\mathbb{1}\phi = \phi$).

Die allgemeine Definition des Kommutators zweier Operatoren A und B ist

$$[A, B] = AB - BA. \quad (1.84)$$

Man verifiziert durch partielle Integration, dass a_+ im Sinne von (1.39) adjungiert zu a_- ist: $a_+ = a_-^\dagger$.⁶ Für jedes $\phi \in \mathcal{D}_H$, das $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ erfüllt, gilt dann

$$\begin{aligned} \langle \phi | H\phi \rangle &= \hbar\omega \langle \phi | (a_+a_- + \frac{1}{2})\phi \rangle \\ &= \hbar\omega (\langle a_- \phi | a_- \phi \rangle + \frac{1}{2}) \\ &= \hbar\omega (\|a_- \phi\|^2 + \frac{1}{2}) \\ &\geq \frac{1}{2} \hbar\omega. \end{aligned} \tag{1.85}$$

Für eine normierte Eigenfunktion ϕ gilt $\langle \phi | H\phi \rangle = \langle \phi | E\phi \rangle = E$, also muss jeder Eigenwert E von H die Ungleichung

$$E \geq \frac{1}{2} \hbar\omega \tag{1.86}$$

erfüllen. Gleichheit gilt in (1.85) genau dann, wenn $a_- \phi = 0$ ist, d.h.

$$\phi'(\xi) + \frac{\xi}{2} \phi(\xi) = 0. \tag{1.87}$$

Die normierte Lösung dieser Gleichung ist

$$\phi_0(\xi) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{\xi^2}{4}} \tag{1.88}$$

und sie ist eine Eigenfunktion von H zum Eigenwert $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. Wegen (1.85) ist das der kleinste mögliche Eigenwert von H , die *Grundzustandsenergie*. Die Wellenfunktion ϕ_0 ist, als Vektor im $L^2(\mathbb{R})$, der *Grundzustand* von H . Im Gegensatz zum klassischen harmonischen Oszillator ist die niedrigste mögliche Energie hier positiv; sie wird auch als *Nullpunktsenergie* bezeichnet.

Die Kommutatorrelation (1.83) ändert sich bei Reskalierung von ξ nicht, und insbesondere erhält man daraus für den Ortsoperator x und den Impulsoperator $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ die *Heisenberg'sche Vertauschungsrelation*

$$[x, p] = i\hbar \mathbb{1}. \tag{1.89}$$

1.2.2 Das Spektrum des harmonischen Oszillators

Satz. *Alle Eigenwerte von H sind gegeben durch*

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

Zu jedem E_n gehört genau eine normierte Eigenfunktion ϕ_n , nämlich

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} a_+^n \phi_0. \tag{1.91}$$

Die Menge von Funktionen $\{\phi_n : n \in \mathbb{N}_0\}$ ist eine Orthonormalbasis von $L^2(\mathbb{R})$, d.h. $\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{m,n}$, und wenn $f \in L^2(\mathbb{R})$ auf allen ϕ_n orthogonal steht, $\langle \phi_n | f \rangle = 0$ für alle n , dann ist $f = 0$.

⁶Oft wird deshalb a_- einfach mit a und $a_+ = a^\dagger$ bezeichnet. Dann ist $H = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$, und die Kommutatorrelation lautet $[a, a^\dagger] = \mathbb{1}$.

Zur Vorbereitung des Beweises berechnen wir den Kommutator von a und a^\dagger . Das Produkt $a_+a_-\phi$ ist in (1.79) gegeben; analog findet man $a_-a_+\phi = -\phi'' + \frac{1}{4}\xi^2\phi + \frac{1}{2}\phi$. Die Differenz $(a_-a_+ - a_+a_-)\phi = \phi$ für alle ϕ , also ist

$$[a_-, a_+] = 1 \quad (1.92)$$

Damit bekommt man mit einfacher Algebra

$$a_+a_- a_+ = a_+(a_+a_- + [a_-, a_+]) = a_+(a_+a_- + 1) \quad (1.93)$$

und allgemein

$$a_+a_- a_+^n = a_+^n(a_+a_- + n) \quad (1.94)$$

somit gilt für $\tilde{\phi}_n = a_+^n\phi_0$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar\omega} H\tilde{\phi}_n &= (a_+a_- + \frac{1}{2})a_+^n\phi_0 \\ &= a_+^n(a_+a_- + n + \frac{1}{2})\phi_0 \\ &= a_+^n(n + \frac{1}{2})\phi_0 \\ &= (n + \frac{1}{2})a_+^n\phi_0 \\ &= (n + \frac{1}{2})\tilde{\phi}_n. \end{aligned} \quad (1.95)$$

Im Schritt von der zweiten zur dritten Zeile wurde $a_-\phi_0 = 0$ verwendet, im Schritt von der dritten zur vierten Zeile die Linearität des Operators a_+^n .

$\tilde{\phi}_n$ ist also eine Eigenfunktion von H zum Eigenwert E_n . Der Vorfaktor in (1.91) ist $\|\tilde{\phi}_n\|^{-1}$, sodass ϕ_n normiert ist.

Es bleibt zu zeigen, dass es keine weiteren Eigenwerte mit quadratintegrierbaren Eigenfunktionen gibt. Zunächst folgt (ebenso wie in der Eigenwerttheorie für Matrizen) aus der Symmetrie von H , dass Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal sind. Denn wenn $H\phi = E\phi$ und $H\phi' = E'\phi'$ mit $\phi \neq 0$ und $\phi' \neq 0$, dann sind E und E' reell, und

$$\begin{aligned} 0 &= \langle H\phi | \phi' \rangle - \langle \phi | H\phi' \rangle \\ &= \langle E\phi | \phi' \rangle - \langle \phi | E'\phi' \rangle \\ &= \bar{E}\langle \phi | \phi' \rangle - E'\langle \phi | \phi' \rangle \\ &= E\langle \phi | \phi' \rangle - E'\langle \phi | \phi' \rangle \\ &= (E - E')\langle \phi | \phi' \rangle \end{aligned} \quad (1.96)$$

Wenn $E \neq E'$ ist, muss also $\langle \phi | \phi' \rangle = 0$ sein. Es genügt also, zu zeigen, dass nur die Funktion $f = 0$ auf allen ϕ_n orthogonal sein kann. Dies wird am Ende des Abschnitts, nach der Einführung der kohärenten Zustände, getan.

1.2.3 Die Eigenfunktionen

Die Eigenfunktionen ϕ_n sind – bis auf eine Skalierung – bekannte spezielle Funktionen, die Hermitefunktionen. Denn für differenzierbare Funktionen f gilt

$$a_+f = -\left(\frac{d}{d\xi} - \frac{\xi}{2}\right)f = e^{\frac{\xi^2}{4}} \left(-\frac{d}{d\xi}\right) \left(e^{-\frac{\xi^2}{4}}f\right) \quad (1.97)$$

also ist

$$\begin{aligned} (a_+^n \phi_0)(\xi) &= (2\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{\frac{\xi^2}{4}} \left(-\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \phi_0(\xi) e^{\frac{\xi^2}{2}} \left(-\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (1.98)$$

Die *Hermitepolynome* sind definiert durch

$$H_n(x) = e^{x^2} \left(-\frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2} \quad (1.99)$$

Die Substitution $x = \frac{\xi}{\sqrt{2}}$ ergibt

$$e^{\frac{\xi^2}{2}} \left(-\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} = 2^{-\frac{n}{2}} H_n\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right) \quad (1.100)$$

und somit

$$\phi_n(\xi) = \phi_0(\xi) \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right). \quad (1.101)$$

1.2.4 Eigenfunktionsentwicklung

Die Folge der Eigenfunktionen ϕ_0, ϕ_1, \dots von H definiert eine aufsteigende Folge von Unterräumen V_N , wobei V_N von ϕ_0, \dots, ϕ_N aufgespannt wird. Für jedes $\psi \in L^2$ ist dann die orthogonale Projektion von ψ auf den Unterraum V_N definiert, und gegeben durch

$$P_N \psi = \sum_{n=0}^N \langle \phi_n | \psi \rangle \phi_n \quad (1.102)$$

Die dadurch definierte Abbildung P_N ist linear, und ein Projektor, d.h.

$$P_N = P_N^\dagger = P_N^2. \quad (1.103)$$

Die Differenz $\chi_N = \psi - P_N \psi$ erfüllt dann für alle $m \in \{0, \dots, N\}$ die Gleichung

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | \chi_N \rangle &= \langle \phi_m | \psi - P_N \psi \rangle \\ &= \langle \phi_m | \psi - \sum_{n=0}^N \langle \phi_n | \psi \rangle \phi_n \rangle \\ &= \langle \phi_m | \psi \rangle - \sum_{n=0}^N \langle \phi_n | \psi \rangle \langle \phi_m | \phi_n \rangle \\ &= \langle \phi_m | \psi \rangle - \langle \phi_m | \psi \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.104)$$

Beim Übergang von der zweiten auf die dritte Zeile haben wir die Linearität des Skalarprodukts im zweiten Faktor verwendet, im nächsten Schritt die Orthogonalität der Eigenfunktionen, aufgrund derer nur der Summand mit $n = m$ beiträgt.

Es ist also ϕ_m orthogonal auf χ_N , wenn $m \leq N$ ist, und daraus folgt dasselbe für $P_N\psi$:

$$\langle P_N\psi | \chi_N \rangle = 0. \quad (1.105)$$

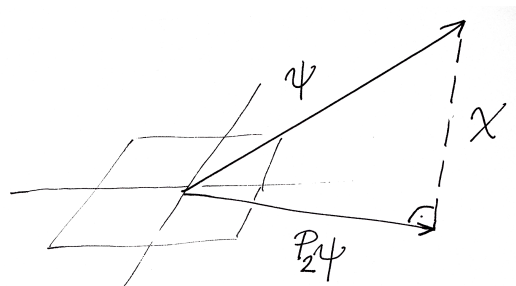
Damit wird

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \chi_N + P_N\psi | \chi_N + P_N\psi \rangle = \langle \chi_N | \chi_N \rangle + \langle P_N\psi | P_N\psi \rangle \quad (1.106)$$

da die gemischten Terme wegen (1.105) wegfallen. Es gilt also der Satz von Pythagoras in der Form

$$\|\psi\|^2 = \|\chi_N\|^2 + \|P_N\psi\|^2, \quad (1.107)$$

als Verallgemeinerung des im Bild skizzierten dreidimensionalen Falls.



Es ist

$$\begin{aligned} \langle P_N\psi | P_N\psi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^N \langle \phi_m | \psi \rangle \phi_m \mid \sum_{n=0}^N \langle \phi_n | \psi \rangle \phi_n \right\rangle \\ &= \sum_{m,n=0}^N \overline{\langle \phi_m | \psi \rangle} \langle \phi_n | \psi \rangle \langle \phi_m | \phi_n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^N |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1.108)$$

Damit wird (1.107)

$$\|\psi\|^2 = \|\chi_N\|^2 + \sum_{n=0}^N |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 \quad (1.109)$$

Da $\|\chi_N\|^2 \geq 0$ folgt daraus unmittelbar

$$\sum_{n=0}^N |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 \leq \|\psi\|^2 \quad (1.110)$$

Die rechte Seite ist unabhängig von N , und alle Terme in der Summe sind nichtnegativ, also gilt

$$\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 \leq \|\psi\|^2 < \infty \quad (1.111)$$

d.h. die Komponenten des Vektors ψ bzgl. der orthonormalen Funktionen ϕ_0, ϕ_1, \dots sind quadratsummierbar.

Aus (1.109) folgt außerdem $\|\chi_{N+1}\| \leq \|\chi_N\|$ für alle N . Wenn χ_N für $N \rightarrow \infty$ nicht gegen Null ginge, entstünde ein Widerspruch zur Vollständigkeit der ONB $\{\phi_n : n \in \mathbb{N}_0\}$: die absolute Konvergenz der Reihe in (1.111) impliziert, dass

$$\psi' = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N \langle \phi_n | \psi \rangle \phi_n \quad (1.112)$$

existiert. Wenn $\psi' \neq \psi$ wäre, dann wäre $\chi' = \psi' - \psi \neq 0$, aber auch orthogonal zu allen ϕ_n , im Widerspruch zur Vollständigkeit der ONB.

Es gilt also die *Parseval'sche Gleichung*: für alle $\psi \in L^2$ ist

$$\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = \|\psi\|^2 \quad (1.113)$$

und allgemeiner gilt für ψ und ψ' in L^2

$$\langle \psi | \psi' \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi' \rangle. \quad (1.114)$$

Man schreibt dies kürzer als die *Vollständigkeitsrelation*

$$\mathbb{1} = \sum_{n=0}^{\infty} |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (1.115)$$

wobei $\mathbb{1}$ für den Einsoperator steht. Der Summand $|\phi_n\rangle \langle \phi_n|$ ist der Projektor auf ϕ_n .

Zusammenfassend ist gezeigt, dass sich jede Anfangswellenfunktion $\psi_0 \in L^2$ als normkonvergente Reihe in den ϕ_n (*Eigenfunktionsentwicklung*) schreiben lässt:

$$\psi_0(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(\xi) \quad (1.116)$$

Die c_n sind gegeben durch

$$c_n = \langle \phi_n | \psi_0 \rangle \quad (1.117)$$

und es gilt

$$\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = \|\psi_0\|^2. \quad (1.118)$$

Der Übergang von ψ auf die Koeffizientenfolge $c_n = \langle \phi_n | \psi \rangle$ entspricht der Darstellung eines Vektors durch seine Komponenten in einer Basis. Jeder lineare Operator A , der auf quadratintegrierbare Funktionen anwendbar ist, hat eine entsprechende Matrixdarstellung

$$A_{m,n} = \langle \phi_m | A \phi_n \rangle. \quad (1.119)$$

Wenn $\psi = \sum_{n=0}^N c_n \phi_n$, dann ist $A\psi = \sum_{m=0}^N d_m \phi_m$ mit

$$d_m = \sum_{n=0}^N A_{m,n} c_n. \quad (1.120)$$

Wenn A stetig ist, dann gilt dies auch für die unendlichen Reihen,

$$\langle \phi_m | A\psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \phi_m | A\phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle. \quad (1.121)$$

1.2.5 Zeitentwicklung

Gemäß (1.45) und (1.90) ist die zu ϕ_n gehörige Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ⁷

$$\psi_n(\omega t, \xi) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(\xi) = e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} \phi_n(\xi). \quad (1.122)$$

Aufgrund der Linearität der Gleichung ist deshalb die Lösung zur Anfangsbedingung $\psi_0 = \sum_n c_n \phi_n$

$$\begin{aligned} \psi(\omega t, \xi) &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \sum_n c_n e^{-in\omega t} \phi_n(\xi) \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \sum_n c_n \frac{e^{-in\omega t}}{\sqrt{n!}} a_+^n \phi_0(\xi) \end{aligned} \quad (1.123)$$

Dies gilt zunächst für endliche Summen über n , da aber $c_n(\omega t) = c_n e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t}$ den gleichen Betrag hat wie c_n , ist die Reihe für jedes ψ_0 konvergent. Die Gleichung $|c_n(\omega t)| = |c_n|$ zeigt die Unitarität der Zeitentwicklung.

1.2.6 Kohärente Zustände

Kohärente Zustände wurden bereits von Schrödinger eingeführt. Sie sollen Eigenfunktionen des Operators a_- sein.

$$a_- v_\alpha = \alpha v_\alpha \quad (1.124)$$

Für $\alpha = 0$ ist das die Gleichung für die Grundzustandsfunktion ϕ_0 . Da a_- nicht hermite'sch ist, gibt es ansonsten keinen Grund, anzunehmen, dass α reell sein muss. Im Gegenteil, es wird sich herausstellen, dass *jede (!) komplexe Zahl α ein Eigenwert von a_- ist*. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind alle im L^2 , aber natürlich nicht orthogonal aufeinander.

Wenn (1.124) überhaupt eine Lösung mit $v_\alpha \in L^2(\mathbb{R})$ hat, dann ist

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | v_\alpha \rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle a_+^n \phi_0 | v_\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle \phi_0 | a_-^n v_\alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle \phi_0 | \alpha^n v_\alpha \rangle \\ &= \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle \phi_0 | v_\alpha \rangle \end{aligned} \quad (1.125)$$

⁷die dimensionslose Zeitkoordinate τ ist in unseren Einheiten für den harmonischen Oszillator $\tau = \omega t$; wir schreiben deshalb statt τ hier ωt .

Zur Festlegung der Norm von v_α fordern wir

$$\langle \phi_0 | v_\alpha \rangle = 1. \quad (1.126)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} v_\alpha &= \sum_{n \geq 0} \langle \phi_n | v_\alpha \rangle \phi_n \\ &= \sum_{n \geq 0} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \langle \phi_0 | v_\alpha \rangle \frac{a_+^n}{\sqrt{n!}} \phi_0 \\ &= \sum_{n \geq 0} \frac{(\alpha a_+)^n}{n!} \phi_0 \\ &= e^{\alpha a_+} \phi_0. \end{aligned} \quad (1.127)$$

Es gilt:

$$\langle v_\alpha | v_{\alpha'} \rangle = e^{\bar{\alpha} \alpha'} \quad (1.128)$$

Die Zeitentwicklung des kohärenten Zustands ist nach (1.123)

$$\begin{aligned} v_\alpha(\omega t, \xi) &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \sum_{n \geq 0} e^{-in\omega t} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{(a_+)^n}{\sqrt{n!}} \phi_0(\xi) \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \sum_{n \geq 0} \frac{(\alpha e^{-i\omega t} a_+)^n}{n!} \phi_0(\xi) \\ &= v_{\alpha(\omega t)}(\xi) \quad \text{mit} \quad \alpha(\omega t) = \alpha e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (1.129)$$

Die Zeitentwicklung rotiert also einfach die Zahl α in der komplexen Ebene.

Auch die Form des kohärenten Zustands im Ortsraum ist einfach, wie die folgende Rechnung zeigt. Für differenzierbare Funktionen f gilt

$$a_+ f = - \left(\frac{d}{d\xi} - \frac{\xi}{2} \right) f = -e^{\frac{\xi^2}{4}} \frac{d}{d\xi} \left(e^{-\frac{\xi^2}{4}} f \right) \quad (1.130)$$

also ist

$$\begin{aligned} (a_+^n \phi_0)(\xi) &= (-1)^n (2\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{\frac{\xi^2}{4}} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \\ &= \phi_0(\xi) e^{\frac{\xi^2}{2}} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (1.131)$$

also ist

$$v_\alpha(\xi) = \phi_0(\xi) e^{\frac{\xi^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^n}{n!} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (1.132)$$

Da die Funktion $z \mapsto e^{z^2}$ ganz ist (d.h. für alle $z \in \mathbb{C}$ analytisch), hat ihre Taylorreihe an jedem Punkt den Konvergenzradius ∞ . Die unendliche Summe in (1.132) ist die Taylorreihe bei $\xi \in \mathbb{R}$, ergibt also die Funktion an der Stelle $x - \alpha$. Somit ist

$$v_\alpha(\xi) = \phi_0(\xi) e^{\frac{\xi^2}{2}} e^{-\frac{(\xi-\alpha)^2}{2}} \quad (1.133)$$

Einsetzen von (1.88) und Umschreiben des Exponenten ergibt

$$v_\alpha(\xi) = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{\xi^2}{4} + \alpha\xi - \frac{\alpha^2}{2}} = (2\pi)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{4}(\xi-2\alpha)^2} e^{\frac{\alpha^2}{2}} \quad (1.134)$$

Wegen $\|v_\alpha\| = e^{|\alpha|^2/2}$ ist der L^2 -normierte kohärente Zustand

$$\kappa_\alpha(\xi) = \frac{v_\alpha(\xi)}{\|v_\alpha\|} = e^{\frac{1}{2}(\alpha^2 - |\alpha|^2)} \phi_0(\xi - 2\alpha). \quad (1.135)$$

Kohärente Zustände entstehen also aus der Grundzustandsfunktion durch Verschiebung (i.a. ins Komplexe). Konkret ist für $\alpha = a + ib$

$$\kappa_{a+ib}(\xi) = \phi_0(\xi - 2a) e^{-ib(\xi-2a)} \quad (1.136)$$

Entsprechend ist ihre Zeitentwicklung dispersionsfrei: die Drehung von α in der komplexen Ebene (1.129) als Funktion der Zeit entspricht Oszillationen von Real- und Imaginärteil. Wenn z.B. der Anfangswert $\alpha_0 > 0$ reell ist, ist $a(\omega t) = \alpha_0 \cos(\omega t)$ und $b(\omega t) = \alpha_0 \sin(\omega t)$. Bis auf einen Phasenfaktor oszilliert also die durch ϕ_0 gegebene Gaußfunktion wie ein klassischer Massenpunkt, ohne ihre Form im Lauf der Zeit zu verändern:

$$|\kappa_{\alpha_0}(\omega t, \xi)| = \phi_0(\xi - 2\alpha_0 \cos(\omega t)). \quad (1.137)$$

In seiner Arbeit *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik*, [Die Naturwissenschaften 14 \(1926\) 664-666](#), hat Schrödinger aus diesem Beispiel geschlossen, dass eine klassische Beschreibung von Quantenphänomenen doch möglich sein sollte. Diese Schlussfolgerung ist allerdings nicht richtig — das nicht-dispersive Verhalten gilt zwar für den Oszillator, aber für kein anderes System.

1.2.7 Vollständigkeit der Eigenvektoren von H

Die Funktion v_α ist ganz, d.h. analytisch in α für alle $\alpha \in \mathbb{C}$, und sie ist die erzeugende Funktion für die Funktionen $a_+^n \phi_0$. Ihr inneres Produkt mit einem $f \in L^2$ ist gemäß (1.133)

$$I_f(\alpha) = \langle f | v_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{f(\xi)} \phi_0(\xi) e^{\alpha\xi - \frac{\alpha^2}{2}} d\xi \quad (1.138)$$

ist ebenfalls analytisch in α , und die Ableitungen können wegen des schnellen Abfalls der Gaußfunktion ϕ_0 unter das Integral gezogen werden. Die n -te Ableitung bei $\alpha = 0$ ist

$$\langle f | a_+^n \phi_0 \rangle. \quad (1.139)$$

Wenn nun $\langle f | a_+^n \phi_0 \rangle = 0$ für alle n ist, dann ist die Taylorentwicklung von I_f bei $\alpha = 0$ identisch Null. Da I_f ganz ist, folgt daraus $I_f(\alpha) = 0$ für alle $\alpha \in \mathbb{C}$. Setze $\alpha = iu$ mit $u \in \mathbb{R}$. Dann ist also für alle $u \in \mathbb{R}$

$$e^{\frac{u^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{f(\xi)} \phi_0(\xi) e^{iu\xi} d\xi = 0 \quad (1.140)$$

Wegen der Eindeutigkeit der Fouriertransformierten ist also $f(\xi)\phi_0(\xi) = 0$ fast überall, also $f = 0$ im L^2 .

Es gibt auch eine Vollständigkeitsrelation für kohärente Zustände: für jede endliche Linearkombination $\psi = \sum_{n=0}^N c_n \phi_n$ ist

$$\int_{\mathbb{C}} \frac{d\bar{\alpha} d\alpha}{\pi} v_{\alpha} \langle v_{\alpha} | \psi \rangle = \psi. \quad (1.141)$$

Hier ist $d\bar{\alpha} d\alpha = da db$, wobei $\alpha = a + ib$. Kürzer schreibt man dies wieder als

$$\int_{\mathbb{C}} \frac{d\bar{\alpha} d\alpha}{\pi} |v_{\alpha}\rangle \langle v_{\alpha}| = \mathbb{1}. \quad (1.142)$$

1.2.8 Der Oszillator in höheren Dimensionen

In d Dimensionen, mit $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_d)$, ist der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{x}^2 \quad (1.143)$$

Da Δ , gegeben in (1.7) und $\mathbf{x}^2 = x_1^2 + \dots + x_d^2$ jeweils Summen von d Termen sind, ist H eine Summe von d Hamiltonoperatoren von eindimensionalen harmonischen Oszillatoren, einer für jede Richtung:

$$H = H_1 + \dots + H_d \quad (1.144)$$

mit

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{m\omega^2}{2} x_i^2. \quad (1.145)$$

Deshalb funktioniert ein Produktansatz im folgenden Sinn: wenn für jedes $k \in \{1, \dots, d\}$ die Funktion $x_k \mapsto \phi_{n_k}(x_k)$ die n_k 'te Eigenfunktion von H_k ist, dann ist

$$\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = \phi_{n_1}(x_1) \dots \phi_{n_d}(x_d) \quad (1.146)$$

($\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_d)$) eine Eigenfunktion von H zum Eigenwert

$$E_{\mathbf{n}} = E_{n_1} + \dots + E_{n_d}. \quad (1.147)$$

Somit ist

$$E_{\mathbf{n}} = \hbar\omega(n_1 + \dots + n_d + \frac{d}{2}) \quad (1.148)$$

für jedes $\mathbf{n} \in \mathbb{N}_0^d$ ein Eigenwert von H , mit Eigenfunktion $\phi_{\mathbf{n}}$ in (1.146). Aufgrund der Orthonormalität und Vollständigkeit der Eigenfunktionen der H_d kann man zeigen, dass die $\phi_{\mathbf{n}}$ für $\mathbf{n} \in \mathbb{N}_0^d$ eine ONB des $L^2(\mathbb{R}^d)$ bilden.

Hier tritt nun auch "Entartung" von Eigenwerten auf, d.h. es gibt mehrfache Eigenwerte.

Derselbe Ansatz bleibt gültig, wenn die H_d verschiedene Kreisfrequenzen $\omega_1, \dots, \omega_d$ haben; i.a. gibt es dann weniger Entartung.

1.3 Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist ein Zweikörpersystem aus Proton und Elektron. Wir idealisieren das Problem dadurch, dass wir das um einen Faktor 1836 massivere Proton als unendlich schwer annehmen und seine endliche Ausdehnung

(ca. 10^{-5} Angstrom) vernachlässigen, sodass sich das Elektron im Coulombfeld einer Punktladung, die im Ursprung sitzt, bewegt.⁸

Mathematisch handelt es sich also um die Untersuchung des dreidimensionalen Systems mit Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \quad (1.149)$$

wobei $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$ und $|\mathbf{x}| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$. Wir wählen die früher besprochene natürliche Längeneinheit des Bohr'schen Radius L_B , siehe (1.67), und die entsprechende Energieeinheit Rydberg, siehe (1.68). Mit $\xi = \frac{\mathbf{x}}{L_B}$ und $H = E_{L_B} \mathbb{H}$ ist $\frac{1}{E_{L_B}} \frac{e^2}{L_B} = 2$, und deshalb

$$\mathbb{H} = -\Delta_\xi - \frac{2}{|\xi|}. \quad (1.150)$$

Wieder betrachten wir zuerst die stationäre Gleichung

$$\mathbb{H}\Phi = \varepsilon\Phi, \quad \|\Phi\| = 1, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_B}. \quad (1.151)$$

für eine Funktion Φ .

Für die korrekte Lösung dieses Eigenwertproblems ist es entscheidend, dass nicht nur Φ , sondern auch $\Delta\Phi$ quadratintegrierbar ist. Aus dieser Bedingung folgt in $d = 3$, dass Φ insbesondere auch *stetig* ist. Details sind im Anhang 1.A.

1.3.1 Separationsansatz

Aufgrund der Kugelsymmetrie des Potentials ist es günstig, zu Kugelkoordinaten (r, θ, φ) überzugehen:

$$\xi = r \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad \Phi(\xi) = \phi(r, \theta, \varphi) \quad (1.152)$$

Der Laplace-Operator in Polarkoordinaten ist

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} Q \quad (1.153)$$

mit⁹

$$Q := -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (1.154)$$

⁸Das Zweikörperproblem kann in der Quantenmechanik ebenso wie in der klassischen Mechanik durch Einführung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten auf ein Einkörperproblem mit der reduzierten Masse zurückgeführt werden. Entsprechend muss für einen genauen Vergleich mit dem Experiment die reduzierte Masse des Elektron-Protonsystems eingesetzt werden.

⁹Die Vorzeichenkonvention für Q ist so gewählt, weil sich dieses Q als positiver Operator herausstellen wird (der später als das Quadrat des Drehimpulses identifiziert werden wird, $Q = \mathbf{L}^2$).

Ein Separationsansatz

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (1.155)$$

löst (1.151), wenn gilt:

$$(QY)(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (1.156)$$

und

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\lambda}{r^2} - \frac{2}{r} \right) R(r) = \varepsilon R(r), \quad (1.157)$$

wobei λ eine noch zu bestimmende reelle Zahl ist. Φ ist normiert, wenn

$$\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta |Y(\theta, \varphi)|^2 = 1 \quad (1.158)$$

sind.

Satz. Die Gleichung (1.156) hat nur dann stetige Lösungen, wenn $\lambda = \ell(\ell+1)$ mit $\ell \in \mathbb{N}_0$ ist. Für jedes solche ℓ gibt es dann $2\ell + 1$ Lösungen Y_ℓ^m , $m \in \{-\ell, \dots, 0, \dots, \ell\}$, die Kugelflächenfunktionen

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = N_{\ell,m} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m P_\ell^{(m)}(\cos \theta). \quad (1.159)$$

Dabei ist $P_\ell^{(m)}(x) = \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_\ell(x)$ und P_ℓ das ℓ 'te Legendrepolynom. Mit der Normierung

$$N_{\ell,m} = (-1)^m i^\ell \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.160)$$

bilden die Y_ℓ^m eine Orthonormalbasis des Raums $L^2(S^2)$ der quadratintegrierbaren Funktionen auf der Einheitskugel S^2 , wobei das innere Produkt als

$$\langle f | g \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \overline{f(\theta, \varphi)} g(\theta, \varphi) \quad (1.161)$$

definiert ist. Jedes quadratintegrierbare $f \in L^2(S^2)$ kann in eine Reihe von Y_ℓ^m entwickelt werden:

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l \geq 0} \sum_{m=-l}^l a_l Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (1.162)$$

Die Details sind im Anhang 1.B. Die Bedingung der Stetigkeit ist entscheidend; ansonsten gäbe es weitere Lösungen, die die Quantisierungsbedingung $\lambda = \ell(\ell+1)$ nicht erfüllen.

1.3.2 Die radiale Schrödingergleichung

Aus (1.157) wird nun

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2}{r} \right) R_\ell(r) = \varepsilon R_\ell(r) \quad (1.163)$$

mit der Normierungsbedingung $\int_0^\infty r^2 R_\ell(r) dr = 1$. Die Substitution

$$R_\ell(r) = \frac{1}{r} f_\ell(r) \quad (1.164)$$

entfernt den $\frac{d}{dr}$ -Term aus der Gleichung:

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell - \frac{2}{r} f_\ell = \varepsilon f_\ell, \quad \int_0^\infty |f_\ell(r)|^2 dr = 1. \quad (1.165)$$

Die Stetigkeitsbedingung an Φ bedeutet auch, dass R_ℓ stetig sein muss, also sind nur Lösungen für f_ℓ zulässig, die bei $r = 0$ mindestens linear verschwinden.

Wir versuchen, die Asymptotik der Lösung für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ herauszufinden, indem wir nur den Ableitungsterm und den Term mit dem größten Koeffizienten behalten. Für $r \rightarrow 0$ ergibt das

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell = 0 \quad (1.166)$$

mit den Lösungen $f_\ell = r^{\ell+1}$ und $f_\ell = r^{-\ell}$. Die zweite Lösung führt zu einer Singularität in R_ℓ und kommt daher nicht in Frage. Analog bekommt man für $r \rightarrow \infty$ die Gleichung

$$-f_\ell'' = \varepsilon f_\ell. \quad (1.167)$$

Für $\varepsilon > 0$ erhält man die Lösung

$$f_\ell(r) = e^{\pm i\sqrt{\varepsilon}r} \quad (1.168)$$

die glatt, aber nicht normierbar ist. Für $\varepsilon < 0$ ergibt sich

$$f_\ell(r) = e^{\pm\sqrt{-\varepsilon}r} \quad (1.169)$$

und damit eine normierbare Lösung, wenn das Minuszeichen gewählt wird.

Wir erwarten deshalb Eigenwerte nur für negative Energien, $\varepsilon < 0$. Um den Exponenten einfach zu halten, führen wir die Variable

$$\rho = 2\sqrt{-\varepsilon}r \quad (1.170)$$

ein und setzen $\tilde{f}_\ell(\rho) = f_\ell(r)$. Das ergibt die Gleichung

$$-\tilde{f}_\ell'' + \tilde{f}_\ell \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{1}{4} - \frac{\eta}{\rho} \right) = 0, \quad \eta = \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}}. \quad (1.171)$$

Nun machen wir den Ansatz

$$\tilde{f}_\ell(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho}{2}} g_\ell(\rho) \quad (1.172)$$

Die Vorfaktoren spiegeln die Asymptotik wieder, die aus der obigen Betrachtung herauskam. Beim Einsetzen in (1.171) wirkt sich das so aus, dass beim Berechnen der zweiten Ableitung von \tilde{f}_ℓ der Term, in dem beide Ableitungen auf $\rho^{\ell+1}$ wirken, wegen (1.166) den Term $\tilde{f}_\ell \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}$ aufhebt, und der Term, in dem beide Ableitungen auf $e^{-\rho/2}$ wirken, wegen (1.167) und der Reskalierung von r auf ρ den Term $\frac{1}{4}\tilde{f}_\ell$ aufhebt. Die verbleibenden Terme ergeben die Gleichung

$$g_\ell'' + g_\ell' \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 1 \right) + g_\ell \frac{\eta - \ell - 1}{\rho} = 0. \quad (1.173)$$

Mit einem Potenzreihenansatz

$$g_\ell(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (1.174)$$

ergibt (1.173) die Rekursionsbeziehung

$$a_{k+1} = a_k \frac{k + \ell + 1 - \eta}{(k+1)(k+2\ell+2)}. \quad (1.175)$$

Die Reihe bricht ab, wenn

$$\eta = k + \ell + 1 \quad \text{für ein } k \in \mathbb{N}_0 \quad (1.176)$$

ist. Andernfalls gilt für große k asymptotisch $\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{1}{k}$, also $a_k \sim \frac{1}{k!}$. Dann ist aber $g_\ell(\rho) \sim \sum_k \frac{\rho^k}{k!} \sim e^\rho$, und die Funktion \tilde{f}_ℓ ist nicht normierbar.

1.3.3 Spektrum von Eigenwerten

Die Reihe muss also abbrechen, somit sind die möglichen Eigenwerte von H wegen $\eta = \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}}$ gegeben durch

$$\varepsilon = -\frac{1}{\eta^2} = -\frac{1}{(k + \ell + 1)^2}. \quad (1.177)$$

Mit den Bezeichnungen $n_{\text{rad}} = k$ (radiale Quantenzahl) und $n = n_{\text{rad}} + \ell + 1$ (Hauptquantenzahl) bekommt man (mit $E = E_B \varepsilon$) alle Energieeigenwerte des Elektrons im Wasserstoffatom als

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_B = -\frac{1}{n^2} \text{Rydberg}. \quad (1.178)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung reproduziert also das Spektrum des Wasserstoffatoms.

Die Energieeigenwerte sind für $n \geq 2$ "entartet", d.h. mehrfache Eigenwerte. Die Vielfachheit von E_n ergibt sich durch Abzählen: in $n = n_{\text{rad}} + \ell + 1$ ist $n_{\text{rad}} \geq 0$, also sind bei fixem n alle $\ell \in \{0, \dots, n-1\}$ möglich, sodass $n_{\text{rad}} = n - \ell - 1$, und für jedes ℓ gibt es $2\ell + 1$ Möglichkeiten von m , also ist die Vielfachheit von E_n gleich

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2. \quad (1.179)$$

1.3.4 Eigenfunktionen

Die zugehörige Eigenfunktion (1.172) enthält ein *assoziertes Laguerre-Polynom*

$$g_{n,\ell}(\rho) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho), \quad (1.180)$$

definiert als Ableitung

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} L_{n+m}(x). \quad (1.181)$$

des Laguerrepolynoms

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^n) = \left(\frac{d}{dx} - 1 \right)^n x^n. \quad (1.182)$$

Die assoziierte Laguerrefunktion $g_\ell(\rho) = L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)$ hat genau $n_{\text{rad}} = n - \ell - 1$ Nullstellen im Intervall $[0, \infty)$.

Die normierte Lösung zu den *Quantenzahlen* (n, ℓ, m) ist, wieder in der Variablen $r = |\mathbf{x}| = \frac{|\mathbf{x}|}{L_B}$ geschrieben,

$$\phi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \nu_{n,\ell} \frac{1}{r} \left(\frac{2r}{n} \right)^{\ell+1} e^{-\frac{r}{n}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2r}{n} \right) Y_\ell^m(\theta, \varphi), \quad (1.183)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$\nu_{n,\ell} = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} \quad (1.184)$$

Die übliche Bezeichnung für die Eigenfunktionen (“Eigenzustände”, Orbitale) zu kleinen ℓ ist: $\ell = 0$: *s*-Zustand, $\ell = 1$: *p*-Zustand, $\ell = 2$: *d*-Zustand, $\ell = 3$: *f*-Zustand.

Aus (1.183) sehen wir wesentliche qualitative Eigenschaften der Lösung:

- Die Abhängigkeit von $\frac{r}{n}$ zeigt, dass die typische Ausdehnung des Zustands mit Hauptquantenzahl n von der Ordnung nL_B ist.
- die Grundzustandsfunktion ($n = 1$) ist eine strikt positive Funktion. Sie ist die einzige Eigenfunktion mit dieser Eigenschaft.
- Die Lösung ist i.a. nicht glatt, sondern kann eine Spitze bei $\mathbf{x} = 0$ haben; das ist z.B. für $n = 1$ der Fall.
- für jedes $n_{\text{rad}} = n - \ell - 1 \geq 1$ hat die Lösung genau n_{rad} sphärische *Knotenflächen*, deren Radius durch die Nullstellen von $L_{n_{\text{rad}}}^{2\ell+1}$ festgelegt ist.
- für jedes $\ell \neq 0$ gibt es Knotenflächen als Funktion des Winkels, entsprechend den Nullstellen der assoziierten Legendrefunktion, die in Y_ℓ^m auftritt.
- Die Funktionen sind für $m \neq 0$ proportional zu $e^{im\varphi}$, also komplex. Da die Energie nicht von m abhängt, kann man durch Linearkombinationen reelle Energieeigenfunktionen erzeugen. Diese *reellen Orbitale* sind in der Quantenchemie gängig.

1.3.5 Allgemeine radialsymmetrische Potentiale

Wenn das Potential V allgemeiner, aber radialsymmetrisch ist, d.h. nur von $|\mathbf{x}|$ abhängt, ist ein großer Teil der obigen allgemeinen Überlegungen gültig. Der Faktorisierungsansatz in radiale und Winkelanteile bleibt derselbe, sodass die Struktur der Winkeleigenfunktionen unverändert bleibt. Mit dem dimensionslosen Potential $U(r)$ wird die radiale Schrödingergleichung dann

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell + U(r)f_\ell = \varepsilon f_\ell, \quad \int_0^\infty |f_\ell(r)|^2 dr = 1. \quad (1.185)$$

Wieder sind nur Lösungen für f_ℓ zulässig, die bei $r = 0$ mindestens linear verschwinden.

Wenn $U(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$, so bleiben auch die asymptotischen Resultate (1.166)-(1.169) gültig, d.h. es gibt Eigenfunktionen nur für negative Energien. Nach entsprechender Reskalierung $r = 2\sqrt{-\varepsilon} \rho$ erhält man, wieder mit der Notation $\varepsilon = -\frac{1}{\eta^2}$,

$$-\tilde{f}_\ell'' + \tilde{f}_\ell \left(\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{1}{4} + \frac{\eta^2}{4} U\left(\frac{\eta}{2}\rho\right) \right) = 0, \quad (1.186)$$

Genauso wie vorher macht man den Ansatz (1.172) und erhält die entsprechende Gleichung für g_ℓ ,

$$g_\ell'' + \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 1 \right) g_\ell' - \left(\frac{\ell+1}{\rho} + \frac{\eta^2}{4} U\left(\frac{\eta}{2}\rho\right) \right) g_\ell = 0. \quad (1.187)$$

Für Potentiale, die für $r \rightarrow \infty$ schneller als $1/r$ abfallen, hat diese Gleichung nur für endlich viele Werte von ℓ normierbare Eigenfunktionen. Die Tatsache, dass das Wasserstoffatom unendlich viele gebundene Zustände hat, die sich bei $E = 0$ häufen, liegt also daran, dass das Coulombpotential langreichweitig ist.

1.3.6 Unvollständigkeit der Eigenfunktionen des diskreten Spektrums

Wir haben bereits gesehen, dass es für $\varepsilon > 0$ keine normierbaren Eigenfunktionen gibt. Andererseits bilden, im Gegensatz zum harmonischen Oszillator, die bisher gefundenen Eigenfunktionen $\phi_{n,\ell,m}$ keine ONB des Raums $L^2(\mathbb{R}^d)$. Dies liegt nicht am Winkelanteil, sondern daran, dass die Radialfunktionen nicht vollständig sind. Um dies zu sehen, betrachten wir Linearkombinationen der bisher gefundenen Lösungen,

$$\lambda = \sum_{n=1}^N c_n \phi_n, \quad \sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1. \quad (1.188)$$

Sie erfüllen immer

$$\langle \lambda | H \lambda \rangle = - \sum_{n=1}^N |c_n|^2 \frac{E_L}{n^2} < 0. \quad (1.189)$$

Man kann also keine Wellenfunktion ϕ , für die

$$\langle \phi | H \phi \rangle > 0 \quad (1.190)$$

ist, mit diesen Eigenfunktionen darstellen. Dies ist das erste Beispiel für einen Hamiltonoperator, dessen Spektrum aus mehr als nur Eigenwerten besteht. Die Funktionen, die (1.190) erfüllen, enthalten Beiträge von *Streuzuständen*, in denen das Elektron soviel Energie hat, dass es nicht an den Kern gebunden bleibt. Das zugehörige Energiespektrum ist das *kontinuierliche Spektrum* des Hamiltonoperators. Es gibt normierbare Streuzustände, aber nur als Lösung der *zeitabhängigen* Schrödingergleichung. Im Rahmen der *zeitunabhängigen* Theorie treten sie als verallgemeinerte Lösungen auf, d.h. solche, die nicht normierbar sind, aber für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ beschränkt bleiben (allgemeiner: höchstens polynomial anwachsen).

1.3.7 Der radiale Potentialtopf

Dieses System hat den Hamiltonoperator $H = \frac{P^2}{2m} + V$ mit $P = \frac{\hbar}{i}\nabla$ und dem Potential

$$V(\mathbf{x}) = -V_0 \chi_{\leq a}(\mathbf{x}) = -V_0 \begin{cases} 1 & |\mathbf{x}| \leq a \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.191)$$

Wie die Notation suggeriert, ist $V_0 > 0$ angenommen, das Potential also eine Stufenfunktion, die den Aufenthalt in der Kugel um 0 mit Radius a energetisch begünstigt. Das Potential unterscheidet sich vom Coulombpotential in zwei wesentlichen Eigenschaften: es hat nur eine endliche Reichweite a , und es ist nach unten beschränkt. Für Wellenfunktionen $\phi \in \mathcal{D}_H$ gilt deshalb

$$\begin{aligned} \langle \phi | H\phi \rangle &= \frac{1}{2m} \langle \phi | P^2\phi \rangle - V_0 \langle \phi | \chi_{\leq a}\phi \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \langle P\phi | P\phi \rangle - V_0 \langle \chi_{\leq a}\phi | \chi_{\leq a}\phi \rangle \\ &= \frac{1}{2m} \|P\phi\|^2 - V_0 \|\chi_{\leq a}\phi\|^2 \end{aligned} \quad (1.192)$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass $P^\dagger = P$ ist, und, dass die Stufenfunktion die Gleichung $\chi_{\leq a}(\mathbf{x})^2 = \chi_{\leq a}(\mathbf{x})$ erfüllt (da sie nur Werte 0 oder 1 annimmt). Es sei nun ϕ normiert, $\|\phi\| = 1$. Weglassen des ersten, positiven Terms und Benutzen der Ungleichung $\|\chi_{\leq a}\phi\| \leq \|\phi\|$ ergibt

$$\langle \phi | H\phi \rangle \geq -V_0 \|\chi_{\leq a}\phi\|^2 \geq -V_0 \|\phi\|^2 = -V_0. \quad (1.193)$$

Wenn E ein Eigenwert von H ist, ergibt sich durch Einsetzen der zugehörigen Eigenfunktion ϕ in (1.193)

$$E \geq -V_0. \quad (1.194)$$

Es gibt also keinen Eigenwert unterhalb von $-V_0$.

Wir betrachten nun den dreidimensionalen Fall, $d = 3$. V ist kugelsymmetrisch. Die natürliche Längeneinheit ist $L = a$. Mit $\xi = \frac{\mathbf{x}}{a}$, Kugelkoordinaten (r, θ, φ) für ξ wie in (1.152) und einem Separationsansatz $\phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ erhält man wieder die radiale Schrödingergleichung für $f_\ell(r) = rR_\ell(r)$:

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell - v\chi_{\leq 1}(a)f_\ell = \frac{E}{E_a} f_\ell \quad (1.195)$$

mit den Größen $v = \frac{V_0}{E_a}$ und $E_a = \frac{\hbar^2}{2ma^2}$. Dieselbe asymptotische Betrachtung wie beim Coulombpotential zeigt, dass nur für $E < 0$ normierbare Lösungen zu erwarten sind. Wegen (1.194) kann

$$\frac{E}{E_a} = -v + \varepsilon \quad (1.196)$$

mit $\varepsilon > 0$ geschrieben werden. Die Energie ist negativ, wenn $\varepsilon < v$ ist. Diese Konvention bedeutet, dass wir die Energie von der tiefsten Stelle des Potentials (dem Topfboden) aus messen. Sie ist praktisch, wenn wir später den Grenzfall eines sehr tiefen Topfs betrachten.

Das Potential ist radial und stückweise konstant. Die radiale Schrödingergleichung zerfällt daher in zwei Gleichungen

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell = \varepsilon f_\ell \quad \text{für } r < 1 \quad (1.197)$$

und

$$-f_\ell'' + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell = -(v - \varepsilon) f_\ell \quad \text{für } r > 1 \quad (1.198)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung muss an den Sprungstellen stetig differenzierbar sein, die zweite Ableitung ist aber i.a. unstetig, da das Potential, das in der Gleichung steht, ebenfalls unstetig ist. Es muss also gelten

$$f_\ell(1^-) = f_\ell(1^+) \quad \text{und} \quad \frac{df_\ell}{dr}(1^-) = \frac{df_\ell}{dr}(1^+) \quad (1.199)$$

wobei

$$f_\ell(1^-) = \lim_{r \nearrow 1} f_\ell(r), \quad f_\ell(1^+) = \lim_{r \searrow 1} f_\ell(r) \quad (1.200)$$

und analog für die Ableitungen. Außerdem muss $f_\ell(r)$ bei $r = 0$ verschwinden.

Wir betrachten hier nur den Fall $\ell = 0$ und bezeichnen $f = f_0$. Dann ist

$$\begin{aligned} r < 1: & \quad -f''(r) = \varepsilon f(r) \\ r > 1: & \quad -f''(r) = -(v - \varepsilon) f(r) \end{aligned} \quad (1.201)$$

wobei mit unserer Konvention der Zählung der Energie ausgehend vom Potentialminimum gilt: $0 < \varepsilon < v$.

Definiere $\kappa_0 > 0$ und $\kappa > 0$ durch

$$\kappa_0 = \sqrt{\varepsilon} \quad \kappa = \sqrt{v - \varepsilon} \quad (1.202)$$

Dann gilt

$$\kappa_0^2 + \kappa^2 = v \quad (1.203)$$

und die Lösung von (1.201) ist

$$\begin{aligned} f(r) &= A \sin(\kappa_0 r) + B \cos(\kappa_0 r), & r < 1 \\ f(r) &= C e^{-\kappa r} + D e^{\kappa r} & r > 1. \end{aligned} \quad (1.204)$$

Wegen $f(0) = 0$ muss $B = 0$ sein. Damit f normierbar ist, muss $D = 0$ sein. Also ist

$$f(r) = \begin{cases} A \sin(\kappa_0 r) & r < 1 \\ C e^{-\kappa r} & r > 1. \end{cases} \quad (1.205)$$

Die Stetigkeitsbedingung ist dann

$$\begin{aligned} A \sin \kappa_0 &= C e^{-\kappa} \\ \kappa_0 A \cos \kappa_0 &= -\kappa C e^{-\kappa} \end{aligned} \quad (1.206)$$

Durch Division folgt daraus

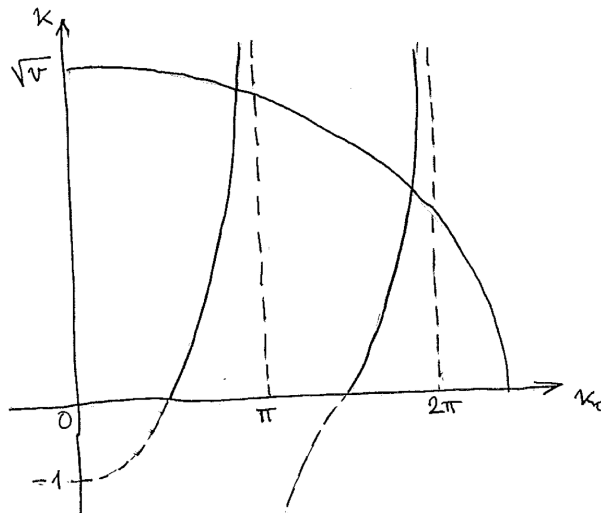
$$\kappa_0 \cot \kappa_0 = -\kappa. \quad (1.207)$$

Es gibt drei freie Variable: ε , A , und C , und drei Bedingungen: die Normierung, (1.203) und (1.207). Ohne Normierungsbedingung wäre eine Variable, z.B. ε , frei. Der genaue Wert der Normierungskonstanten ist momentan nicht relevant; wichtig ist nur, dass sie endlich ist. Dann ist eine der Variablen, z.B. A , durch die Normierungsbedingung festgelegt.

Wir wählen als verbleibende Variable κ_0 und κ . Sie müssen positiv sein und das folgende nichtlineare System von Gleichungen erfüllen:

$$\kappa = -\kappa_0 \cot \kappa_0, \quad \kappa_0^2 + \kappa^2 = v. \quad (1.208)$$

Man versteht die Lösungen geometrisch einfach als die Schnittpunkte des Kreises um 0 mit Radius \sqrt{v} mit den Kurven $\kappa = -\kappa_0 \cot \kappa_0$ im ersten Quadranten der (κ_0, κ) -Ebene.



Qualitativ erkennt man daraus

- a) Wenn $\sqrt{v} < \frac{\pi}{2}$ ist, gibt es gar keine Lösung, d.h. im Fall

$$\frac{1}{\hbar} a \sqrt{2mV_0} < \frac{\pi}{2} \quad (1.209)$$

existiert kein gebundener Zustand

- b) Für fixes $v > \frac{\pi^2}{4}$ gibt es endlich viele Lösungen. Es gibt n gebundene Zustände, wenn $(2n - 1)\frac{\pi}{2} < \sqrt{v} < (2n + 1)\frac{\pi}{2}$ ist. Die entsprechenden Eigenfunktionen haben für $|\mathbf{x}| > 1$ den exponentiellen Abfall $\exp(-\sqrt{v - \varepsilon} \frac{\mathbf{x}}{a})$.

- c) Für $v \rightarrow \infty$ gibt es unendlich viele Eigenwerte, die den Werten $n\pi$, $n \in \mathbb{N}$, für κ_0 entsprechen. Die Energieeigenwerte E_n und Eigenfunktionen $f = \phi_n$ sind dann

$$E_n = E_a (\pi n)^2 \sim \frac{1}{ma^2} n^2, \quad \phi_n(r) = A_n \sin(n\pi r) \quad (1.210)$$

Die Eigenwerte steigen also quadratisch in n an, und sie steigen auch an, wenn der Topradius a kleiner gemacht wird.

- d) Es gibt wieder eine Nullpunktsenergie ε_0 , die der kleinsten Lösung für κ_0 entspricht, und die strikt positiv und proportional zu a^{-2} ist. Das Verkleinern von a ("Zusammenquetschen") erhöht auch diese minimale Energie, die ein Zustand im Topf haben muss.
- e) Ebenso wie beim Wasserstoffatom sind die Eigenfunktionen zu den Eigenwerten von H nicht vollständig. Es gibt keine normierbaren Lösungen zu positiver Energie E .

1.4 Die kräftefreie Schrödingergleichung

Ein einfaches und praktisch sehr wichtiges Beispiel kontinuierlichen Spektrums tritt in der kräftefreien Schrödingergleichung auf, d.h. der Gleichung mit Potential $V = 0$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi)(t, \mathbf{x}) = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}(t, \mathbf{x}). \quad (1.211)$$

Die ebene Welle mit Wellenvektor \mathbf{k}

$$A e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{x})}$$

ist Lösung, wenn

$$\omega = \omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m}.$$

Die Lösung ist nicht normierbar. Die entsprechende Lösung $\phi(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ der stationären Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi)(t, \mathbf{x}) = E\psi(t, \mathbf{x}),$$

mit $E(k) = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}$, ist ebenfalls nicht normierbar.

1.4.1 L^2 -Wellenpakete

Man kann aber eine kontinuierliche Linearkombination nehmen, um eine normierbare Lösung zu bekommen:

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - i\omega(\mathbf{k})t} \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \quad (1.212)$$

Aus der Theorie der Fouriertransformation folgt, dass wenn $\hat{\psi}_0$ über \mathbf{k} quadratintegrierbar ist, dann ist auch $\psi(t, \mathbf{x})$ über \mathbf{x} quadratintegrierbar, und es gilt

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} |\hat{\psi}_0(\mathbf{k})|^2 d^d \mathbf{k}.$$

Bei $t = 0$ ist $\psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})$, und die Relation zwischen ψ_0 und $\hat{\psi}_0$ lautet

$$\hat{\psi}_0(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^d} \psi_0(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^d \mathbf{x}, \quad \psi_0(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-d} \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} d^d \mathbf{k}.$$

Es gilt $\psi_0 \in L^2$ genau dann, wenn $\hat{\psi}_0 \in L^2$, und genauer:

$$\int_{\mathbb{R}^d} |\psi_0(\mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^d} |\hat{\psi}_0(\mathbf{k})|^2 \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d}. \quad (1.213)$$

Die Tatsache, dass die Schrödingergleichung die L^2 -Norm erhält, ist hier besonders einfach zu sehen: aus

$$\hat{\psi}(t, \mathbf{k}) = \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{-i\omega(\mathbf{k})t} \quad (1.214)$$

folgt

$$|\hat{\psi}(t, \mathbf{k})|^2 = |\hat{\psi}_0(\mathbf{k})|^2, \quad (1.215)$$

somit $\|\psi(t)\| = \|\psi_0\|$. Trotz der Abwesenheit von normierbaren *Eigenfunktionen* von H , d.h. Lösungen der stationären Schrödingergleichung, gibt es also normierbare Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

1.4.2 Der freie Zeitentwicklungsoperator

Der Zeitentwicklungsoperator $U(t, 0)$ bildet die Anfangsbedingung ψ_0 auf die Lösung zur Zeit t ab: $\psi(t) = U(t, 0)\psi_0$.

Wenn das Profil ψ_0 des Anfangswellenpakets und seine Fouriertransformierte $\hat{\psi}_0$ integrierbar sind (was insbesondere für glatte, schnell abfallende Wellenpakete der Fall ist), dann hat die freie Zeitentwicklung des Wellenpakets die folgende Integraldarstellung:

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} u_0(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi_0(\mathbf{y}) d^d \mathbf{y} \quad (1.216)$$

mit dem Integralkern des Zeitentwicklungsoperators.

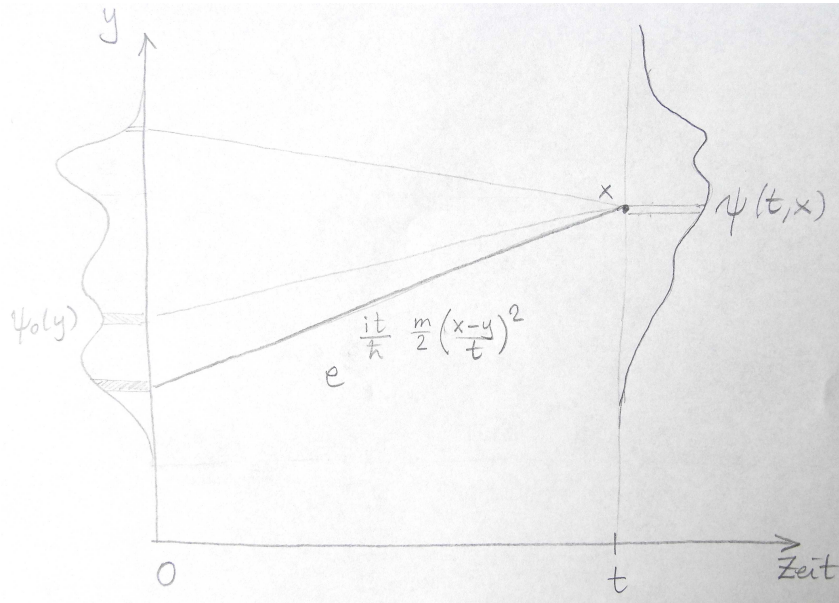
$$u_0(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{\frac{d}{2}} e^{i\hbar t \frac{m}{2} \left(\frac{\mathbf{x}-\mathbf{y}}{t}\right)^2} \quad (1.217)$$

Der Faktor im Exponenten ist $\frac{i}{\hbar}t$ mal der kinetischen Energie einer klassischen geradlinig-gleichförmigen Bewegung einer Punktmasse m zwischen \mathbf{y} zur Zeit $t = 0$ und \mathbf{x} zur Zeit t .

Gleichung (1.216) stellt die Lösung für das Wellenpaket als Summe über Beiträge von allen Raumpunkten \mathbf{y} dar, bei denen $\psi_0(\mathbf{y}) \neq 0$ ist (siehe Bild). Da \mathbf{y} kontinuierlich ist, ist die Summe ein Integral. Die Funktion $\psi(t, \mathbf{x})$ ist dann die Überlagerung all dieser Beiträge, die einen Phasenfaktor $u_0(t, \mathbf{x} - \mathbf{y})$, der von der räumlichen Differenz $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ und der Zeitdifferenz t abhängt, und

zwar einfach durch die kinetische Energie einer klassischen freien Bewegung zwischen den beiden Punkten. Die Faktoren $u_0(t, \mathbf{x} - \mathbf{y})$ sind keine Gewichtungsfaktoren, da sie alle vom Betrag 1 sind. Es ist aber einleuchtend, dass sie Interferenzeffekte in der Welle erzeugen können.

Im Grenzwert $t \rightarrow 0$ konzentriert sich das Integral bei $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ ($u_0(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) \rightarrow \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$, wobei δ die Dirac'sche Deltadistribution ist), sodass $\psi(0, \mathbf{x}) = \psi_0(\mathbf{x})$ gilt.



Beweis von (1.216). Setze $a = \frac{\hbar}{2m}$, dann ist $\omega(\mathbf{k}) = a\mathbf{k}^2$. Benutze auch die Abkürzung $\bar{d}^d \mathbf{k} = \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d}$

$$\begin{aligned} \psi(t, \mathbf{x}) &= \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - i\omega(\mathbf{k})t} \bar{d}^d \mathbf{k} \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - iat\mathbf{k}^2} \bar{d}^d \mathbf{k} \end{aligned} \tag{1.218}$$

Wir nehmen nun $\psi_0 \in L^1$ und $\hat{\psi}_0 \in L^1$ an. Das ist z.B. für ψ_0 im Raum der Schwartzfunktionen \mathcal{S} der Fall. Da dieser Raum im L^2 dicht liegt, ist diese technische Annahme keine wesentliche Einschränkung.

Um die im Folgenden gemachten Vertauschungen von Integralen zu rechtfertigen, verwenden wir den Lebesgue'schen Satz von der dominierten Konvergenz, um einen Faktor $e^{-\varepsilon\mathbf{k}^2}$, $\varepsilon > 0$, in das Integral einzufügen:

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - iat\mathbf{k}^2} e^{-\varepsilon\mathbf{k}^2} \bar{d}^d \mathbf{k} \tag{1.221}$$

¹⁰Das genaue Argument ist wie folgt: die Funktion $\mathbf{k} \mapsto g(\mathbf{k})$,

$$g(\mathbf{k}) = \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - iat\mathbf{k}^2} e^{-\varepsilon\mathbf{k}^2} \tag{1.220}$$

konvergiert für $\varepsilon \rightarrow 0$ punktweise gegen den ursprünglichen Integranden $\hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - iat\mathbf{k}^2}$, und sie ist wegen $e^{-\varepsilon\mathbf{k}^2} \leq 1$ für jedes $\varepsilon \geq 0$ beschränkt durch die integrierbare Funktion $|\hat{\psi}_0|$:

$$|g(\mathbf{k})| \leq |\hat{\psi}_0(\mathbf{k})| \tag{1.221}$$

Nach dem Lebesgue'schen Satz darf deshalb der Grenzwert $\varepsilon \rightarrow 0$ mit dem Integral vertauscht werden.

Nach Einsetzen von $\hat{\psi}_0(k) = \int \psi_0(\mathbf{y}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{y}} d^d \mathbf{y}$ erhält man durch Vertauschung der Integrale¹¹

$$\begin{aligned} \psi(t, \mathbf{x}) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^d} \hat{\psi}_0(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{-(\varepsilon+i\alpha t)\mathbf{k}^2} d^d \mathbf{k} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \psi_0(\mathbf{y}) d^d \mathbf{y} \int_{\mathbb{R}^d} e^{-(\varepsilon+i\alpha t)\mathbf{k}^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{y})} d^d \mathbf{k} \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} u_\varepsilon(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi_0(\mathbf{y}) d^d \mathbf{y} \end{aligned} \quad (1.223)$$

mit

$$u_\varepsilon(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = \int_{\mathbb{R}^d} e^{-(\varepsilon+i\alpha t)\mathbf{k}^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{y})} d^d \mathbf{k} \quad (1.224)$$

Dieses Gauß'sche Integral faktorisiert in d eindimensionale Gauß'sche Integrale, die mit der bekannten Formel

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} e^{\beta x} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}, \quad (1.225)$$

gültig für $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$, wenn $\text{Re } \alpha > 0$ ist, ausgeführt werden können. Als Resultat erhält man

$$u_\varepsilon(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) = (4\pi(\varepsilon + i\alpha t))^{-\frac{d}{2}} e^{-\frac{1}{4} \frac{(\mathbf{x}-\mathbf{y})^2}{\varepsilon+i\alpha t}} \quad (1.226)$$

Der Grenzwert $\varepsilon \rightarrow 0$ dieser Funktion ergibt (1.217).

Da es später noch wichtig sein wird, diskutieren wir nochmals ohne ε , wie das Vorzeichen des Exponenten in (1.217) zustandekommt: der Operator $e^{-\frac{i}{\hbar} t H_0}$ wirkt im \mathbf{k} -Raum als Multiplikation mit der Gauß'schen Funktion $e^{-i\alpha t \mathbf{k}^2}$. Bei der Fourierrücktransformation erhält man $1/4$ des Kehrwerts des Vorfaktors im Exponenten, also $\frac{1}{4(-i\alpha t)} = \frac{i}{\hbar} \frac{m}{2t}$ als Vorfaktor von $(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2$.

1.4.3 Das Gauß'sche Wellenpaket

Als Beispiel betrachten wir ein Gauß'sches Wellenpaket, zunächst für $d = 1$. Es ist bei $t = 0$ von der Form

$$\psi_0(x) = \mathcal{N} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{L^2}} e^{ik_0 x}. \quad (1.227)$$

Der Normierungsfaktor \mathcal{N} ergibt sich aus der Bedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_0(x)|^2 dx = \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{L^2}} dx = \mathcal{N}^2 \sqrt{\pi} L = 1 \quad (1.228)$$

als $\mathcal{N} = L^{-1/2} (\pi)^{-\frac{1}{4}}$. Die Länge L setzt die Skala der Ausdehnung der Gauß-funktion. Um die Bedeutung von k_0 zu verstehen, berechnen wir die Fourier-transformierte

$$\hat{\psi}_0(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_0(x) e^{-ikx} = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{L^2} - i(k-k_0)x} \quad (1.229)$$

¹¹Die Vertauschung der Integrale ist nach dem Satz von Fubini gerechtfertigt, da

$$\int d^d \mathbf{k} e^{-\varepsilon \mathbf{k}^2} \int d^d \mathbf{y} |\psi_0(\mathbf{y})| < \infty. \quad (1.222)$$

Die Rechtfertigung dieser Vertauschung ist der Grund für die Einführung von ε .

Mit (1.225) erhalten wir

$$\hat{\psi}_0(k) = (4\pi L^2)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}L^2(k-k_0)^2}. \quad (1.230)$$

Im Impulsraum ist das Wellenpaket also bei k_0 zentriert, und es hat Breite L^{-1} .

Das Wellenpaket zur Zeit t ist wegen (1.216)

$$\psi(t, x) = \mathcal{N} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{i \frac{m}{2\hbar t} (x-y)^2} e^{-\frac{1}{2} \frac{y^2}{L^2} + i k_0 y}. \quad (1.231)$$

Der Exponent ist wieder quadratisch in y . Für die Rechnung ist es praktisch, die Größen

$$\alpha(t) = L^2 \frac{m}{\hbar t} = \frac{\hbar}{4E_L t} \quad \text{und} \quad v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} \quad (1.232)$$

einzuführen, wobei wie früher $E_L = \frac{\hbar^2}{2mL^2}$ ist. $\alpha(t)$ ist dimensionslos, v_0 eine dem Wellenvektor k_0 entsprechende Geschwindigkeit. Damit wird der Vorfaktor

$$\left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\alpha(t)}{\pi i} \right)^{\frac{1}{2}} L^{-1} \quad (1.233)$$

und der Exponent

$$\begin{aligned} & i \frac{m}{2\hbar t} (x-y)^2 - \frac{1}{2} \frac{y^2}{L^2} + i k_0 y \\ &= i \frac{m}{2\hbar t} x^2 - \frac{1}{2} \frac{y^2}{L^2} \left(1 - i \frac{mL^2}{\hbar t} \right) + i y \frac{m}{\hbar t} \left(\frac{\hbar k_0}{m} - x \right) \\ &= i \frac{\alpha(t)}{2} \frac{x^2}{L^2} - \frac{1 - i\alpha(t)}{2} \frac{y^2}{L^2} + i \frac{y}{L} \alpha(t) \frac{v_0 t - x}{L}. \end{aligned} \quad (1.234)$$

Nach Wechsel der Integrationsvariablen zu $\eta = \frac{y}{L}$ und Anwendung von (1.225) wird

$$\psi(t, x) = \mathcal{N} \sqrt{\frac{\alpha(t)}{\alpha(t)+i}} e^{i \frac{1}{2} \alpha(t) \left(\frac{x}{L} \right)^2} e^{-\frac{1}{2} \frac{\alpha(t)^2}{1-i\alpha(t)} \left(\frac{x-v_0 t}{L} \right)^2} \quad (1.235)$$

Der Fall $d \geq 2$ Dimensionen ist analog, da das Gauß'sche Integral einfach in die d Komponentenintegrale faktorisiert. Das Resultat ist

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \mathcal{N}^d \left(\frac{\alpha(t)}{i\alpha(t)+i} \right)^{\frac{d}{2}} e^{i \frac{1}{2} \alpha(t) \left(\frac{\mathbf{x}}{L} \right)^2} e^{-\frac{1}{2} \frac{1}{1-i\alpha(t)} \frac{\alpha(t)^2}{L^2} \left(\mathbf{x} - \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} t \right)^2} \quad (1.236)$$

1.4.4 Dispersion

Die Lösung für das Gauß'sche Wellenpaket ist anhand der zugehörigen Dichte einfach zu verstehen:

$$\rho(t, \mathbf{x}) = |\psi(t, \mathbf{x})|^2 = \mathcal{N}^{2d} \left(\frac{\alpha(t)}{\sqrt{1+\alpha(t)^2}} \right)^d e^{-\frac{1}{1+\alpha(t)^2} \frac{\alpha(t)^2}{L^2} \left(\mathbf{x} - \frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m} t \right)^2} \quad (1.237)$$

Das Maximum von ρ bewegt sich geradlinig-gleichförmig mit der Geschwindigkeit $\frac{\hbar \mathbf{k}_0}{m}$, die durch die Anfangsbedingung festgelegt ist. Der Wert des Maximums nimmt für großes t aber wie $\alpha(t)^d \sim t^{-d}$ ab. Die Breite des Wellenpakets ist ebenfalls t -abhängig, und divergiert für $t \rightarrow \infty$:

$$L(t) = L \frac{\sqrt{1+\alpha(t)^2}}{\alpha(t)} \sim Lt. \quad (1.238)$$

Das Wellenpaket behält seine Form also nicht bei, sondern *zerfließt* im Laufe der Zeit. Wegen der Unitarität der Zeitentwicklung ist $\int \rho(t, x) dx = 1$ zu jeder Zeit t . Wenn die Breite des Pakets also linear in t ansteigt, muss im d -dimensionalen Raum seine Höhe wie t^{-d} abfallen.

1.4.5 Die freie Schrödingergleichung in einem beschränkten Bereich

In diesem Abschnitt betrachten wir denselben Operator in einem endlichen Volumen. Es stellt sich heraus, dass er ein vollständiges System von Eigenfunktionen zu Eigenwerten besitzt. Das kontinuierliche Spektrum im unendlichen Volumen kann als Grenzfall betrachtet werden. Die Existenz kontinuierlichen Spektrums hängt also eng damit zusammen, dass der Raum \mathbb{R}^3 unendlich ausgedehnt ist, und ist allgemein für Potentiale zu erwarten, die für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ gegen 0 gehen. Außerdem stellt sich heraus, dass die Fourierentwicklung in natürlicher Weise aus der Quantenmechanik herauskommt – es ist einfach die Eigenfunktionsentwicklung, die zum Impulsoperator gehört.

Wir betrachten wieder, der Einfachheit halber, den Fall $d = 1$, also ein Intervall der Länge L (der höherdimensionale Fall ist analog). Wir erwähnen zwei Arten von Randbedingungen:

(P) *periodisch*: Intervall $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$, Randbedingung $\phi(x + L) = \phi(x)$

(D) *Dirichlet*: Intervall $[0, L]$, Randbedingung $\phi(0) = \phi(L) = 0$.

In beiden Fällen hat das Intervall die Länge L ; die Diskussion der Eigenfunktionen ist in Fall (D) einfacher für das Intervall $[0, L]$. Die Randbedingung (D) entsteht z.B. aus der Randbedingung für einen unendlich tiefen Potentialtopf der Breite L . Die Randbedingung (P) entspricht einem Kreis (in höheren Dimensionen: Torus). Sie wird z.B. in der Festkörperphysik bei der Untersuchung makroskopischer Kristalle verwendet, und ist immer dann nützlich, wenn man Wellenpakete konstruieren will, die in eine bestimmte Richtung laufen. Die Periodizität macht immer eine Änderung; wenn L sehr groß ist, verursacht diese Änderung für glatte und anfangs lokalisierte Wellenpakete aber über sehr lange Zeiten nur eine geringe Änderung.

Die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x) \quad (1.239)$$

hat die allgemeine Lösung

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (1.240)$$

mit $k > 0$ so, dass $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Im Fall (D) folgt aus $\phi(0) = A + B = 0$, dass $B = -A$ ist, also kann die Lösung in der Form $\phi(x) = C \sin(kx)$ geschrieben werden. Die Bedingung $\phi(L) = C \sin(kL) = 0$ hat nur nichtverschwindenden Lösungen, wenn $kL = n\pi$ mit $n \in \mathbb{N}$ ist, also

$$k = \frac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.241)$$

Im Fall (P) soll die Periodizität für alle A und B gelten. Daraus folgt $e^{ikL} = 1$, und somit $kL = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{Z}$, also

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.242)$$

In beiden Fällen sind die Eigenfunktionen *wegen der endlichen Länge des Intervalls* normierbar! Im Fall (D) ist

$$|C_n|^2 \int_0^L \sin^2(kx) dx = |C_n|^2 \int_0^L \sin^2 \frac{2\pi nx}{L} dx = |C_n|^2 \frac{L}{2}, \quad (1.243)$$

also kann $C_n = \sqrt{\frac{2}{L}}$ gewählt werden. Im Fall (P) ist die Normierung der Lösung

$$|A_n|^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} |e^{ikx}|^2 dx = |A_n|^2 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dx = |A_n|^2 L \quad (1.244)$$

also kann $A_n = L^{-1/2}$ gewählt werden. Die Normierung hängt also von L ab, aber nicht von n .

Die periodische Randbedingung (P) führt zu einer direkten Analogie zu den Fourierintegralen, deshalb beschränken wir die Diskussion jetzt auf diesen Fall. Die Eigenfunktion für n ist also $\phi_n(x) = L^{-1/2} e^{ik_n x}$, mit k_n wie in (1.242). Wenn $m, n \in \mathbb{Z}$ sind, gilt

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \overline{e^{ik_m x}} e^{ik_n x} dx = \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{i(k_n - k_m)x} dx = \delta_{m,n}. \quad (1.245)$$

Die ϕ_n sind also orthonormal. Eine Linearkombination $\phi = \sum_n \langle \phi_n | \phi \rangle \phi_n$ ist also von der Form

$$\phi(x) = \frac{1}{L} \sum_n e^{ik_n x} \hat{\phi}(k_n) \quad (1.246)$$

mit den Koeffizienten

$$\hat{\phi}(k_n) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{-ik_n x} \phi(x) dx. \quad (1.247)$$

Das ist – für eine endliche Linearkombination – eine endliche Fourierreihe. In der Theorie der Fourierreihen lernt man, dass jedes quadratintegrierbare ϕ eine im quadratischen Mittel konvergente Fourierreihe hat, d.h. die Menge $\{\phi_n : n \in \mathbb{Z}\}$ ist eine Orthonormalbasis des Raums der periodischen quadratintegrierbaren Funktionen auf dem Intervall $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$. Mit anderen Worten, die Eigenfunktionen sind vollständig. Die Gleichungen (1.247) und (1.246) geben die Fouriertransformation und die inverse Transformation an.

Quantenmechanisch gesehen sind die k_n die Eigenwerte von $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, also $\hbar k_n$ die Eigenwerte des Impulsoperators P auf dem endlichen Intervall:

Die Darstellung einer quadratintegrierbaren, periodischen Funktion als Fourierreihe ist ihre Entwicklung in Eigenfunktionen des Impulsoperators.

Der Abstand aufeinanderfolgender Eigenwerte

$$\Delta k = k_{n+1} - k_n = \frac{2\pi}{L} \quad (1.248)$$

verschwindet für $L \rightarrow \infty$, und man kann (1.246) in der Form

$$\phi(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_k \Delta k e^{ikx} \hat{\phi}(k) \quad (1.249)$$

als Riemann'sche Summe für ein Integral auffassen. Wenn $\hat{\phi}$ eine stetige, integrierbare Funktion auf \mathbb{R} ist, existiert der Limes $L \rightarrow \infty$, und man erhält das Fourierintegral

$$\phi(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \hat{\phi}(k) dk \quad (1.250)$$

wobei $\hat{\phi}(k)$ jetzt für jedes $k \in \mathbb{R}$ durch

$$\hat{\phi}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \phi(x) dx \quad (1.251)$$

definiert ist. Die Vollständigkeitsrelation bei endlichem L ist (da $c_n = L^{-1/2} \hat{\phi}(k_n)$)

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} |\phi(x)|^2 dx = \sum_n |c_n|^2 = \frac{1}{L} \sum_n |\hat{\phi}(k_n)|^2. \quad (1.252)$$

Für $L \rightarrow \infty$ erhält man

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{\phi}(k_n)|^2 dk. \quad (1.253)$$

In Situationen, in denen im unendlichen Volumen Probleme mit Normierungen auftreten, ist es eine gute Methode zur Klärung, zunächst in einem endlichen Volumen zu beginnen und den Grenzwert zu nehmen. Der Hauptnachteil dieser Methode ist allerdings, dass man für $d > 1$ mit einer Torusrandbedingung die Rotationssymmetrie bricht, mit einer Einschränkung auf eine Kugel (die man auch machen könnte, und die die Rotationssymmetrie erhält) die Translationssymmetrie.

1.5 Die Deutung der Wellenfunktion

Die aus der klassischen Hamiltonfunktion $H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q)$ abgeleiteten Hamilton'schen Gleichungen beschreibt die Bewegung einer Punktmasse m unter dem Einfluss der konservativen Kraft $-\nabla V(q)$. Nach Angabe einer Anfangsbedingung für q und p ist diese Bewegung eindeutig bestimmt (jedenfalls solange, wie die Lösung nicht singular wird).

Schrödingers anfängliche Hoffnung war, mit seiner Wellenfunktion ψ das klassische Bild eines Partikels vollständig zu ersetzen. Nach der Analyse der stationären Zustände für das Wasserstoffatom ist eine naheliegende Interpretation für $|\psi(t, x)|^2$ eine Massen- oder Anzahl-dichte. Die Normierbarkeit, die für das Verständnis diskreter Energiewerte als Eigenwerte wesentlich ist, ist

eine offensichtlich notwendige Bedingung für eine solche Interpretation, ebenso wie die Erhaltung der Normierung im Laufe der Zeit. Die Existenz kohärenter Zustände im harmonischen Oszillator scheint auch dazu zu passen.

Diese Hoffnung zerrinnt aber ebenso wie das Wellenpaket in der freien Zeitentwicklung: experimentell wird nicht ein “zerflossenes” Objekt gefunden, sondern immer ein Signal, das mit Punktteilchen (oder jedenfalls solchen, deren Ausdehnung sich im Laufe der Zeit nicht merklich vergrößert) verträglich ist. Mit einer Interpretation als Massendichte stünde Schrödingers Theorie somit im Widerspruch zum Experiment.

1.5.1 Die Born’sche Interpretation der Wellenfunktion

Max Born entwickelte 1926 in seiner Arbeit *Quantenmechanik der Stoßvorgänge*, *Zeitschrift für Physik* 38, Nr. 11-12 (1926) 803-827 die quantenmechanische Streutheorie mit Hilfe der Schrödingergleichung (nächstes Kapitel in der Vorlesung). Er untersucht darin den Einfluss von atomaren Systemen auf einen Strahl von Teilchen, der auf sie (bzw. ein geeignetes “Target” aus solchen) gerichtet wird, d.h. die Winkelabhängigkeit der Intensität der gestreuten Strahls. Im Rahmen dessen postuliert er die folgende

Born’sche Interpretation der Wellenfunktion.

Die durch den quantenmechanischen Hamiltonoperator $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ und die entsprechende Lösung der Schrödingergleichung beschriebenen physikalischen Objekte verhalten sich bei einer Ortsmessung immer wie punktförmige Teilchen, d.h. sie sind im Prinzip beliebig genau lokalisierbar.

Für eine normierte Wellenfunktion $(t, \mathbf{x}) \mapsto \psi(t, \mathbf{x})$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein solches Teilchen bei einer Ortsmessung zur Zeit t in der Raumregion $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ zu finden, gleich

$$\int_{\Omega} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} . \quad (1.254)$$

Die Wellenfunktion ist also eine Wahrscheinlichkeitsamplitude, d.h. ihr Absolutquadrat eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Normierungsbedingung $\int_{\mathbb{R}^d} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = 1$ ist die Bedingung, dass sich Wahrscheinlichkeiten zu 1 aufaddieren müssen, d.h. dass man das Teilchen *irgendwo* finden wird.

Die Stromdichte (1.21) bekommt dann die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsstromdichte, und die Kontinuitätsgleichung (1.22) drückt die lokale Erhaltung der Wahrscheinlichkeit aus.

Die Born’sche Interpretation stellt einen weiteren Schritt weg von dem, was “ist”, zu dem, was man feststellen kann, dar. Die Formulierung über die Wahrscheinlichkeit, *das Teilchen zu finden*, trägt zunächst dem Konzept einer Wahrscheinlichkeit Rechnung, die sich immer darauf bezieht, ob eine Erwartung, die man hat, eintreffen wird oder nicht. Die Formulierung “Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen an einem Ort *ist*”, wäre deshalb irreführend. Wenn

einem Teilchen, wie in der klassischen Mechanik, zu allen Zeiten ein Ort zugeordnet werden kann, dann kann die Wahrscheinlichkeit, dass man es zur Zeit t in Ω findet, bei nicht genau bekannten Anfangsbedingung (ihrerseits durch eine Verteilung gegeben) dann zwischen 0 und 1 liegen, aber die “Wahrscheinlichkeit, dass es zur Zeit t in Ω ist”, wäre entweder 0 (nein) oder 1 (ja), da es immer an genau einer Stelle ist. In der Born’schen Interpretation der Wellenfunktion wird bewusst darauf verzichtet, auf die Frage, ob ein Teilchen in der Quantenmechanik zu jeder Zeit an einem bestimmten Ort ist, eine Antwort zu geben. Man stellt sich auf den Standpunkt, dass der Ort eines Objekts, ebenso wie andere Größen, erst dann als bestimmbar gilt, wenn man ein experimentelles Verfahren angibt, mit dem man ihn messen kann. Dies ist tatsächlich aus Konsistenzgründen notwendig, wenn man über die Funktion ψ hinaus keine weiteren Größen zur Beschreibung des Systems einführen will. Wir werden im nächsten Abschnitt Beispiele von Messungen untersuchen.

Die Einführung der Messung in die Begriffsbildung der Theorie ist konzeptionell gesehen ein großer Schritt. Messresultate, wie der Ort eines Teilchens, werden nicht mehr als die (näherungsweise) Feststellung schon vorhandener Eigenschaften betrachtet, sondern als erst im Rahmen einer Messung entstehend. Es stellt sich dann die Frage, ob es physikalische Eigenschaften von Quantenobjekten gibt, die unabhängig von Messungen bestehen, und wenn ja, welche das sind. Die Vorstellung, dass man etwas experimentell untersucht, setzt auch voraus, dass der Experimentator und die Ausstattung bereits vorhanden sind, dass die Zeiger der Messinstrumente (innerhalb gewisser Ungenauigkeit) bestimmte Stellungen einnehmen, die man ablesen kann, und dass die Ergebnisse bei einer Wiederholung des Experiments unter den gleichen Bedingungen reproduzierbar sind.

Für den Augenblick werden wir die Born’sche Interpretation als eine pragmatische Weise betrachten, atomare Systeme in einer Laborsituation zu untersuchen. Dafür hat sich diese Interpretation immer bewährt, sodass man sie als einen festen Bestandteil der Quantentheorie betrachten kann.

Die Beschränkung auf Laborsysteme ist natürlich unbefriedigend. Zum Beispiel werden die den Energiewerten entsprechenden Spektrallinien von Atomen und ihre Effekte schließlich nicht nur im Labor festgestellt, sondern überall, und sie werden auch zum Nachweis anderer physikalischer Tatsachen benutzt, z.B. in der Astronomie beim Nachweis der Ausdehnung des Universums durch Feststellung der Rotverschiebung von Sternen, die sich von uns weg bewegen.

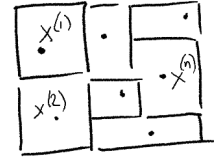
Die verschiedenen Ansätze dafür, über die Laborwelt hinauszugehen und die Frage nach der grundsätzlichen Natur der Quantenwelt zu beantworten, werden später diskutiert.

1.5.2 Messung, Erwartungswert und Unschärfe

Mit der Regel von Born definiert die Wellenfunktion ψ ein (i.a. zeitabhängiges) Wahrscheinlichkeitsmaß auf dem Ortsraum \mathbb{R}^d . Konkret kann man sich vorstellen, dass zur Menge Ω in (1.254) ein Detektor gehört, dessen Anschlag so interpretiert wird, dass ein Teilchen im Gebiet Ω gefunden wurde. Wenn man sich vorstellt, dass der ganze Raum mit solchen Detektoren zu Gebieten Ω_r überdeckt wird, und in jedem Gebiet ein Punkt $\mathbf{x}^{(r)} \in \Omega_r$ gewählt wird

(Bild), kann man den Mittelwert vieler Ortsmessungen durch

$$\sum_r \mathbf{x}^{(r)} P_r \quad (1.255)$$



annähern, wobei $P_r = \int_{\Omega} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x}$ ist.

Nach dem obigen Postulat, dass Teilchen prinzipiell beliebig genau lokalisiert werden können, können die Detektoren im Prinzip beliebig klein gemacht werden, sodass (1.255) als eine Riemann'sche Summe aufgefaßt werden kann, die im (idealisierten) Grenzfall gegen das Integral

$$\langle X \rangle_{\psi} = \int_{\mathbb{R}^d} \mathbf{x} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^d} \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \mathbf{x} \psi(t, \mathbf{x}) d^d \mathbf{x} \quad (1.256)$$

konvergiert. Allgemein definiert man für einen linearen Operator A den Erwartungswert von A im Zustand ψ durch

$$\langle A \rangle_{\psi} = \langle \psi | A \psi \rangle. \quad (1.257)$$

So ist z.B. der Erwartungswert des Impulsoperators \mathbf{P}

$$\langle \mathbf{P} \rangle_{\psi} = \langle \psi | \mathbf{P} \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(t, \mathbf{x}) d^d \mathbf{x} \quad (1.258)$$

In Fourierdarstellung wird dieser Ausdruck

$$\langle \mathbf{P} \rangle_{\psi} = \int_{\mathbb{R}^d} \hbar \mathbf{k} |\hat{\psi}(t, \mathbf{k})|^2 \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \quad (1.259)$$

was die Analogie zu (1.256) deutlich macht.

Für jeden hermite'schen Operator $A = A^{\dagger}$ ist der Erwartungswert $\langle A \rangle_{\psi}$ in jedem Zustand ψ reell. Denn es ist

$$\overline{\langle \psi | A \psi \rangle} = \langle A \psi | \psi \rangle = \langle \psi | A^{\dagger} \psi \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle. \quad (1.260)$$

Wenn A hermite'sch ist, ist $A - \langle A \rangle_{\psi}$ ebenfalls hermite'sch und deshalb ist

$$\begin{aligned} \langle \psi | (A - \langle A \rangle_{\psi})^2 \psi \rangle &= \langle (A - \langle A \rangle_{\psi}) \psi | (A - \langle A \rangle_{\psi}) \psi \rangle \\ &= \| (A - \langle A \rangle_{\psi}) \psi \|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (1.261)$$

Die Unschärfe $\Delta_{\psi} A$ des hermite'schen Operators A im Zustand ψ ist

$$\Delta_{\psi} A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle_{\psi})^2 \rangle_{\psi}} = \sqrt{\langle A^2 \rangle_{\psi} - \langle A \rangle_{\psi}^2} \quad (1.262)$$

Nach Definition ist $\Delta_{\psi} A \geq 0$.

Es leuchtet am Beispiel des Ortsoperators ein, dass, von speziellen Fällen abgesehen, bei der Wiederholung vieler Messungen eine Streuung auftritt, d.h. die Unschärfe eines Operators in einem beliebigen Zustand ist i.a. ungleich Null.

Im wichtigen Fall der Eigenzustände ist die Unschärfe aber gleich Null: wenn $A\phi = a\phi$ ist, dann ist $\langle A \rangle_\phi = a$ und wegen $A^2\phi = a^2\phi$ auch $\langle A^2 \rangle_\phi = a^2$, also

$$(\Delta_\phi(A))^2 = \langle A^2 \rangle_\phi - \langle A \rangle_\phi^2 = a^2 - a^2 = 0 \quad (1.263)$$

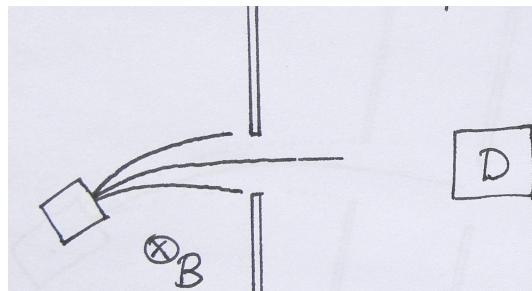
Wenn $A = H$ der Hamiltonoperator ist und ϕ eine Eigenfunktion von H zum Energieeigenwert E , dann ist für die zugehörige Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung $\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\phi$ die Unschärfe von H im Zustand $\psi(t)$ zu allen Zeiten t gleich Null.

1.5.3 Präparation

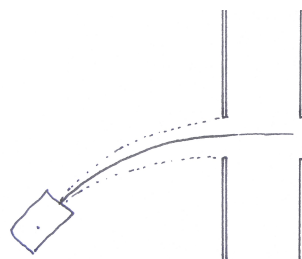
Bis jetzt wurde die Wellenfunktion ψ als gegeben betrachtet, auch im Zusammenhang mit der vielfachen Wiederholung von Messungen. Was charakterisiert nun ein Menge von Teilchen, die durch die gleiche Wellenfunktion beschrieben werden? Kurz gesagt entspricht die Anfangsbedingung für die Wellenfunktion — in der durch die Born'sche Regel gegebenen Labor-Quantenmechanik — einer Präparationsmethode, die Zeitentwicklung dann dem Lauf des Experiments, und am Ende wird durch Statistik wiederholter Messungen das Resultat bestimmt. Wir geben jetzt einige Beispiele für Präparationen.

Wir nehmen an, dass wir eine Quelle für die Teilchen haben, etwa einen Ofen, aus dem sie emittiert werden, mit einem thermischen Spektrum von Geschwindigkeiten und von der Öffnung ausgehend, in alle möglichen Richtungen. Eine einfache Präparationsvorrichtung ist eine Lochblende. Sie schränkt die in der Ebene der Lochblende liegenden Ortskomponenten auf den Bereich ein, der dem Loch entspricht.

Für geladene Teilchen kann man auch die Energie und den Impuls einschränken, indem man zusätzlich ein Magnetfeld anlegt¹² (Bild).



Mit einer zweiten Lochblende kann man dann die räumliche und Impulseinschränkung getrennt einstellen (Bild).



¹²Wir haben Teilchen im Magnetfeld noch nicht behandelt. Für die Zwecke dieser Diskussion ist aber das klassische Bild, in dem das Teilchen der Ladung q von der Lorentzkraft $\mathbf{F} = \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ auf eine Kreisbahn gezwungen wird, ausreichend. Damit wird $|\mathbf{p}| = m|\mathbf{v}|$ durch die Blendenöffnung eingeschränkt.

Man kann eine solche Präparation auch als eine Messung betrachten, denn jedes Teilchen, das durch die Lochblende durchkommt, muss Ortskomponente im Bereich der Öffnung haben. An diesem Beispiel ist plausibel, dass das Wellenpaket (bei einer absorbierenden Wand) reduziert wird: wenn die Öffnung z.B. zwischen $x_1 = -a$ und $x_1 = a$ ist, wird die Wellenfunktion dort abgeschnitten, d.h. mit der Funktion

$$\chi_a(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & |x_1| \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.264)$$

multipliziert. Man kann dies als eine “Reduktion des Wellenpakets” betrachten, d.h. wenn man unter der Voraussetzung, dass das Teilchen zur Zeit $t = 0$ durch das Loch durchging, die Wahrscheinlichkeit, es später in einem Bereich Ω zu finden, sucht, betrachtet man eine *bedingte Wahrscheinlichkeit*, die durch Zeitentwicklung aus der abgeschnittenen, und neu normierten Wellenfunktion

$$\frac{\chi_a \psi}{\|\chi_a \psi\|} \quad (1.265)$$

hervorgeht. Wenn man “unmittelbar danach” (d.h. idealisiert: bei $t = 0$) eine weitere Messung der Komponente x_1 durchführt, findet man mit Wahrscheinlichkeit 1 das Teilchen im selben Bereich $|x_1| \leq a$. Das “unmittelbar danach” ist wesentlich, denn wenn man eine Zeit t gewartet hat, ist inzwischen das Wellenpaket in der Zeitentwicklung wieder breiter geworden.

1.5.4 Die Heisenberg’sche Unschärferelation

Die Unschärferelation wird oft heuristisch verwendet, aber zumindestens ihre mathematische Formulierung ist präzise, nämlich als ein allgemeiner Satz über Wellenfunktionen:

Heisenberg’sche Unschärferelation

Für $i \in \{1, \dots, d\}$ sei X_i die i ’te Komponente des Ortsoperators und $P_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ die i ’te Komponenten des Impulsoperators. Für jede normierte Wellenfunktion ψ , für die $\lim_{|\mathbf{x}| \rightarrow \infty} |\mathbf{x}| |\psi(t, \mathbf{x})|^2 \rightarrow 0$ ist, und alle $i, j \in \{1, \dots, d\}$ erfüllen die Unschärfen dieser Operatoren im Zustand ψ (definiert in (1.262)) die Ungleichung

$$\Delta_\psi X_i \cdot \Delta_\psi P_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{i,j} \quad (1.266)$$

Gleichheit gilt in (1.266) genau dann, wenn ψ eine Gaußfunktion ist: $\psi(\mathbf{x}) = \mathcal{N} e^{-a(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}$, $a > 0$.

Im Fall $i \neq j$ ist die rechte Seite Null und die Ungleichung offensichtlich, da die Unschärfe jedes hermite’schen Operators in jedem Zustand nach Definition (1.262) nichtnegativ ist. Für $i = j$ gibt (1.266) aber eine echte Einschränkung. Man erhält z.B. für $i = j = 1$

$$\Delta_\psi X_1 \cdot \Delta_\psi P_1 \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.267)$$

Die Heisenberg'sche Unschärferelation (1.266) gibt *eine von ψ unabhängige* untere Schranke für das Produkt der Unschärfen von X_i und P_i (insbesondere spielt es dabei keine Rolle, ob ψ auch von der Zeit abhängt). Sie schränkt also die Möglichkeiten der Präparation von Zuständen universell ein, ebenso aber auch die nachfolgende Zeitentwicklung.

Gauß'sche Funktionen haben die minimale Unschärfe.

Die Unschärferelation als heuristisches Prinzip. Die Unschärferelation erlaubt eine grobe Abschätzung von Δx und Δp , die in vielen Fällen nützlich ist, um Größenordnungen zu bestimmen.

Wir haben bereits an Beispielen gesehen, dass man Energie aufwenden muss, um ein Teilchen zu lokalisieren; z.B. sind im radialen Potentialtopf alle Energieeigenwerte proportional zu Radius⁻². Ohne ausführliche Rechnung bekommt man mit der Unschärferelation: ΔX gegeben: $\Delta P \approx \frac{\hbar}{\Delta X}$, $E \approx \frac{(\Delta P)^2}{2m} \sim (\Delta X)^{-2}$. Die in (1.56) zu einer Längenskala eingeführte natürliche Energieskala ist bis auf einen Faktor 4 gerade die in der Unschärferelation suggerierte Energieskala.

Der Grundzustand des harmonischen Oszillators – und allgemeiner die kohärenten Zustände – sind Gaußfunktionen und somit Beispiele von Zuständen minimaler Unschärfe.

Die Unschärferelation bleibt auch im Laufe der Zeitentwicklung bestehen, da sie für L^2 -Funktionen unabhängig von ihrer Zeitabhängigkeit gilt. Tatsächlich erhöht sich die Unschärfe im Laufe der Zeit (siehe die Zeitentwicklung des Gauß'schen Wellenpakets).

Beweis der Unschärferelation. Wie bereits angemerkt, ist für $i \neq j$ nichts zu zeigen, wir nehmen daher $i = j$ an. Sei ψ normiert und erfülle die vorausgesetzte Abfallbedingung. Für reelles λ ist

$$0 \leq \int d^d \mathbf{x} \left| \lambda x_i \psi(\mathbf{x}) + \frac{\partial \psi}{\partial x_i}(\mathbf{x}) \right|^2 = A\lambda^2 + B\lambda + C \quad (1.268)$$

ein nichtnegatives quadratisches Polynom in λ , kann also höchstens eine reelle Nullstelle haben. Somit kann die Diskriminante nicht positiv sein,

$$B^2 - 4AC \leq 0. \quad (1.269)$$

Es ist

$$A = \langle X_i^2 \rangle_\psi \geq 0, \quad C = \int d^d \mathbf{x} \left| \frac{\partial \psi}{\partial x_i}(\mathbf{x}) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \langle P_i^2 \rangle_\psi \geq 0 \quad (1.270)$$

und

$$\begin{aligned} B &= \int \left(x_i \overline{\psi(\mathbf{x})} \frac{\partial \psi}{\partial x_i}(\mathbf{x}) + \overline{\frac{\partial \psi}{\partial x_i}(\mathbf{x})} x_i \psi(\mathbf{x}) \right) d^d \mathbf{x} \\ &= \int x_i \frac{\partial}{\partial x_i} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^d \mathbf{x} \\ &= - \int d^d \mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = -1 \end{aligned}$$

Im Schritt von der zweiten zur dritten Zeile haben wir bezüglich x_i partiell integriert. Der Randterm trägt wegen des Abfalls von ψ nicht bei. Somit ist

$$\langle X_i^2 \rangle_\psi \langle P_i^2 \rangle_\psi \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (1.271)$$

Ersetze jetzt X_i durch $X_i - \langle X_i \rangle_\psi$ und P_i durch $P_i - \langle P_i \rangle_\psi$. Dann werden A und C ersetzt durch

$$\tilde{A} = (\Delta_\psi X_i)^2, \quad \tilde{C} = (\Delta_\psi P_i)^2 \quad (1.272)$$

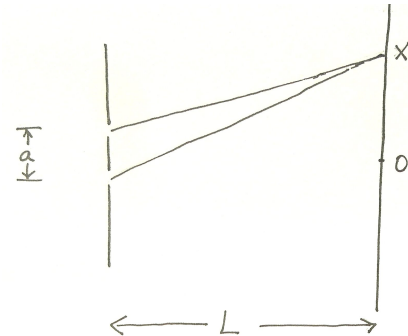
aber B bleibt gleich, denn die Konstanten $\langle X_i \rangle_\psi$ und $\langle P_i \rangle_\psi$ fallen beim Differenzieren bzw. in der Differenz der beiden Terme heraus. Damit folgt

$$\Delta_\psi X_i \cdot \Delta_\psi P_i \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.273)$$

Die Abfallbedingung an ψ folgt aus anderen Bedingungen, die im Zusammenhang mit der Formulierung der Unschärferelation natürlich sind. Es genügt z.B., anzunehmen, dass $\psi \in \mathcal{D}_{X_i^2} \cap \mathcal{D}_{P_i^2}$ ist. Unter dieser Bedingung sind auch die Unschärfen der Operatoren X_i und P_i endlich.

1.5.5 Das Doppelspaltexperiment

Das (wohlbekannte) Schema des Versuchs ist das Auftreffen eines Teilchenstrahls auf eine Wand, in der zwei für die Teilchen durchlässige Spalte im Abstand a angebracht sind, und die Beobachtung der Intensitätsverteilung auf einem Bildschirm im Abstand $L \gg a$. Die geometrische Anordnung ist im Bild dargestellt.



Der Strahl auftreffender Teilchen wird durch eine ebene Welle dargestellt. Wir nehmen hier an, dass die Blende ideal absorbierend ist. Dann hat sie effektiv die Wirkung, dass die Welle auf ψ_0 reduziert wird, wobei ψ_0 die ebene Welle, abgeschnitten auf den Bereich der beiden Spalte ist. Wenn die Spalte schmal genug sind (im Vergleich zur Wellenlänge der Welle, was immer noch erlaubt, dass sie größer sind als die Teilchen), dann können wir ψ_0 als zwei praktisch punktförmige Anregungen bei $\pm \frac{a}{2}$ (a der Abstand der beiden Spalte) annehmen. Nach dem Doppelspalt ist die Bewegung kräftefrei, und (1.216) ist anwendbar. Wenn der Wellenvektor der einlaufenden Welle Betrag k_0 hat und $v_0 = \frac{\hbar k_0}{m}$ gesetzt wird, gilt für den Exponenten von (1.217)

$$i \frac{t}{\hbar} \frac{m}{2} \left(\frac{\mathbf{x} - \mathbf{y}}{t} \right)^2 = i \frac{t}{\hbar} \frac{m}{2} v_0^2 = \frac{i}{2\hbar} v_0 t \hbar k_0 = i \frac{\pi}{\lambda} s \quad (1.274)$$

wobei $s = v_0 t$ der Weg und λ die Wellenlänge der Welle ist ($k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$). Die Weglängen von den beiden Spalten zu einem Punkt x auf der Wand im Abstand L sind

$$s_{\pm} = \sqrt{L^2 + \left(x \pm \frac{a}{2}\right)^2}, \quad (1.275)$$

die Amplitude also¹³

$$A(x) = e^{i\frac{\pi}{\lambda}s_+} + e^{i\frac{\pi}{\lambda}s_-} = e^{i\frac{\pi}{\lambda}s_+} (1 + e^{i\frac{\pi}{\lambda}(s_- - s_+)}) \quad (1.276)$$

und ihr Absolutquadrat

$$|A(x)|^2 = 2 \left(1 + \cos \frac{\pi(s_+ - s_-)}{\lambda} \right). \quad (1.277)$$

Wenn $a \ll L$ und $x \ll L$ sind, ist

$$\begin{aligned} s_+ - s_- &= L \sqrt{1 + \left(\frac{x + \frac{a}{2}}{L}\right)^2} - L \sqrt{1 + \left(\frac{x - \frac{a}{2}}{L}\right)^2} \\ &\approx \frac{L}{2L^2} \left((x + \frac{a}{2})^2 - (x - \frac{a}{2})^2 \right) \\ &= \frac{2ax}{L}. \end{aligned} \quad (1.278)$$

Das Amplitudenquadrat ist

$$|A(x)|^2 = 2 \left(1 + \cos \left[2\pi \frac{a}{\lambda} \frac{x}{L} \right] \right) \quad (1.279)$$

hat also Maxima bei $x = nL\frac{\lambda}{a}$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und Nullstellen bei den dazwischenliegenden halbzahlichen Werten.

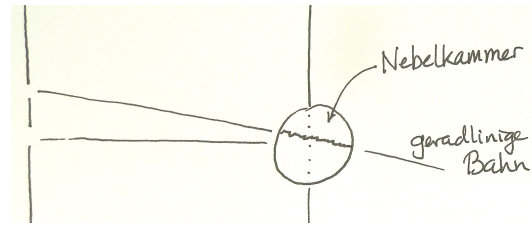
Im tatsächlichen Versuch, z.B. mit Elektronen die auf einem Röhrenbildschirm auftreffen, beobachtet man einzelnes Aufblitzen an verschiedenen Stellen, und das Interferenzmuster (1.279) entsteht tatsächlich aus der Statistik all dieser Einzelereignisse (siehe z.B. A. Tonomura et al., *Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern*, [American Journal of Physics](#) 57 (1989) 117).

Die quantenmechanische Gretchenfrage ist, ob man sagen kann, dass jedes Elektron durch einen Spalt ging, und wenn ja, welchen. Da das Schließen eines Spalts das Interferenzmuster offensichtlich zum Verschwinden bringt (einer der beiden Summanden in (1.276) fällt weg), hat man mit der Anschauung eines klassischen Teilchens ein Problem. In der strikt-positivistischen Interpretation der Born'schen Regel hat "der Ort des Elektrons" ohne Messung keine Bedeutung, also ist diese Frage ohne eine Messung, die den Ort des Elektrons beim Auftreffen auf die Blende feststellt, nicht sinnvoll (also "nicht erlaubt").

Z.B. mithilfe eines Szintillators und Photovervielfachers kann (jedenfalls für geladene Teilchen) festgestellt werden, durch welchen Spalt sie gehen. Der resultierende Impulsübertrag führt aber zu einer Verwaschung des Interferenzmusters am Schirm, und wenn mit Sicherheit festgestellt wird, durch welchen Spalt das Teilchen ging, ist das Interferenzmuster nicht mehr beobachtbar.

Bohm hat in seinem Buch *Quantum Mechanics* ein weiteres interessantes Gedankenexperiment beschrieben, nämlich die Ersetzung des Leuchtschirms durch eine Nebelkammer (Bild). Im Prinzip könnte man damit die Richtung feststellen, aus der das Teilchen kam; wenn man das allerdings mit einer Genauigkeit macht, die erlaubt, festzustellen, durch welchen Spalt das Teilchen ging, kann das Interferenzmuster nicht mehr aufgelöst werden.

¹³hier wird $a \ll L$ angenommen, sodass der Faktor $t^{-3/2}$ in (1.217), der in beiden Termen unterschiedlich ist, keine Rolle spielt



1.5.6 Andere Interpretationen der Wellenfunktion

Madelung entwickelte eine hydrodynamische Interpretation der Wellenfunktion (*Quantentheorie in hydrodynamischer Form*, *Zeitschrift für Physik* 40, Nr. 3-4, (1927) 322-326).

Vom mathematischen Ansatz ähnlich, aber von der Interpretation anders, ist die Deutung von de Broglie und Bohm. Louis de Broglie deutete die Wellenfunktion als "Führungswelle" für die Bewegung des Teilchens. Diese Interpretation wurde später von David Bohm wiederentdeckt, konkretisiert und weiterentwickelt. Wir stellen sie im folgenden kurz dar, da sie zeigt, dass der stochastische Charakter des Einzelereignisses in der Quantenmechanik auch so verstanden werden kann, dass das Zufallselement lediglich in der Anfangsbedingung steckt, die Zeitentwicklung für jedes einzelne Teilchen aber deterministisch ist. Historisch gesehen ist Bohms Arbeit auch deshalb wichtig, weil sie frühere Beweise der "Unmöglichkeit von verborgenen Variablen" widerlegte (in dem Sinn, dass einige der Annahmen, die diesen Beweisen zugrundelagen, gar nicht aus der Quantenmechanik folgten, sondern viel einschränkender, und physikalisch unhaltbar, waren). Andererseits gibt es auch Kritikpunkte an dieser Interpretation, die am Ende zusammengefasst werden.

Wenn man die Wellenfunktion in Polardarstellung schreibt,

$$\psi(t, \mathbf{x}) = R(t, \mathbf{x}) e^{\frac{i}{\hbar} S(t, \mathbf{x})} \quad (1.280)$$

mit reellen Funktionen R und S , erhält man aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial t} &= -\frac{1}{m} \nabla R \cdot \nabla S - \frac{R}{2m} \Delta S \\ \frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta R}{R} - \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 - V \end{aligned} \quad (1.281)$$

Durch Einführen von $\rho = R^2$, Multiplizieren der ersten Gleichung mit R , und Umschreiben der rechten Seite kann man die erste Gleichung durch

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho \frac{\nabla S}{m} \right) \quad (1.282)$$

Die Größe

$$\rho \frac{\nabla S}{m} = |\psi|^2 \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \frac{\nabla \psi}{\psi} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \frac{|\psi|^2 \nabla \psi}{\psi} = \mathbf{j} \quad (1.283)$$

ist die Wahrscheinlichkeitsstromdichte aus (1.21).

Im formalen Limes $\hbar \rightarrow 0$ bekommt man aus der Gleichung für S die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + V = 0. \quad (1.284)$$

In der De Broglie-Bohm'schen Interpretation wird postuliert, dass die Bahnkurve eines einzelnen Teilchens, das durch die Präparationsmethode ψ beschrieben wird, durch die Lösung der Gleichung

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = \frac{1}{m} \nabla S(t, \mathbf{Q}(t)) \quad (1.285)$$

gegeben ist. Die Stromdichte \mathbf{j} wird nun also als Geschwindigkeitsfeld interpretiert. Bohm nennt den Term

$$V_{\text{quant}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta R}{R} \quad (1.286)$$

das *Quantenpotential*. Aus (1.281) erhält man durch Differenzieren eine der Newton'schen Gleichung analoge Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2\mathbf{Q}}{dt^2} = -\nabla \cdot (V + V_{\text{quant}}) . \quad (1.287)$$

Das Quantenpotential kommt hier zum klassischen Potential dazu und beeinflusst die Bahn des Teilchens. Man braucht natürlich keine Newton-artige Gleichung und auch nicht die Polardarstellung von ψ zur Formulierung der Bewegungsgleichung für \mathbf{Q} . Es genügen

- a) *Führungsfeldhypothese*. $\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = \mathbf{j}(t, \mathbf{Q}(t))$
- b) *Quanten-Gleichgewichtshypothese*. Die Anfangswerte der Teilchenpositionen sind zufallsverteilt mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_0(\mathbf{x}) = |\psi(0, \mathbf{x})|^2$.

Da die Gleichung für \mathbf{Q} deterministisch ist, kann das Zufallselement nur in einer Verteilung von uns unbekanntem Anfangsbedingungen stecken. Die "Quanten-Gleichgewichtshypothese" setzt diese Verteilung gleich der durch die Wellenfunktion gegebenen Anfangsverteilung. Mit dieser Festlegung wird die Statistik der Gleichung (1.285) konsistent mit den Vorhersagen der Quantenmechanik. Sie kann also als realistische Interpretation der Quantenmechanik betrachtet werden, in der jedem Teilchen unabhängig von Messungen zu jeder Zeit t eine Position $\mathbf{Q}(t)$ zugeordnet ist. In stationären Zuständen ist das Teilchen in Ruhe (z.B. das Elektron im Wasserstoffatom), wobei das Potential durch das Quantenpotential kompensiert wird. Im Doppelspaltexperiment hat jedes Teilchen zu jeder Zeit einen definierten Ort und ging somit definitiv durch einen der beiden Spalte; allerdings weiß man nicht, durch welchen, und Feststellung davon ist wieder der Unschärferelation unterworfen.

Die Bohm'sche Theorie liefert also eine zur Born'schen Regel konsistente Interpretation der Schrödingergleichung. Es gibt aber auch einige Kritikpunkte

- a) Die Einführung der zusätzlichen Größen $\mathbf{Q}(t)$ liefert keinerlei weitere experimentelle Information.
- b) Im Gegensatz zur Schrödingergleichung ist die Gleichung (1.285) i.a. nichtlinear, und das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{j} ist an Nullstellen von ψ undefiniert. Der Nachweis, dass (1.285) zeitlich globale Lösungen liefert, ist deshalb nichttrivial.

- c) Die Gleichung wird nichtlokal: die Stromdichte \mathbf{j} hängt von der *Lösung* der Schrödingergleichung ab, die sich beim Ändern von Randbedingungen in großer Entfernung stark ändern kann (das ist ja der springende Punkt am Doppelspaltexperiment). Die Nichtlokalität ist eines der wesentlichen Merkmale jeder realistischer Interpretation der Quantentheorie (Bell'sche Ungleichung).

1.5.7 Quantenmechanik am Phasenraum

Angesichts der Unschärferelation kann man sich die Frage stellen, ob eine Formulierung der Quantenmechanik auf dem Phasenraum überhaupt möglich ist. Klassisch gesehen hat man die Hamilton'schen Gleichungen $(\dot{\mathbf{x}}, \dot{\mathbf{p}}) = J\nabla H(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, und in der statistischen Mechanik beschäftigt man sich mit Dichten und allgemeineren Funktionen $F(t, \mathbf{x}, \mathbf{p})$ am Phasenraum. Jede solche Anfangsdichte bestimmt ein Ensemble von Systemen, und ihre zeitliche Entwicklung ist durch die Poissonklammern gegeben:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\} \quad (1.288)$$

mit

$$\{H, F\} = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r} \frac{\partial F}{\partial x_r} - \frac{\partial F}{\partial p_r} \frac{\partial H}{\partial x_r} \right) \quad (1.289)$$

Wegen der sehr unterschiedlichen Form der Dynamik der Schrödingergleichung ist eine Phasenraumformulierung nicht offensichtlich. Eugene Wigner führte 1932 zur Lösung eines konkreten Problems ein Analogon einer Verteilungsfunktion ein, die nach ihm benannt wurde. Später stellten Hilbrand Johannes Groenewold und José Enrique Moyal grundlegende Betrachtungen über ihre Rolle in der Quantentheorie an. Diese Arbeiten wurden zunächst kritisiert, dann wenig beachtet, heute aber sind sie im Zusammenhang mit dem Versuch einer Quantisierung von Raum und Zeit höchst aktuell. Die Wignerfunktion ist eng verknüpft mit der von Hermann Weyl eingeführten Weylquantisierung von allgemeinen, auf dem klassischen Phasenraum definierten Funktionen.

Die *Wignerfunktion* einer normierten Wellenfunktion ψ ist eine *Verteilungsfunktion am Phasenraum*, definiert durch

$$W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \int d^d \mathbf{y} \overline{\psi(\mathbf{x} - \frac{\mathbf{y}}{2})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{y}} \psi(\mathbf{x} + \frac{\mathbf{y}}{2}) \quad (1.290)$$

W_ψ hat als Argumente den Ort \mathbf{x} und den Impuls \mathbf{p} , und ist somit eine Funktion auf dem Phasenraum. Obwohl es in der Notation in (1.290) nicht explizit geschrieben ist, kann die Wellenfunktion ψ natürlich auch von der Zeit abhängen. Entsprechend ist dann auch die Wignerfunktion zeitabhängig. Sie hat die folgenden Eigenschaften

- a) W_ψ ist eine reelle Funktion.

- b) Mittelung über den Impuls \mathbf{p} gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{p} = |\psi(\mathbf{x})|^2 \quad (1.291)$$

- c) Mittelung über den Ort \mathbf{x} gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum:

$$\int W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{x} = |\hat{\psi}(\frac{\mathbf{p}}{\hbar})|^2 \quad (1.292)$$

- d) Normierung:

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int \int W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{p} d^d \mathbf{x} = 1 \quad (1.293)$$

- e) Beschränktheit:

$$|W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p})| \leq 2^d \quad (1.294)$$

- f) Relation zum Skalarprodukt im L^2 :

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int \int W_\phi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{p} d^d \mathbf{x} = |\langle \phi | \psi \rangle|^2 \quad (1.295)$$

In Termen der Wignerfunktion lassen sich Erwartungswerte immer als Integrale schreiben, z.B. folgt aus (1.291) direkt

$$\langle X_i \rangle_\psi = \int \int x_i W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{x} \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^d} \quad (1.296)$$

und aus (1.292)

$$\langle P_i \rangle_\psi = \int \int p_i W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{x} \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^d}. \quad (1.297)$$

Für allgemeinere Phasenraumfunktionen $F(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ setzt man dann

$$\langle F \rangle = \int \int F(\mathbf{x}, \mathbf{p}) W_\psi(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^d \mathbf{x} \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^d}. \quad (1.298)$$

Wenn W_ψ keine negativen Werte annähme, dann wäre W_ψ eine Wahrscheinlichkeitsverteilung am Phasenraum. Die Wignerfunktion wird aber im allgemeinen negativ. Das folgt sofort aus (1.295), wenn man ϕ und ψ orthogonal wählt, denn das Integral über ein Produkt nichtnegativer Funktionen kann nicht Null sein, wenn diese Funktionen nicht selbst Null sind, was wegen der Normierung nicht möglich ist. Da es im L^2 unendlich viele orthogonale Funktionen gibt, sieht man daraus, dass Wignerfunktionen typischerweise negative Werte annehmen. Man kann allgemein zeigen, dass die Wellenfunktionen mit nichtnegativem W_ψ Gauß'sche Funktionen sind.

Die Beziehung zur Unschärferelation wird explizit, wenn man die Wignerfunktion mittelt. Wenn \mathbf{x} und \mathbf{p} mit Gauß'schen Funktionen mit zueinander inverser Kovarianz gefaltet werden, ist das Resultat eine nichtnegative Funktion (die *Husimifunktion*). Dies sieht man leicht durch explizite Rechnung (Übung!):

Die Gauß'sche Funktion sei

$$g_{\mathbf{x}_0, \alpha}(\mathbf{x}) = \mathcal{N}_\alpha e^{-\alpha(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2}, \quad \mathcal{N}_\alpha = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{d}{2}}. \quad (1.299)$$

Die gemittelte Wignerfunktion bei $\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0$ ist

$$\tilde{W}_{\psi, \alpha, \beta}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) = \int \int g_{\mathbf{x}_0, \alpha}(\mathbf{x}) g_{\mathbf{k}_0, \beta}(\mathbf{k}) W_\psi(\mathbf{x}, \hbar \mathbf{k}) d^d \mathbf{x} d^d \mathbf{k} \quad (1.300)$$

mit $\mathbf{p}_0 = \hbar \mathbf{k}_0$. Die Faltung entspricht einer lokalen Mittelung, in der die feineren Einzelheiten verwaschen werden, entsprechend den charakteristischen Breiten α^{-1} und β^{-1} der Gaußfunktionen.

Wenn diese, der Unschärferelation entsprechend, invers zueinander sind, d.h. $\beta = \frac{1}{\alpha}$, dann ist die resultierende Funktion \tilde{W} eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Explizit erhält man

$$\tilde{W}_{\psi, \alpha, \frac{1}{\alpha}}(\mathbf{x}_0, \mathbf{p}_0) = |\langle \psi | G_{\mathbf{x}_0, \mathbf{k}_0, \alpha} \rangle|^2 \geq 0 \quad (1.301)$$

wobei

$$G_{\mathbf{x}_0, \mathbf{k}_0, \alpha}(\mathbf{x}) = \tilde{\mathcal{N}} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x} - \frac{\alpha}{2}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)^2} \quad (1.302)$$

eine L^2 -normierte Gaußfunktion ist.

1.5.8 Ehrenfest'sches Theorem und Korrespondenzprinzip

Ehrenfest'sches Theorem. Die klassischen Bewegungsgleichungen gelten für die Erwartungswerte:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{X} \rangle = \frac{1}{m} \langle \mathbf{P} \rangle, \quad \frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = \langle -\nabla V(\mathbf{X}) \rangle, \quad (1.303)$$

insbesondere

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{X} \rangle_{\psi(t)} = \langle -\nabla V(\mathbf{X}) \rangle_{\psi(t)}. \quad (1.304)$$

Beweis. Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswerts $\langle \mathbf{X} \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{X} | \psi(t) \rangle$ kommt von der Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion $\psi(t)$. Mit der Produktregel und der Schrödingergleichung bekommt man

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{X} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mathbf{X}] \rangle, \quad (1.305)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{P} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mathbf{P}] \rangle, \quad (1.306)$$

Für $H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{X})$ ist $[X_i, V(\mathbf{X})] = 0$ und $[P_i, \frac{\mathbf{P}^2}{2m}] = 0$. Für die anderen Kommutatoren verwenden wir

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B. \quad (1.307)$$

Mit Hilfe der Heisenberg'schen Vertauschungsrelation $[X_k, P_j] = i\hbar \delta_{jk}$ folgt

$$[\mathbf{P}^2, X_i] = \mathbf{P}[P, X_i] + [P, X_i]P = -2i\hbar P_i. \quad (1.308)$$

Einsetzen von (1.308) in (1.305) ergibt

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{X} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mathbf{X}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\frac{\mathbf{P}^2}{2m}, \mathbf{X}] \rangle = \frac{1}{m} \langle \mathbf{P} \rangle. \quad (1.309)$$

Der Kommutator $[H, \mathbf{P}] = [V(\mathbf{X}), \mathbf{P}]$ wird am besten in Ortsdarstellung berechnet. Aus

$$\begin{aligned} (\mathbf{P} V(\mathbf{X})\psi)(\mathbf{x}) &= \frac{\hbar}{i} \nabla(V\psi)(\mathbf{x}) = \left(\frac{\hbar}{i} \nabla V(\mathbf{X}) \right) \psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{X}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \psi \right) (\mathbf{x}) \\ &= \left(\frac{\hbar}{i} (\nabla V)(\mathbf{X}) \psi \right) (\mathbf{x}) + (V \mathbf{P} \psi) (\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (1.310)$$

folgt

$$[V(\mathbf{X}), \mathbf{P}]\psi = -\frac{\hbar}{i} \nabla V(\mathbf{X})\psi, \quad (1.311)$$

also

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{P} \rangle = m \cdot \frac{d^2}{dt^2}\langle \mathbf{X} \rangle = \langle -\nabla V(\mathbf{X}) \rangle. \quad (1.312)$$

□

Ein Vergleich mit der klassischen Zeitentwicklung am Phasenraum

$$\frac{d}{dt}f(p, q, t) = \{H, f\} + \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (1.313)$$

suggeriert die Ersetzungen

$$\{, \} \rightarrow \frac{i}{\hbar} [,] \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{X}, \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P}, \quad \text{mit } [X_j, P_k] = i\hbar\delta_{j,k} \quad (1.314)$$

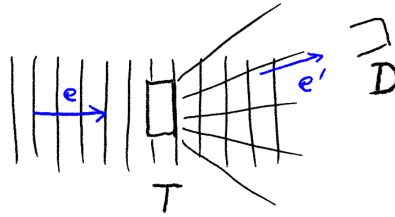
beim Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik als eine Formulierung des Korrespondenzprinzips.

1.6 Potentialstreuung

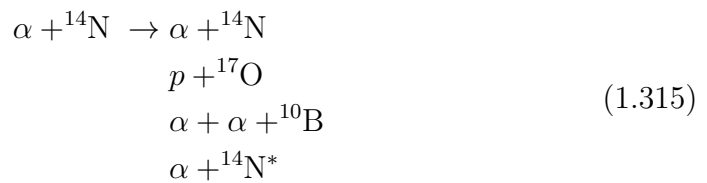
In diesem Abschnitt betrachten wir die stationäre Streutheorie in drei Raumdimensionen im Rahmen der Schrödingergleichung. Sie stellt den Zusammenhang zwischen den *Streulösungen* der stationären Schrödingergleichung, das sind beschränkte, aber nicht quadratintegrierbare Lösungen davon, und der *Streuamplitude* bzw. dem *differentiellen Wirkungsquerschnitt* her. Die zugehörigen Energiewerte bezeichnet man als Streuspektrum oder kontinuierliches Spektrum des Hamiltonoperators.

1.6.1 Allgemeine Konzepte der Streutheorie

Das allgemeine experimentelle Schema, das beschrieben werden soll, ist die Untersuchung der Struktur eines Stücks Materie, indem man einen Strahl von Teilchen darauf richtet und die Zahl der von einem Detektor registrierten Teilchen in Abhängigkeit des Winkels feststellt.



Das Resultat hängt stark von der Beschaffenheit des Strahls und des “Targets” ab; i.a. gibt es viele Möglichkeiten (Streukanäle). Wenn z.B. Alphateilchen an Stickstoff gestreut werden, gibt es die Möglichkeiten



Wir machen die folgenden einschränkenden Annahmen.

- wir betrachten nur elastische Streuung, d.h. es wird im Detektor der gleiche Teilchentyp festgestellt wie im Strahl, und die Energie ist erhalten.
- der Strahl wird als monoenergetisch und die Teilchenstromdichte J (die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit senkrecht zur Strahlrichtung auftreffenden Teilchen) über den Querschnitt als konstant angenommen. Wenn der Strahl z.B. mithilfe der oben diskutierten doppelten Lochblende erzeugt wird, gibt es natürlich eine Unschärfe in Ort und Impuls, und entsprechend in der Energie, dies kann aber durch ein Wellenpaket beschrieben werden.
- das Target ist so dünn, dass Mehrfachstreuung vernachlässigbar ist
- die Abstände der Streuzentren im Target sind so groß, dass Interferenzen zwischen den Streuwellen von verschiedenen Streuzentren im Target keine Rolle spielen
- J ist so klein, dass die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen im Strahl vernachlässigt werden kann.

Die Zahl der pro Zeiteinheit in einen kleinen Raumwinkelbereich $\Delta\Omega$ um $\Omega = (\theta, \varphi)$ gestreuten Teilchen, $\Delta N_S(\Omega)$ ist proportional zu J und zur Anzahl der Streuzentren M . Im Grenzwert immer kleinerer Raumwinkelbereiche geht

$$\frac{\Delta N_S(\Omega)}{\Delta\Omega} \rightarrow \frac{dN_S(\Omega)}{d\Omega} = JM \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega);
 \tag{1.316}$$

das definiert den *differentiellen Wirkungsquerschnitt* $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Die Dimension des differentiellen Wirkungsquerschnitts ist die einer Fläche. Die gängige Einheit ist 1 barn = $10^{-28}\text{m}^2 = (10\text{ fm})^2$. Der *totale Wirkungsquerschnitt* ist

$$\sigma = \int_{S^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega
 \tag{1.317}$$

Unter den oben gemachten Annahmen kann das Streuproblem auf die Streuung eines Teilchens aus dem Strahl an einem Streuzentrum im Target reduziert werden. Wenn das Streuzentrum als fix (bzw. von unendlicher Masse) angenommen wird, kann seine Wirkung durch ein Potential V beschrieben werden. Das Streuproblem wird somit zur Frage, wie die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Teilchens im Potential beschrieben werden kann, wobei die Energie des Teilchens so hoch ist, dass es nicht in einem gebundenen Zustand, der einer Eigenfunktion entspricht, bleibt.

1.6.2 Stationäre Streutheorie und Streuamplitude

In der allgemeinen, *zeitabhängigen Streutheorie* untersucht man das zeitliche Verhalten eines Wellenpakets unter dem Einfluss des Potentials, kurz gesagt, die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung bei positiver Energie. Dem idealisierten Fall eines monoenergetischen Strahls mit konstanter Teilchenstromdichte entspricht in der theoretischen Beschreibung eine ebene Welle mit Wellenvektor $\mathbf{k} = k\mathbf{e}$, wobei $k = |\mathbf{k}|$ die Energie der Teilchen vermöge $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ festlegt und \mathbf{e} der Einheitsvektor in Richtung \mathbf{k} ist.

Die ebene Welle ist nicht L^2 -normierbar; dies spielt aber in unserer Situation keine Rolle, da sie den einfallenden Strahl nur in einem endlichen Raumbereich beschreiben soll, der groß genug ist, um die Wirkung des Streuzentrums korrekt wiederzugeben. Wir können deshalb die Amplitude 1 wählen, sodass der eintreffende Strahl durch die Funktion

$$\eta_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = e^{ik\mathbf{e}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.318)$$

gegeben ist. Für die Zählraten im Detektor ist die Teilchenstromdichte J wesentlich. Wir setzen sie gleich dem Wahrscheinlichkeitsstrom,

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im} \bar{\psi} \nabla \psi. \quad (1.319)$$

Für die Streutheorie spielt die Reichweite des Potentials eine wichtige Rolle. Die Theorie ist am einfachsten zu formulieren, wenn das Potential V für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ schneller als $\frac{1}{|\mathbf{x}|}$ abfällt. Wenn die einfallenden Teilchen geladen sind und vor allem elektromagnetisch wechselwirken, gilt dieser schnelle Abfall für elektrisch neutrale Streuzentren (die aber Multipolmomente haben können). Der wichtige Fall der *Coulombstreuung* ist etwas anders, und wird separat behandelt werden. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass bei stärker abfallenden Potentialen die Zeitentwicklung asymptotisch mit einer freien Zeitentwicklung verglichen werden kann, bei der Coulombstreuung aber bis in den asymptotischen Bereich Korrekturen dazu auftreten, die nicht vernachlässigt werden können.

Im Folgenden werden wir durch Analyse der Schrödingergleichung zeigen, dass die Streuwellenfunktion asymptotisch, d.h. weit entfernt vom Bereich, in dem das Potential wirkt, von der Form

$$\psi(\mathbf{x}) \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}') \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.320)$$

ist, wobei $\mathbf{x} = r\mathbf{e}'$ ist, d.h. Abstand r zum Streuzentrum und in Richtung des Einheitsvektors \mathbf{e}' . Die *Streuamplitude* $f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}')$ hängt von k , der Einfallrichtung \mathbf{e} des Strahls und der Richtung \mathbf{e}' , in der der Detektor aufgestellt ist, ab.¹⁴ Die Funktion $\frac{e^{ikr}}{r}$ entspricht einer *auslaufenden*¹⁵ Kugelwelle.

Die ebene Welle hat Stromdichte $\mathbf{J} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}$, die auslaufende Kugelwelle hat eine vom Abstand abhängige Stromdichte, die asymptotisch für $r \rightarrow \infty$ gegeben ist durch

$$\mathbf{J}'(r\mathbf{e}') = \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^2} |f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}')|^2 \mathbf{e}' + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (1.321)$$

Im Abstand r entspricht das Raumwinkelement $d\Omega$ einer Fläche $r^2 d\Omega$. Somit ergibt sich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{r^2 |\mathbf{J}'(r)|}{|\mathbf{J}|} = |f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}')|^2, \quad (1.322)$$

d.h. der differentielle Wirkungsquerschnitt ist das Absolutquadrat der Streuamplitude.

1.6.3 Streulösungen der Schrödingergleichung

In diesem Abschnitt untersuchen wir die Lösung der Schrödingergleichung, zeigen (1.320) und drücken die Streuamplitude durch die Lösung aus.

Wir betrachten ein Potential V , das schneller als $|\mathbf{x}|^{-1}$ abfällt, und suchen Lösungen $\psi_{\mathbf{k}}$ der stationären Schrödingergleichung zur Energie $E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} > 0$, d.h. Lösungen von

$$(-\Delta + U(\mathbf{x})) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = k^2 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (1.323)$$

mit $U(\mathbf{x}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{x})$. Wir haben im Fall radialsymmetrischer Potentiale bereits gesehen, dass Lösungen zu positiver Energie nicht L^2 -normierbar sind, und suchen beschränkte Lösungen $\psi_{\mathbf{k}}$. Daraus erhält man normierbare Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung durch Superposition: wenn

$$\psi(0, \mathbf{x}) = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A(\mathbf{k}) \quad (1.324)$$

das Anfangswellenpaket mit quadratintegrierbarer Amplitude A ist, ist diese Lösung gegeben durch

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) A(\mathbf{k}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{k}} t} \quad (1.325)$$

In der obigen Diskussion entspricht dies, bei geeigneter Wahl des Anfangswellenpakets (bzw. eigentlich einer Vorgabe eines einlaufenden, zeitabhängigen Wellenpakets) der Lösung des zeitabhängigen Streuproblems. Die stationäre Gleichung (1.323) entspricht der oben diskutierten idealisierten Situation einer monoenergetischen Streulösung.

Wir schreiben (1.323) in der Form

$$(\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = U(\mathbf{x}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}). \quad (1.326)$$

¹⁴für kugelsymmetrische Potentiale hängt f nur vom Winkel, den \mathbf{e}' und \mathbf{e} einschließen, ab.

¹⁵wird noch genauer erklärt

Die Fundamentallösungen (Green'schen Funktionen) des *Helmholtz-Operators* $\Delta + k^2$ erfüllen

$$(\Delta + k^2)G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (1.327)$$

wobei δ die Dirac'sche Deltadistribution in 3 Dimensionen ist, und sind gegeben durch

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (1.328)$$

Die Lösungen mit verschiedenem Vorzeichen im Exponenten sind linear unabhängig. Das Maximum eines Wellenpaket aus Exponentialfunktionen $e^{ikr-i\omega t}$ bewegt sich nach dem Gesetz $r = \frac{\omega}{k}t$, beschreibt also eine nach außen laufende Kugelwelle. Umgekehrt beschreibt die Lösung mit negativem Exponenten eine einlaufende Kugelwelle. Aufgrund der Streusituation wählen wir die auslaufende Kugelwelle¹⁶

Die ebene Welle (1.318) ist eine Lösung der homogenen Helmholtzgleichung,

$$(\Delta + k^2) \eta_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = 0 \quad (1.329)$$

also kann (1.326) auch in der Form

$$(\Delta + k^2)(\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) - \eta_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})) = U(\mathbf{x})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (1.330)$$

geschrieben werden. Dies ist äquivalent zur *Lippmann-Schwinger-Gleichung*

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \int G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') U(\mathbf{x}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}')d^3\mathbf{x}' . \quad (1.331)$$

Da $\psi_{\mathbf{k}}$ links und rechts vorkommt, ist dies immer noch eine Integralgleichung für die Lösung. Die Asymptotik einer solchen Lösung für $r = |\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ ergibt sich aus

$$\begin{aligned} |\mathbf{x} - \mathbf{y}| &= |r\mathbf{e}' - \mathbf{y}| = r\left|\mathbf{e}' - \frac{\mathbf{y}}{r}\right| \\ &= r\sqrt{\left(\mathbf{e}' - \frac{\mathbf{y}}{r}\right)^2} = r\sqrt{1 - 2\frac{\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y}}{r} + \frac{\mathbf{y}^2}{r^2}} \\ &= r\left(1 - \frac{\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y}}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right)\right) \end{aligned} \quad (1.332)$$

somit

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{r\left(1 - \frac{\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y}}{r} + \dots\right)} e^{ikr\left(1 - \frac{\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y}}{r} + \dots\right)} \\ &= -\frac{1}{4\pi} e^{-ik\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y}} \frac{e^{ikr}}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \end{aligned} \quad (1.333)$$

Die Gleichung (1.320) folgt also direkt aus (1.331) und der Asymptotik der Green'schen Funktion, und die Streuamplitude wird

$$f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int e^{-ik(\mathbf{e}'\cdot\mathbf{y})} V(\mathbf{y})\psi(\mathbf{y})d^3\mathbf{y} . \quad (1.334)$$

¹⁶in einer genaueren Durchführung der zeitabhängigen Streutheorie, die hier aus Zeitgründen nicht möglich ist, kommt dies ohne weitere Annahme als die Lösung, die aus einem einlaufenden Paket entsteht, heraus

1.6.4 Born'sche Reihe und Born'sche Näherung

Die Integralgleichung (1.331) kann iterativ gelöst werden, indem man unter dem Integral wieder die gesamte rechte Seite von (1.331) einsetzt. Dies führt zur *Born'schen Reihe*. Der n 'te Term in dieser Reihe enthält die n 'te Potenz des Potentials U . Wenn man von der Reihe nur den ersten Term behält, erhält man die (erste) *Born'sche Näherung* für die Streuamplitude,

$$f_{\text{Born}}(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{ik(\mathbf{e}' - \mathbf{e}) \cdot \mathbf{y}} V(\mathbf{y}) d^3\mathbf{y}. \quad (1.335)$$

In der ersten Born'schen Näherung ist die Streuamplitude gleich¹⁷ der Fouriertransformierten des Potentials beim Wellenvektor $\mathbf{q} = k(\mathbf{e} - \mathbf{e}')$.

Es ist nicht offensichtlich, wann die Born'sche Reihe konvergiert bzw. wann der erste Term (1.335) dieser Reihe eine gute Näherung ist. In den folgenden zwei Abschnitten zeigen wir zwei solche Fälle: *schwaches, kurzreichweitiges Potential* und *hohe Energie der gestreuten Teilchen*.

1.6.5 Konvergenz der Born'schen Reihe

Obwohl es plausibel ist, dass für schwache Wechselwirkung, d.h. kleines U , die ersten Terme in der Reihe eine gute Näherung sind, lohnt es sich, zu sehen, ob die Reihe konvergiert. Dazu ist die folgende etwas abstraktere Betrachtung mit Operatoren nützlich. Die Gleichung $(G\phi)(\mathbf{x}) = \int G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \phi(\mathbf{x}') d^3\mathbf{x}'$ definiert einen linearen Operator G , sodass die Lippmann-Schwinger-Gleichung (1.331) auch in der Operatorform

$$(\mathbb{1} - GU)\psi_{\mathbf{k}} = \eta_{\mathbf{k}} \quad (1.336)$$

geschrieben werden kann. Wenn der Operator $\mathbb{1} - GU$ invertierbar ist, hat die Gleichung die eindeutige Lösung

$$\psi_{\mathbf{k}} = (\mathbb{1} - GU)^{-1} \eta_{\mathbf{k}} \quad (1.337)$$

Wenn auf einem geeignet gewählten Funktionenraum der Operator GU ein beschränkter linearer Operator mit Norm < 1 ist, dann konvergiert die Born'sche Reihe einfach als geometrische Reihe

$$(\mathbb{1} - GU)^{-1} = \mathbb{1} + GU + (GU)^2 + \dots \quad (1.338)$$

Dies ist in der Tat für eine Klasse von Potentialen V der Fall, nämlich $V \in L^2(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$, die im Sinne des folgenden Lemmas klein sind.

Lemma. *Es sei $C_B(\mathbb{R}^3)$ der Raum der stetigen und beschränkten Funktionen auf \mathbb{R}^3 mit der Norm*

$$\|\psi\|_{\infty} = \sup_{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x})| \quad (1.339)$$

Für lineare Operatoren A auf C_B sei $\|A\|$ die übliche Operatornorm

$$\|A\| = \sup\{\|A\phi\|_{\infty} : \phi \in C_B(\mathbb{R}^3), \|\phi\|_{\infty} \leq 1\}. \quad (1.340)$$

¹⁷(bis auf den expliziten Vorfaktor)

Dann gilt für $U \in L^2(\mathbb{R}^3) \cap L^1(\mathbb{R}^3)$: $\|GU\| < \infty$, und genauer

$$\|GU\| \leq N(U) = \sup_{\mathbf{x}} \frac{1}{4\pi} \int \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y}. \quad (1.341)$$

Die Born'sche Reihe konvergiert für $N(U) < 1$ und gibt eine eindeutige, stetige und beschränkte Lösung $\psi_{\mathbf{k}}$ von (1.331).

Beweis.

$$\begin{aligned} \|GU\psi\|_{\infty} &= \sup_{\mathbf{x}} \left| \frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{y} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} U(\mathbf{y})\psi(\mathbf{y}) \right| \\ &\leq \|\psi\|_{\infty} \sup_{\mathbf{x}} \frac{1}{4\pi} \int \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y}. \end{aligned} \quad (1.342)$$

also $\|GU\| \leq N(U)$. Es ist zunächst zu zeigen, dass für die angegebene Klasse von Potentialen $N(U)$ endlich ist und klein wird, wenn U klein wird. Für $\rho > 0$ können wir das Integral für $N(U)$ aufspalten:

$$4\pi N(U) = \int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|>\rho} \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y} + \int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|\leq\rho} \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y} \quad (1.343)$$

Im ersten Summanden in (1.343) ist $|\mathbf{x} - \mathbf{y}|^{-1} \leq \rho^{-1}$, also

$$\int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|>\rho} \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y} \leq \frac{1}{\rho} \int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|>\rho} |U(\mathbf{y})| d^3\mathbf{y} \leq \frac{1}{\rho} \|U\|_1 \quad (1.344)$$

Im zweiten Summanden in (1.343) können die beiden Faktoren im Integranden durch die Cauchy-Schwarz'sche Ungleichung getrennt werden:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|\leq\rho} \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} d^3\mathbf{y} &\leq \left(\int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|\leq\rho} |U(\mathbf{y})|^2 d^3\mathbf{y} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\mathbf{y}:|\mathbf{x}-\mathbf{y}|\leq\rho} \frac{d^3\mathbf{y}}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\leq \|U\|_2 \sqrt{4\pi\rho} \end{aligned} \quad (1.345)$$

Im letzten Schritt wurde im ersten Faktor die Einschränkung für \mathbf{y} weggelassen. Im zweiten Faktor wurde $\mathbf{y} - \mathbf{x}$ als Integrationsvariable gewählt; das Integral kann dann in Polarkoordinaten leicht berechnet werden und ergibt $4\pi\rho$. Somit ist

$$N(U) \leq \frac{1}{\rho} \|U\|_1 + \sqrt{4\pi\rho} \|U\|_2, \quad (1.346)$$

also endlich, wenn $U \in L^2 \cap L^1$ ist. Offensichtlich geht $N(U) \rightarrow 0$ wenn $\|U\|_1 \rightarrow 0$ und $\|U\|_2 \rightarrow 0$, also wird $N(U) < 1$, wenn U so gewählt wird, dass die Normen $\|U\|_1$ und $\|U\|_2$ klein genug sind.

Wenn also $N(U) < 1$ ist, ist auch $\|GU\| < 1$ und dann konvergiert die Born'sche Reihe. Der Vollständigkeit halber geben wir hier noch die Einzelheiten dieses Arguments. Die Operatornorm erfüllt die Ungleichung $\|AB\| \leq$

$\|A\| \cdot \|B\|$, aus der folgt, dass $\|A^n\| \leq \|A\|^n$ für alle n . Somit gilt für $\|GU\| < 1$ und alle $N, m \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} \left\| \sum_{n=N}^{N+m} (GU)^n \right\| &\leq \sum_{n=N}^{N+m} \|(GU)^n\| \leq \sum_{n=N}^{N+m} \|GU\|^n \\ &= \|GU\|^N \sum_{n=0}^m \|GU\|^n = \|GU\|^N \frac{1 - \|GU\|^{m+1}}{1 - \|GU\|} \\ &\leq \frac{\|GU\|^N}{1 - \|GU\|} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (1.347)$$

Der Reihenrest für die unendliche Reihe $\sum_{n \geq 0} (GU)^n$ geht also in der Norm gegen 0, wenn $N \rightarrow \infty$. Da $(C_B(\mathbb{R}^3), \|\cdot\|_\infty)$ (und damit auch der Raum der beschränkten linearen Operatoren darauf) vollständig ist, folgt daraus, dass die Born'sche Reihe konvergiert. Die resultierende Funktion ist in $C_B(\mathbb{R}^3)$, also beschränkt und stetig. \square

1.6.6 Streuung bei hoher Energie

Hier betrachten wir nur den ersten Term (1.335) für großes k , d.h. große Energie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ der Teilchen im Strahl. Eine Konvergenzanalyse der ganzen Reihe wird nicht durchgeführt. Für eine möglichst einfache und explizite Analyse nehmen wir nun auch an, dass das Potential V nur von $r = |\mathbf{x}|$ abhängt, also auch $U = U(r)$ ist, wobei wir der Einfachheit halber auch annehmen, dass U für großes r monoton und schneller als $1/r$ gegen Null geht. Wir bezeichnen wieder $\mathbf{q} = k(\mathbf{e} - \mathbf{e}')$ und $q = |\mathbf{q}|$, und nehmen $\mathbf{e} \neq \mathbf{e}'$ (d.h. nicht genau Vorwärtsrichtung) an. Dann ist $q = k|\mathbf{e} - \mathbf{e}'|$ von der Ordnung k . Das Integral in kann (1.335) in Kugelkoordinaten transformiert und die Winkelintegrale ausgeführt werden. Die 3-Achse des Koordinatensystems wird dabei in \mathbf{q} -Richtung gelegt:

$$\begin{aligned} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} U(|\mathbf{x}|) d^3\mathbf{x} &= 2\pi \int_0^\infty r^2 dr U(r) \int_0^\pi d\theta \sin\theta e^{iqr \cos\theta} \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r U(r) \sin(qr) dr \end{aligned} \quad (1.348)$$

Das uneigentliche Integral über r konvergiert unter unseren Annahmen an U , wegen des oszillierenden Faktors $\sin(qr)$. Die Born'sche Näherung zur Streuamplitude ist proportional zu diesem Integral, also bei großem k höchstens von der Ordnung k^{-1} . Tatsächlich ist sie noch kleiner, denn je größer q wird, desto schneller oszilliert $\sin(qr)$, und desto genauer heben sich Beiträge von der positiven und der negativen Halbwelle des Sinus weg. Dies kann einfach durch partielle Integration explizit gemacht werden: mit $\sin(qr) = -\frac{1}{q} \frac{d}{dr} \cos(qr)$ wird

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r U(r) \sin(qr) dr &= -\frac{1}{q} r U(r) \frac{d}{dr} \cos(qr) \Big|_{r=0}^\infty \\ &\quad + \frac{1}{q} \int_0^\infty \cos(qr) (U(r) + rU'(r)) dr \\ &= O\left(\frac{1}{q}\right) \end{aligned} \quad (1.349)$$

und somit wird die Streuamplitude bei großem k von der Ordnung k^{-2} , also eine kleine Korrektur zum Term $e^{ik \cdot x}$.¹⁸

1.6.7 Das inverse Streuproblem

Wir hatten die Streutheorie durch die Feststellung der Eigenschaften eines Materials mit Hilfe eines Strahls aus Teilchen, deren Eigenschaften uns gut bekannt sind, motiviert. Die bisher entwickelte Theorie macht aber eigentlich das Umgekehrte: gegeben ein Potential, das die Eigenschaft des Streuzentrums wiedergibt, haben wir die Streudaten, d.h. Streuamplitude und differentiellen Wirkungsquerschnitt, berechnet. Das ursprüngliche experimentelle Problem entspricht in der Theorie dem sogenannten *inversen Streuproblem*, nämlich der Rekonstruktion des Potentials aus den Streudaten.

In der Born'schen Näherung ist die Streuamplitude in eindeutig umkehrbarer Beziehung zum Potential — die Fouriertransformation ist schließlich bijektiv. Im allgemeinen ist die Beziehung zwischen dem Potential und den Streudaten (z.B. den Streuphasen in der Partialwellenentwicklung) nicht umkehrbar. Sogar unter weiteren Nebenbedingungen an das Potential ist die Frage, ob das Potential aus der Streuamplitude eindeutig rekonstruierbar ist, offen. In der beschriebenen Messprozedur stellt man auch nur Raten, und somit nur das Absolutquadrat der Streuamplitude, den differentiellen Wirkungsquerschnitt, fest, sodass eigentlich auch die Streuamplitude selbst nur zum Teil experimentell zugänglich ist.

Praktisch kann man so vorgehen, dass man für das Potential einen konkreten Ansatz macht und die dafür berechnete Streuamplitude mit den Streudaten vergleicht. Je unmittelbarer die physikalische Bedeutung der Parameter im Ansatz für das Potential ist, desto leichter kann man dann überprüfen, ob die so erhaltenen Parameterwerte plausibel sind.

1.6.8 Streuung am Zentralfeld

Dieser Abschnitt enthält einen kurzen Überblick über die Streuung am Zentralfeld. Die Vereinfachung durch die Zentralsymmetrie führt dazu, dass man eine alternative Entwicklung durchführen kann, nämlich die *Partialwellenentwicklung*. Diese Entwicklung setzt nicht voraus, dass das Potential klein ist, und sie kommt mit umso weniger Termen (Partialwellen) aus, je kleiner die Energie der Teilchen ist. Sie ist also alternativ zur Born'schen Reihe. Der Zeit wegen kann hier nicht auf alle Einzelheiten der Technik der Partialwellenentwicklung eingegangen werden. Stattdessen wird der Fall der s -Wellen-Streuung bei kleiner Energie an Beispielen genauer diskutiert und die Streulänge sowie das Fermi'sche Pseudopotential eingeführt. Diese Größen sind über die Streutheorie hinaus in der Vielteilchentheorie, insbesondere in der Theorie verdünnter Quantengase, relevant, in denen aufgrund der Verdünnung Mehrteilchenstöße selten sind, und somit die Streuung zweier Teilchen der wesentliche Wechselwirkungseffekt.

Die Partialwellenentwicklung der Streuamplitude.

¹⁸Das Argument mit der partiellen Integration in oszillierenden Integralen funktioniert auch in viel allgemeineren Fällen, um den Effekt von Oszillationen abzuschätzen.

Wir bezeichnen wieder $r = |\mathbf{x}|$ und nehmen an, dass $V = V(r)$ und $rV(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$. Die einfallende Welle laufe in 3-Richtung ein: $\mathbf{e} = \mathbf{e}_3$. Die Abhängigkeit der Streuamplitude von \mathbf{e}' ist also eine von den Winkeln $\Omega = (\theta, \varphi)$, die zu \mathbf{e}' gehören. Aufgrund der Axialsymmetrie ist die Streuamplitude f unabhängig von φ , $f(k, \mathbf{e}, \mathbf{e}') = f(k, \theta)$, und die Asymptotik der Lösung ist $\psi \sim e^{ikx_3} + f(k, \theta) \frac{1}{r} e^{ikr}$. Da der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2$ ist, gilt für endlichen totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int |f|^2 d\Omega < \infty \quad (1.350)$$

somit ist $f \in L^2(S^2)$. Da die Kugelflächenfunktionen Y_ℓ^m eine Orthonormalbasis des $L^2(S^2)$ bilden, hat f eine Entwicklung in den Y_ℓ^m . Da f von φ unabhängig ist, tragen nur die Funktionen

$$Y_\ell^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_\ell(\cos\theta) \quad (1.351)$$

bei. Diese *Partialwellenentwicklung* ist also von der Form

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) a_\ell(k) P_\ell(\cos\theta) \quad (1.352)$$

Die Faktoren $\frac{1}{k}$ und $(2\ell+1)$ sind hier eine (natürliche) Konvention. Die *Partialwellenamplituden* $a_\ell(k)$ sind dimensionslose Größen, da der Faktor $\frac{1}{k}$ bereits die Dimension Länge⁻¹ der Streuamplitude hat. Wegen der Orthonormalität der Y_ℓ^0 bezüglich der Raumwinkelintegration über $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ist der totale Wirkungsquerschnitt

$$\sigma = \sigma(k) = \int d\Omega |f(k, \theta)|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) |a_\ell(k)|^2 \quad (1.353)$$

Aus der Theorie der Partialwellenentwicklung erhält man das Resultat

$$a_\ell(k) = e^{i\delta_\ell(k)} \sin \delta_\ell(k) \quad (1.354)$$

mit den *Streuphasen* $\delta_\ell(k)$. Für die hier betrachtete elastische Potentialstreuung sind die Streuphasen *reell*, $\delta_\ell(k) \in \mathbb{R}$.

Für die Klasse von Potentialen, für die

$$\int \frac{|V(\mathbf{x})| |V(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|^2} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} < \infty \quad (1.355)$$

ist (*Rollnik-Klasse*), konvergiert die Partialwellenentwicklung (1.352) gleichmäßig in θ . Dabei braucht V nicht klein zu sein.

Der Fall endlicher Reichweite.

Ein Potential V hat endliche Reichweite, wenn $V(r) = 0$ für $r > R_0$ gilt. Da die Schrödingergleichung lokal ist, ist somit die Gleichung für $r > R_0$ identisch zur kräftefreien Schrödingergleichung. Für das stationäre Streuproblem muss die Lösung zwei Randbedingungen erfüllen:

- a) Bei $r = R_0$: stetiger Anschluß an die "Innenlösung", d.h. die V -abhängige Lösung für $r < R_0$.
- b) Für $r \rightarrow \infty$: asymptotische Form $\psi(\mathbf{x}) = e^{ikx_3} + \frac{e^{ikr}}{r} f(k, \theta)$.

Die Lösungen der radialen Schrödingergleichung im Außenraum sind die sphärischen Besselfunktionen ($\rho = kr$)

$$j_\ell(\rho) = (-\rho)^\ell \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^\ell \frac{\sin \rho}{\rho} \quad (1.356)$$

und die sphärischen Neumannfunktionen

$$n_\ell(\rho) = (-\rho)^\ell \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^\ell \frac{\cos \rho}{\rho}. \quad (1.357)$$

Ihre Asymptotik ist für $\rho \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} j_\ell(\rho) &= \rho^\ell \frac{2^\ell \ell!}{(2\ell + 1)!} + O(\rho^{2\ell+2}) \\ n_\ell(\rho) &= -\frac{1}{\rho^{\ell+1}} \frac{(2\ell + 1)!}{2^\ell \ell!} + O(\rho^{-\ell}) \end{aligned} \quad (1.358)$$

und für $\rho \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} j_\ell(\rho) &= \frac{1}{\rho} \left(-\frac{d}{d\rho} \right)^\ell \sin \rho + O\left(\frac{1}{\rho^2}\right) \\ &= \frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \ell \frac{\pi}{2} \right) + O\left(\frac{1}{\rho^2}\right) \\ n_\ell(\rho) &= -\frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \ell \frac{\pi}{2} \right) + O\left(\frac{1}{\rho^2}\right) \end{aligned} \quad (1.359)$$

(hier wurde verwendet, dass $-\frac{d}{d\rho} \sin \rho = -\cos \rho = \sin(\rho - \frac{\pi}{2})$ ist). Die Außenraumlösung ist eine Linearkombination aus j_ℓ und n_ℓ , deren Koeffizienten durch die Stetigkeitsbedingung vom Potential V abhängen. Im asymptotischen Bereich kann man mit dem Additionstheorem für Sinus und Cosinus die Lösung in der Form

$$\frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \ell \frac{\pi}{2} + \delta_\ell(k) \right) + O\left(\frac{1}{\rho^2}\right) \quad (1.360)$$

schreiben. Die $\delta_\ell(k)$ sind die oben erwähnten Streuphasen.

Streuung am dreidimensionalen Potentialtopf.

In diesem Fall sind auch die Innenraumlösungen mit den sphärischen Funktionen darstellbar, wobei nur die Besselfunktion auftritt, da die Neumannfunktion bei $\rho = 0$ singularär ist. Wir betrachten der Einfachheit halber hier nur die s -Wellen-Streuung, d.h. $\ell = 0$. Die Funktion $u(r) = r R_0(r)$ erfüllt

$$u''(r) + (k^2 - U(r))u(r) = 0, \quad u(0) = 0 \quad (1.361)$$

mit $U(r) = 0$ für $r > R_0$ und $U(r) = -U_0 < 0$ für $r \leq R_0$, also

$$\begin{aligned} u''_{>} + k^2 u_{>} &= 0 \\ u''_{<} + k_0^2 u_{<} &= 0 \quad k_0^2 = k^2 + U_0 \end{aligned} \quad (1.362)$$

Die Lösung ist

$$\begin{aligned} u_{<}(r) &= A \sin(k_0 r) \\ u_{>}(r) &= B \sin(kr) + C \cos(kr) = D \sin(kr + \delta_0) \end{aligned} \quad (1.363)$$

Die Stetigkeitsbedingung für u und u' bei $r = R_0$ gibt

$$k \tan(k_0 R_0) = k_0 \tan(kR + \delta_0) \quad (1.364)$$

also

$$\delta_0 = \arctan\left(\frac{k}{k_0} \tan(k_0 R_0)\right) - kR \quad (1.365)$$

Für $kR \ll 1$ erhält man $|\delta_0| = \frac{\pi}{2}$, also $\sin^2 \delta_0 = 1$, wenn $k_0 R_0 = (n + \frac{1}{2})\pi$ ist. Dort wird der totale Wirkungsquerschnitt σ maximal, $\sigma = \frac{4\pi}{k^2}$; er divergiert im Limes $k \rightarrow 0$ (s -Wellen-Resonanz).

Wenn $k \ll k_0$ ist und $kR \ll 1$, so wird δ_0 sehr klein, somit $\delta_0 \approx \sin \delta_0$, und

$$\sigma \approx 4\pi R_0^2 \left(\frac{\tan k_0 R_0}{k_0 R_0} - 1\right)^2 \quad (1.366)$$

Wenn $k_0 R_0 \ll 1$ ist, wird $\frac{\tan k_0 R_0}{k_0 R_0} \approx 1$ und $\sigma \approx 0$ – der Potentialtopf wird dann “durchsichtig”.

1.6.9 Die Streulänge

Wir betrachten wieder den Fall niedriger Energie, d.h. $kr \ll 1$, und definieren die *Streulänge* λ_0 als die Nullstelle von

$$\sin(kr + \delta_0) = \cos \delta_0 \cos kr (\tan kr + \tan \delta_0). \quad (1.367)$$

Im Limes $k \rightarrow 0$ kann $k\lambda_0 \ll 1$ angenommen werden. Dann ist $\tan k\lambda_0 \approx k\lambda_0$, und man erhält

$$\lambda_0 = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan \delta_0(k). \quad (1.368)$$

Für kleines k ist dann

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) \approx \frac{4\pi}{k^2} \frac{(k\lambda_0)^2}{1 + (k\lambda_0)^2} \approx 4\pi\lambda_0^2. \quad (1.369)$$

Für den Fall eines abstoßenden Stufenpotentials wird die Streulänge im Grenzfall einer unendlich hohen Stufe (harte Kugel) gleich dem Radius der Kugel, $\lambda_0 = R_0$. Der Wirkungsquerschnitt ist also 4 mal so groß wie der klassische Wert πR_0^2 .

Die Streulänge kann im allgemeinen positiv oder negativ sein. Dies sieht man am einfachsten, indem man gleich den Fall $k = 0$ betrachtet. In diesem Fall erfüllt die Außenlösung $u''_{>} = 0$, d.h.

$$u_{>} = C(r - \lambda_0), \quad (1.370)$$

wobei C eine Normierungskonstante ist. Je nach dem Wert von $k_0 R_0$ erhält man dann λ_0 positiv, negativ, oder sogar unendlich (Bild).

1.6.10 Das Fermi'sche Pseudopotential

Bei sehr niedrigen Energien kann der Effekt des Potentials auf ein streuendes Teilchen effektiv durch ein lokales Potential, das proportional zur Streulänge ist, beschrieben werden.

Der Lösung u der radialen Schrödingergleichung $-u'' + U(r)u = 0$ für $\ell = 0$ entspricht die Lösung $\psi(\mathbf{x}) = \frac{u(r)}{r} Y_0^0$, (wobei $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ist). Für ein gegebenes R ist dann

$$\begin{aligned} \int_{|\mathbf{x}| \leq R} U(|\mathbf{x}|) \psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} &= 4\pi Y_0^0 \int_0^R r U(r) u(r) dr \\ &= 4\pi Y_0^0 \int_0^R r u''(r) dr \\ &= 4\pi Y_0^0 \left(r u'(r) \Big|_0^R - \int_0^R u'(r) dr \right) \\ &= 4\pi Y_0^0 (R u'(R) - u(R)) \end{aligned} \quad (1.371)$$

Für $R > R_0$ kann man die Form (1.370) einsetzen und erhält

$$\int_{|\mathbf{x}| \leq R} U(|\mathbf{x}|) \psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = 4\pi \lambda_0 C Y_0^0. \quad (1.372)$$

Das Integral von $U\psi$ hängt also vom Potential nur über die Streulänge λ_0 ab. Wenn $R \gg \lambda_0$ ist, ist andererseits

$$\int_{|\mathbf{x}| \leq R} \psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = 4\pi Y_0^0 \int_0^R r u(r) dr \approx Y_0^0 C \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (1.373)$$

und deshalb

$$\int_{|\mathbf{x}| \leq R} U(|\mathbf{x}|) \psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} \approx 4\pi \lambda_0 \mu_R(\psi) \quad (1.374)$$

wobei $\mu_R(\psi)$ der normierte Mittelwert von ψ über die Kugel vom Radius R ist,

$$\mu_R(\psi) = \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)^{-1} \int_{|\mathbf{x}| \leq R} \psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} \quad (1.375)$$

Im Grenzwert $R \rightarrow 0$ geht $\mu_R(\psi) \rightarrow \psi(0)$ (da ψ als Lösung der Schrödingergleichung stetig ist), also $\mu_R \rightarrow \delta$ in \mathcal{S}' .

Im Limes sehr kleiner Streulängen kann man also das ursprüngliche Potential durch ein Pseudopotential

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = 4\pi \lambda_0 \delta(\mathbf{x}) \quad (1.376)$$

ersetzen. Diese Ersetzung ist strikt gesprochen in der Schrödingergleichung selbst nicht möglich, sie gilt aber bei der Betrachtung von gemittelten Größen. Im obigen Argument wurde nur verwendet, dass die Streulänge klein ist; das Potential kann beliebig stark sein.

Anhänge zu Kapitel 1

1.A Regularitätseigenschaften von Φ

In diesem Anhang wird der Begriff der verallgemeinerten Lösung motiviert. Dies ist hier allerdings nur in sehr kursorischer Weise möglich. Der nachfolgende Beweis der Regularität ist aber konkret und einfach, und benutzt nur grundlegende Sätze aus der Theorie der Fouriertransformation für Funktionen im L^1 und im L^2 .

1.A.1 Allgemeines

Da Quadratintegrierbarkeit keine Differenzierbarkeit im üblichen Sinn zur Folge hat, betrachtet man die Ableitungen in der Schrödingergleichung im distributionellen Sinn. Grob gesprochen bedeutet das, dass man die Beziehung

$$\langle \varphi | H\psi \rangle = \langle H\varphi | \psi \rangle \quad (1.377)$$

benutzt, um durch Einschränkung auf glatte und stark abfallende Funktionen φ den Begriff der Lösung auf eine größere Klasse von ψ auszudehnen: z.B. nennt man ψ eine verallgemeinerte Lösung der stationären Schrödingergleichung, wenn für alle Testfunktionen φ

$$\langle \psi | (H\varphi - E\varphi) \rangle = 0 \quad (1.378)$$

ist. Der hier relevante Testfunktionenraum ist der Schwartz'sche Funktionenraum \mathcal{S} , dessen Elemente C^∞ sind und deren Ableitungen schneller als jede Potenz gegen Null gehen, wenn $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ geht. Der Raum \mathcal{S} ist im L^2 enthalten und liegt dicht im L^2 , d.h. es gibt kein $\chi \in L^2$ mit $\langle \chi | \varphi \rangle = 0$ für alle $\varphi \in \mathcal{S}$. Wenn ψ zweimal differenzierbar ist, $H\psi \in L^2$ und die Gleichung $H\psi = E\psi$ erfüllt, dann gilt auch $\langle H\psi - E\psi | \varphi \rangle = 0$ für alle $\varphi \in \mathcal{S}$, und somit (1.378). Die Bedingung (1.378) ist aber allgemeiner, denn sie ist z.B. auch gültig, wenn ψ und $H\psi$ nicht mehr quadratintegrierbar, sondern nur noch beschränkt sind, da der schnelle Abfall der Testfunktionen die Konvergenz des Integrals garantiert. Sie ist auch in natürlicher Weise viel allgemeiner interpretierbar, denn der Ausdruck $\langle \psi | \varphi \rangle$ kann allgemein für stetige lineare Funktionale ψ von Testfunktionen definiert werden. Im Fall von Testfunktionen $\varphi \in \mathcal{S}$ sind das die *temperierten Distributionen*. Im Rahmen dieser Theorie stellt sich heraus, dass jede temperierte Distribution beliebig oft differenzierbar ist (Distributionen entsprechen aber i.a. nicht punktweise definierten Funktionen!).

Der Definitionsbereich \mathcal{D}_Δ des Laplaceoperators Δ besteht aus denjenigen $\psi \in L^2$, für die die Distribution $\Delta\psi$ ebenfalls im L^2 ist.

1.A.2 Konkretes

Die distributionell formulierte Bedingung an $\psi \in \mathcal{D}_\Delta$ kann mit Hilfe der Fouriertransformation in einfacher Weise ausgedrückt werden. Die Fouriertransformation bildet den L^2 auf sich selbst ab, d.h. die Fouriertransformierte

$\mathbf{k} \mapsto \hat{\psi}(\mathbf{k})$ einer quadratintegrierbaren Funktion $\mathbf{x} \mapsto \psi(\mathbf{x})$ ist ebenfalls quadratintegrierbar. Da Δ im Fourierraum durch Multiplikation mit $-\mathbf{k}^2$ dargestellt ist, lautet die Bedingung, dass $\Delta\psi$ quadratintegrierbar ist, dann einfach, dass $\mathbf{k} \mapsto \mathbf{k}^2\hat{\psi}(\mathbf{k})$ ebenfalls quadratintegrierbar ist.

Lemma 1. Sei $d = 3$, $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ und $\hat{\psi} \in L^2(\mathbb{R}^3)$ die Fouriertransformierte von ψ . Die Funktion $\mathbf{k} \mapsto \mathbf{k}^2\hat{\psi}(\mathbf{k})$ sei ebenfalls in L^2 , d.h.

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{k}|^4 |\hat{\psi}(\mathbf{k})|^2 d^3\mathbf{k} < \infty. \quad (1.379)$$

Dann ist ψ stetig und beschränkt und $\psi(\mathbf{x}) \rightarrow 0$ wenn $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$.

Beweis. Die Bedingung (1.379), zusammen mit $\hat{\psi} \in L^2$, kann formuliert werden als

$$\int_{\mathbb{R}^3} (1 + |\mathbf{k}|)^4 |\hat{\psi}(\mathbf{k})|^2 d^3\mathbf{k} < \infty. \quad (1.380)$$

Die Funktion \hat{g} , definiert durch $\hat{g}(\mathbf{k}) = (1 + |\mathbf{k}|^4)^{-\frac{1}{2}}$ ist in $L^2(\mathbb{R}^3)$, ebenso, wegen (1.380), die Funktion $\hat{h} = \hat{g}^{-1}\hat{\psi}$. Mit der Schwarz'schen Ungleichung folgt also $\hat{\psi} = \hat{g}\hat{h} \in L^1(\mathbb{R}^3)$, und

$$\|\hat{\psi}\|_1 \leq \|\hat{g}\|_2 \|\hat{h}\|_2. \quad (1.381)$$

Die Ungleichung $\|f\|_\infty \leq \|\hat{f}\|_1$ für L^1 -Funktionen \hat{f} impliziert somit, dass ψ beschränkt ist. Nach dem Riemann-Lebesgue Lemma ist ψ auch stetig und verschwindet für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$. \square

Wie aus dem Beweis ersichtlich ist, sind die Regularitätseigenschaften von $\psi \in \mathcal{D}_\Delta$ von der Dimension abhängig. Die Aussage des Lemmas gilt auch für $d = 1$ und 2 , aber nicht mehr für $d \geq 4$, da die Funktion \hat{g} für $d \geq 4$ nicht in $L^2(\mathbb{R}^d)$ ist. In Dimensionen $d \leq 2$ kann man mit analogen Argumenten stärkere Aussagen beweisen.

Um das Potential in H einzubeziehen, verwenden wir das einfache

Lemma 2. Sei $d = 3$, und $\mathbf{x} \mapsto V(\mathbf{x})$ sei die Summe $V = V_1 + V_2$, wobei $V_1 \in L^2(\mathbb{R}^3)$ und $V_2 \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$. Dann gilt für alle $\psi \in \mathcal{D}_\Delta: V\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, d.h. $H = -\Delta + V$ hat Definitionsbereich $\mathcal{D}_H = \mathcal{D}_\Delta$

Beweis. Nach Lemma 1 ist jedes $\psi \in \mathcal{D}_\Delta$ stetig und beschränkt, also ist klarerweise $V_1\psi \in L^2$. $\psi \in \mathcal{D}_\Delta$ bedeutet aber auch $\psi \in L^2$, also ist auch $V_2\psi \in L^2$, also auch die Summe $V_1\psi + V_2\psi = V\psi$. Es gilt also $\mathcal{D}_\Delta \subset \mathcal{D}_V$. Andererseits kann der Definitionsbereich von $H = -\Delta + V$ nicht größer sein als \mathcal{D}_Δ . Also ist $\mathcal{D}_\Delta = \mathcal{D}_H$. \square

Somit sind Eigenfunktionen des Schrödingeroperators mit einem Potential in $L^2 + L^\infty$ stetig und verschwinden für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$.

Da die Funktion $\mathbf{x} \mapsto \frac{1}{|\mathbf{x}|^2}$ in drei Dimensionen lokal integrierbar ist und $\mathbf{x} \mapsto \frac{1}{|\mathbf{x}|}$ außerhalb der Einheitskugel beschränkt, ist Lemma 2 auf das Coulombpotential anwendbar. Alle Wellenfunktionen, auf die $-\Delta \pm \frac{2}{|\mathbf{x}|}$ anwendbar ist, insbesondere auch die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, sind also stetig und verschwinden für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$.

1.B Spektrum und Eigenfunktionen von Q

Wir kommen nun zur der expliziten Lösung der Gleichung für $Y(\theta, \varphi)$,

$$-\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) Y(\theta, \varphi) = \lambda \cdot Y(\theta, \varphi). \quad (1.382)$$

Die Funktion $\theta \mapsto \cos \theta$ ist auf dem Intervall $0 \leq \theta \leq \pi$ bijektiv. Wir verwenden $x = \cos \theta$ als unabhängige Variable und schreiben

$$Y(\theta, \varphi) = \mathcal{Y}(\cos \theta, \varphi), \quad (1.383)$$

dann ist

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial Y}{\partial \theta}(\theta, \varphi) = -\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial x}(x, \varphi) \Big|_{x=\cos \theta}, \quad (1.384)$$

Die resultierende Gleichung lautet nun

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((1-x^2) \frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial x} \right) + \frac{1}{1-x^2} \frac{\partial^2 \mathcal{Y}}{\partial \varphi^2} + \lambda \mathcal{Y} = 0. \quad (1.385)$$

Wieder machen wir einen Separationsansatz für $\mathcal{Y}(x, \varphi)$:

$$\mathcal{Y}(x, \varphi) = P(x) \cdot f(\varphi). \quad (1.386)$$

$\mathcal{Y}(x, \varphi)$ ist Lösung von (1.385), wenn

$$f''(\varphi) = \mu f(\varphi), \quad \mu \in \mathbb{R} \quad (1.387)$$

und

$$((1-x^2)P')' + \left(\lambda + \frac{\mu}{1-x^2}\right) P = 0. \quad (1.388)$$

Wegen der Kugelsymmetrie fordern wir, dass $\phi(r, \theta, \varphi)$, und damit f , periodisch in φ ist,

$$f(\varphi + 2\pi) = f(\varphi). \quad (1.389)$$

Die Lösung ist

$$f(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (1.390)$$

Die Ganzzahligkeit von m folgt aus der Periodizität. Der Vorfaktor garantiert

$$\int_0^{2\pi} |f(\varphi)|^2 d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 1. \quad (1.391)$$

Dieses f ist eine Lösung von (1.387), wenn $\mu = -m^2$ ist. Die Periodizitätsbedingung erlaubt also nur diskrete Werte von μ .

Es bleibt die Gleichung

$$((1-x^2)P'(x))' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2}\right) P(x) = 0, \quad (1.392)$$

für $P : [-1, 1] \rightarrow \mathbb{C}$, $\int_{-1}^1 |P(x)|^2 dx = 1$.

Wir betrachten zunächst den Fall mit $m = 0$. Setzen wir $P(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$ in die Gleichung (1.392) ein, so erhalten wir

$$a_k = a_{k-2} \cdot \frac{(k-1)(k-2) - \lambda}{k(k-1)}, \quad k \geq 2. \quad (1.393)$$

Dies legt a_2, a_4, \dots rekursiv durch a_0 fest, und a_1, a_3, \dots rekursiv durch a_1 . Die geraden und ungeraden Lösungen können also getrennt betrachtet werden.

Wenn $\lambda = \ell(\ell+1)$, $\ell \in \mathbb{N}_0$ ist, dann ist $a_{\ell+2} = 0$, d.h. die Potenzreihe bricht ab, und $P = P_\ell$ ist ein Polynom.

Wir zeigen nun, dass dies die einzigen erlaubten Lösungen sind. Angenommen, die Reihe breche nicht ab. Da

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_k}{a_{k-2}} = 1 \quad (1.394)$$

ist, konvergiert die Reihe für $P(x)$ für alle x mit $|x| < 1$.

Was passiert in den Grenzfällen $x \rightarrow \pm 1$? Wir schreiben $b_k = k \cdot a_k$, dann gilt

$$b_k = b_{k-2} \left(1 - \frac{\lambda}{(k-1)(k-2)} \right) \quad (1.395)$$

also

$$\begin{aligned} b_{k+2n} &= b_k \left(1 - \frac{\lambda}{k(k+1)} \right) \cdots \left(1 - \frac{\lambda}{(k+2n-1)(k+2n-2)} \right) \\ &= b_k \prod_{m=k}^{k+2n-1} \left(1 - \frac{\lambda}{m(m+1)} \right) \end{aligned} \quad (1.396)$$

Wenn k groß genug wird, sind alle Terme im Produkt positiv, d.h. alle b_k haben ab einem k_0 dasselbe Vorzeichen. Da das unendliche Produkt $\prod_{k \geq k_0} \left(1 - \frac{\lambda}{k(k+1)} \right)$ konvergiert, und da die Reihe nicht abbricht, gibt es eine Konstante $A > 0$ so dass für $n \geq k_0$ gilt: $\frac{b_n}{b_{k_0}} \geq A$ und $\frac{a_n}{a_{k_0}} \geq \frac{A}{n}$. Dann ist für $x \geq 0$

$$\frac{1}{a_{k_0}} \sum_{n \geq k_0} a_n x^n \geq A \sum_{n \geq k_0} \frac{x^n}{n}. \quad (1.397)$$

Diese Summe divergiert für $x \rightarrow 1$ wie $\ln(1-x)$. $P^{(k)}(x)$ divergiert für $x \rightarrow 1$ wie $\frac{1}{(1-x)^k}$.

Die Bedingung $\int_{-1}^1 |P(x)|^2 dx < \infty$ allein schließt solche Lösungen *nicht* aus. Sie werden in der Literatur als Legendre'sche Funktionen zweiter Art bezeichnet. Diese Lösungen haben aber für $x \rightarrow \pm 1$ Singularitäten, sind also nicht stetig und deshalb, wie besprochen, nicht im Definitionsbereich des Laplaceoperators, also nicht zulässig.

Es muss also gelten: $\lambda = \ell(\ell+1)$ mit $\ell \in \mathbb{N}_0$. Die Lösungen sind Vielfache der Legendre-Polynome $P_\ell(x)$. Üblicherweise ist $P_\ell(x)$ so normiert, dass $P_\ell(1) = 1$. Für $\ell \leq 3$ sind die Legendre-Polynome

$$P_0(x) = 1, P_1(x) = x, P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x). \quad (1.398)$$

Für den Fall $m \neq 0$ in (1.392) erhält man durch eine analoge Betrachtung wie im Fall $m = 0$, dass eine reguläre Lösung nur für $\lambda = l(l+1)$ und $|m| \leq l$ existiert. Die Lösung ist gegeben durch die assoziierte Legendre-Funktion P_l^m , für $0 \leq m \leq l$ definiert durch

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x), \quad (1.399)$$

$$\text{d.h. } P_l^m(\cos \theta) = (\sin \theta)^m \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^m P_l(\cos \theta).$$

Für $m < 0$ ist $P_l^m := P_l^{|m|}$, da in (1.392) nur m^2 vorkommt.

Insgesamt erhält man als Lösung von (1.156)) die in (1.159) gegebenen Kugelflächenfunktionen. Für $\ell \leq 2$ sind es

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (1.400)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}.$$

1.B.1 Eine Liste von Eigenschaften der Legendre-Polynome

a) Für jedes $l \in \mathbb{N}_0$ und $x \in [-1, 1]$ gilt

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x). \quad (1.401)$$

b) Erzeugende Funktion: für alle $y \in \mathbb{C}$, $|y| < 1$ gilt

$$T(x, y) = \frac{1}{\sqrt{1-2xy+y^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} y^l P_l(x). \quad (1.402)$$

c) Schläfli'sche Interaldarstellung:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \cdot \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{(z^2-1)^l}{(z-x)^{l+1}}. \quad (1.403)$$

d) Formel von Rodrigues:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2-1)^l. \quad (1.404)$$

e) Orthogonalität:

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_{l'}(x) = 0 \quad \text{für} \quad l \neq l'. \quad (1.405)$$

f) Normierung:

$$\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \quad (1.406)$$

g) Vollständigkeit. Jedes Polynom in x von Grad n kann als Linearkombination von P_0, P_1, \dots, P_n geschrieben werden. Da die Polynome dicht im $L^2([-1, 1])$ sind, hat jede auf $[-1, 1]$ quadratintegrierbare Funktion f die Darstellung als normkonvergente Reihe

$$f(x) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l \cdot P_l(x) \quad (1.407)$$

mit $f_l = \langle P_l, f \rangle = \int_{-1}^1 dx P_l(x) f(x)$.

h) Nullstellen. Alle l Nullstellen von P_l sind reell und einfach, und liegen im offenen Intervall $(-1, 1)$.

Aus Stetigkeitseigenschaften der Ableitungen und dem Zwischenwertsatz ("Kurvendiskussion") folgt, dass $P_l^{(m)}$ genau $l-m$ Nullstellen im gleichen Intervall hat.

Kapitel 2

Prinzipien und Methoden der Quantenmechanik

Dieses Kapitel stellt die abstrakte Quantenmechanik vor, deren Struktur und Hypothesen leicht als eine Verallgemeinerung von Strukturen und Hypothesen der konkreten Wellenmechanik Schrödingers erkennbar sind. Allerdings findet nicht alles, was in der konkreten Wellenmechanik des ersten Kapitels vorkam, eine Entsprechung im allgemeinen Schema, insbesondere aufgrund der Betonung der Darstellungsunabhängigkeit der allgemeinen Formulierung. Die in Kapitel 1 entwickelte Theorie und die dort dargestellten Beispiele werden auch nützlich sein, um eine übersimplifizierte Formulierung zu vermeiden.

Im folgenden wird auch Diracs Notation von bra- und ket-Vektoren eingeführt. Diese Notation ist suggestiv und mnemotechnisch nützlich, auch wenn sie für diejenigen, die die lineare Algebra verinnerlicht haben, ebenso redundant ist wie das Setzen von Pfeilen über Vektoren. Andererseits wird sie in vielen Arbeiten und Texten zur Quantenmechanik benutzt, und man sollte sich auch deshalb an sie gewöhnen.

2.1 Mathematische Strukturen

Die mathematische Arena der Quantenmechanik ist der Hilbertraum, ein vollständiger reeller oder komplexer Vektorraum \mathcal{H} mit einem inneren Produkt $\langle \cdot | \cdot \rangle$. Für Grundbegriffe der linearen Algebra (Vektorräume, lineare Abbildungen, Basen, etc.) verweisen wir auf die Grundvorlesung lineare Algebra bzw. entsprechende Lehrbücher. In der Quantenmechanik hat man es normalerweise mit komplexen Hilberträumen zu tun; wir nehmen im folgenden an, dass \mathcal{H} ein Hilbertraum über \mathbb{C} ist. Das innere Produkt ist in unserer Konvention linear im zweiten Faktor, d.h. für alle $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ und $f, g, h \in \mathcal{H}$ gilt

$$\langle f | \alpha g + \beta h \rangle = \alpha \langle f | g \rangle + \beta \langle f | h \rangle \quad (2.1)$$

und $\langle g | f \rangle = \overline{\langle f | g \rangle}$. Die Definitheitsbedingung ist $\langle f | f \rangle \geq 0$ für alle $f \in \mathcal{H}$ und $\langle f | f \rangle = 0 \Rightarrow f = 0$.

Üblicherweise (wie bereits in Kapitel 1 getan) nennt man in der Quantenmechanik die linearen Abbildungen $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ *lineare Operatoren* oder einfach *Operatoren*. Die Adjungierte eines auf dem ganzen Hilbertraum \mathcal{H}

definierten linearen Operators ist als linearer Operator durch die Gleichung

$$\langle \phi | A \psi \rangle = \langle A^\dagger \phi | \psi \rangle \quad (2.2)$$

eindeutig festgelegt.

Das innere Produkt definiert die Orthogonalität von Vektoren: zwei Vektoren, deren inneres Produkt gleich Null ist, heißen orthogonal. Für den Raum \mathbb{R}^3 mit dem euklidischen inneren Produkt stimmt das mit der Anschauung überein.

Vollständigkeit ist im metrischen Sinn gemeint: das innere Produkt $\langle \cdot | \cdot \rangle$ definiert eine Norm $\|f\| = \sqrt{\langle f | f \rangle}$, und somit eine Metrik $d(f, g) = \|f - g\|$. Der Raum \mathcal{H} ist vollständig, wenn in der von dieser Metrik erzeugten Topologie jede Cauchyfolge in \mathcal{H} gegen ein Element aus \mathcal{H} konvergiert. Für die Definition dieser Begriffe und grundlegender Sätze dazu verweisen wir auf die Grundvorlesung bzw. Lehrbücher in Analysis.

Um die Diskussion möglichst einfach zu halten, betrachten wir nach der Einführung der Dirac'schen Notation zunächst den Fall endlichdimensionaler Hilberträume und dann den für die hier entwickelte Quantentheorie relevanten Fall unendlichdimensionaler Räume. Schließlich wird am Beispiel eines diskretisierten Raums der Übergang zwischen endlichdimensionalem und unendlichdimensionalem Fall illustriert.

2.1.1 Dirac'sche Notation

Die Dirac'sche Notation ist eine spezielle Notation für Vektoren und den ihnen entsprechenden Linearformen.¹

- *ket*-Vektor = Vektor, notiert $|\psi\rangle$ — ein neues Symbol für den Vektor, den wir bisher einfach als ψ bezeichnet hatten.
- *bra*-Vektor = Linearform, notiert $\langle\psi|$, gegeben durch die Zuordnung $|\phi\rangle \mapsto \langle\psi|\phi\rangle$.
Merkregel “*bra-ket*= *bracket*= *inneres Produkt* = *Zahl*”.
- Die Norm des Vektors $|\psi\rangle$ im Hilbertraum ist $\| |\psi\rangle \|^2 = \langle\psi|\psi\rangle$.
- Ein *ket-bra* ist ein *linearer Operator* auf \mathcal{H}

$$|\phi\rangle\langle\psi| : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \quad |\chi\rangle \mapsto |\phi\rangle\langle\psi|\chi\rangle \quad (2.3)$$

Wenn $|e\rangle$ ein Einheitsvektor ist, d.h. $\| |e\rangle \|^2 = \langle e | e \rangle = 1$ dann ist der *ket-bra*

$$P_{|e\rangle} = |e\rangle\langle e| \quad (2.4)$$

ein *orthogonaler Projektionsoperator* P , d.h. er erfüllt

$$P^2 = P = P^\dagger \quad (2.5)$$

¹Es gibt eine Anti-Isomorphie zwischen einem Hilbertraum und seinem Dualraum, d.h. eine konjugiert-lineare 1:1 Beziehung zwischen *ket*- und *bra*-Vektoren (das ist für Duale von allgemeineren Banachräumen nicht mehr der Fall).

Allgemeiner nennt man die Vektoren $|e_1\rangle, \dots, |e_n\rangle$ ein Orthonormalsystem, wenn

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (2.6)$$

ist. In diesem Fall ist

$$P = |e_1\rangle\langle e_1| + \dots + |e_n\rangle\langle e_n| = P_{|e_1\rangle} + \dots + P_{|e_n\rangle} \quad (2.7)$$

ebenfalls ein orthogonaler Projektor, d.h. er erfüllt (2.5). P projiziert auf den von $|e_1\rangle, \dots, |e_n\rangle$ aufgespannten Unterraum von \mathcal{H} . Für die einzelnen Projektoren gilt wegen der Orthonormalität der $|e_k\rangle$

$$P_{|e_k\rangle} P_{|e_l\rangle} = 0 \quad \text{wenn} \quad k \neq l \quad (2.8)$$

2.1.2 Endlichdimensionale Hilberträume

Wenn $\dim \mathcal{H} = N < \infty$ ist, dann hat \mathcal{H} eine Orthonormalbasis (ONB) aus N Vektoren.²

Für jede solche ONB $\{|e_1\rangle, \dots, |e_N\rangle\}$ gilt die *Vollständigkeitsrelation* (= Zerlegung der Eins)

$$\mathbb{1} = \sum_{n=1}^N |e_n\rangle\langle e_n| \quad (2.9)$$

Hier ist $\mathbb{1}$ der Identitätsoperator, $\mathbb{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. In Projektorschreibweise

$$\mathbb{1} = \sum_{n=1}^N P_{|e_n\rangle} \quad (2.10)$$

Die Relationen (2.9) bzw. (2.10) folgen direkt daraus, dass der Unterraum, auf den die rechte Seite projiziert, Dimension N hat, also mit dem ganzen Raum \mathcal{H} übereinstimmen muss.

Die konsequente Anwendung von (2.9) ist ein wesentlicher Bestandteil des *Diracformalismus*, mit dem man auf "automatisierbare" Weise von der basisunabhängigen Darstellung in Basisdarstellungen übergehen kann, die Basis wechseln kann, etc. Wir zeigen dies im folgenden an wichtigen Beispielen.

- *Koordinaten beliebiger Vektoren $|\psi\rangle$ bzgl. einer ONB.*

$$|\psi\rangle = \mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N |e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle, \quad \text{also } \psi_n = \langle e_n|\psi\rangle \quad (2.11)$$

- *Skalarprodukt in Termen der Koordinatenvektoren.*

$$\langle \phi|\psi\rangle = \langle \phi|\mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \langle \phi|e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N \bar{\phi}_n \psi_n, \quad (2.12)$$

²da Orthogonalität lineare Unabhängigkeit zur Folge hat, ist in einem endlichdimensionalen Raum jede ONB auch eine Basis im algebraischen Sinn ("Hamel-Basis"). Das ist im unendlichdimensionalen Fall nicht mehr so, da die Darstellung allgemeiner Vektoren mit Hilfe der ONB dann unendliche Reihen erfordert.

insbesondere für $|\phi\rangle = |\psi\rangle$

$$\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N |\langle e_n|\psi\rangle|^2 = \sum_{n=1}^N |\psi_n|^2. \quad (2.13)$$

- *Matrixdarstellung eines linearen Operators A bzgl. einer ONB.*

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \mathbb{1}A\mathbb{1}|\psi\rangle = \sum_{m,n=1}^N |e_m\rangle\langle e_m|A|e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle \\ &= \sum_{m=1}^N |e_m\rangle \sum_{n=1}^N \langle e_m|A|e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

also für $|\phi\rangle = A|\psi\rangle$

$$\phi_m = \sum_{n=1}^N a_{m,n}\psi_n \quad \text{mit} \quad a_{m,n} = \langle e_m|A|e_n\rangle \quad (2.15)$$

- *Transformationsverhalten der Koordinatenvektoren bei Basiswechsel.*

Wenn $\{|f_1\rangle, \dots, |f_N\rangle\}$ eine weitere ONB ist, dann ist

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N |e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle = \sum_{m=1}^N |f_m\rangle \sum_{n=1}^N \langle f_m|e_n\rangle\langle e_n|\psi\rangle \quad (2.16)$$

Mit $\tilde{\psi}_m = \langle f_m|\psi\rangle$ und $u_{m,n} = \langle f_m|e_n\rangle$ bekommt man dann das Transformationsverhalten

$$\tilde{\psi}_m = \sum_{n=1}^N u_{m,n}\psi_n \quad (2.17)$$

Es gilt

$$\sum_{k=1}^N u_{m,k}\overline{u_{n,k}} = \sum_{k=1}^N \langle f_m|e_k\rangle\langle e_k|f_n\rangle = \langle f_m|f_n\rangle = \delta_{m,n}. \quad (2.18)$$

Die komplexe $N \times N$ -Matrix $u = (u_{m,n})_{1 \leq m,n \leq N}$ ist also *unitär*:

$$u\overline{u}^T = \overline{u}^T u = 1_N \quad (2.19)$$

(wobei 1_N die $N \times N$ Einheitsmatrix bezeichnet).

- *Transformation der Matrixelemente eines Operators bei Basiswechsel.*

Sei $\tilde{a}_{k,l} = \langle f_k|A|f_l\rangle$, dann ist

$$a_{m,n} = \langle e_m|\mathbb{1}A\mathbb{1}|e_n\rangle = \sum_{k,l=1}^N \langle e_m|f_k\rangle\langle f_k|A|f_l\rangle\langle f_l|e_n\rangle = \sum_{k,l=1}^N \overline{u_{k,m}}\tilde{a}_{k,l}u_{l,n} \quad (2.20)$$

also wirkt der Basiswechsel durch unitäre Konjugation

$$a = \overline{u}^T \tilde{a} u \quad (2.21)$$

CAVEAT. Die Diracnotation hat den Nachteil, dass sie nicht erlaubt, die i.a. verschiedenen Ausdrücke $\langle \phi|A\psi \rangle$ und $\langle A\phi|\psi \rangle$ zu unterscheiden. Wir setzen per Konvention fest, dass im ‘‘Sandwich’’ $\langle \phi|A|\psi \rangle$ der Operator A immer nach rechts wirkt. Die Definition der Adjungierten hat also in Diracnotation die etwas umständliche Form

$$\langle \phi|A|\psi \rangle = \overline{\langle \psi|A^\dagger|\phi \rangle}. \quad (2.22)$$

Wir werden diese Form vermeiden, d.h. in diesem Kontext die einfache Form (2.2) verwenden.

DER SPEKTRALSATZ IN ENDLICHDIMENSIONALEN HILBERTRÄUMEN

Für die Quantenmechanik besonders wichtig ist der Spektralsatz. Im endlichdimensionalen Fall entspricht er dem aus der linearen Algebra bekannten Diagonalisierungssatz für lineare Abbildungen.

Spektralsatz

\mathcal{H} sei ein endlichdimensionaler Hilbertraum, $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ein linearer Operator.

- a) Wenn A *selbstadjungiert* ist ($A = A^\dagger$), dann sind alle Eigenwerte von A *reell* und \mathcal{H} hat eine Orthonormalbasis aus Eigenvektoren von A .
- b) Wenn A *normal* ist, d.h. $[A, A^\dagger] = AA^\dagger - A^\dagger A = 0$, dann hat \mathcal{H} eine Orthonormalbasis aus Eigenvektoren von A .

In beiden Fällen ist A also *diagonalisierbar*. Mit den Eigenwerten a_1, \dots, a_N und der ONB $\{|a_1\rangle, \dots, |a_N\rangle\}$, wobei $A|a_n\rangle = |a_n\rangle a_n$, hat man in Diracnotation³

$$\mathbb{1} = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle \langle a_n|, \quad A = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle a_n \langle a_n| \quad (2.23)$$

und in Projektornotation

$$\mathbb{1} = \sum_{n=1}^N P_{|a_n\rangle}, \quad A = \sum_{n=1}^N a_n P_{|a_n\rangle}. \quad (2.24)$$

Mehrfache Eigenwerte können auftreten, z.B. $a_1 = a_2$; in diesem Fall ist die Aussage des Satzes, dass $|a_1\rangle$ und $|a_2\rangle$ so gewählt werden können, dass $\langle a_1|a_2\rangle = 0$.

³Die Schreibweise, den Eigenwert zwischen ket und bra zu schreiben, ist eine innerhalb des Diracformalismus natürliche Konvention, macht aber keinen Unterschied: $|a_n\rangle a_n \langle a_n| = a_n |a_n\rangle \langle a_n| = a_n P_{|a_n\rangle}$. Dem entspricht die Konvention, den Eigenwert hinter den ket-Vektor zu schreiben, $A|a\rangle = |a\rangle a$.

Die erste Gleichung in (2.23) ist die Vollständigkeitsrelation für die ONB der Eigenvektoren von A . Die zweite folgt sofort, indem man diese Vollständigkeitsrelation einsetzt:

$$A = A\mathbb{1} = \sum_{n=1}^N A|a_n\rangle\langle a_n| = \sum_{n=1}^N |a_n\rangle a_n \langle a_n| \quad (2.25)$$

Teil (b) des Spektralsatzes folgt aus Teil (a) mit der Zerlegung

$$A = S + iT, \quad S = \frac{1}{2}(A + A^\dagger) \quad T = \frac{1}{2i}(A - A^\dagger). \quad (2.26)$$

Es gilt dann $S = S^\dagger$ und $T = T^\dagger$ und, weil A normal ist, $ST = TS$. Die Aussage folgt dann aus dem folgenden Satz:

DIAGONALISIERUNG KOMMUTIERENDER OPERATOREN. Wenn S und T kommutierende selbstadjungierte Operatoren sind, dann hat \mathcal{H} eine ONB aus gemeinsamen Eigenvektoren von S und T .

(Beweis als Übung)

WICHTIGE SPEZIALFÄLLE. Ein besonders wichtiger Spezialfall eines normalen Operators ist ein *unitärer Operator* U , der

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbb{1} \quad (2.27)$$

erfüllt. Diese Bedingung ist äquivalent dazu, dass U surjektiv ist und das innere Produkt erhält:

$$\langle U\psi|U\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle \quad \text{für alle } |\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}. \quad (2.28)$$

U hat also eine ONB aus Eigenvektoren. Die Eigenwerte von U sind alle vom Betrag 1: wenn $U|v\rangle = |v\rangle\zeta$ ist, mit normiertem Eigenvektor $|v\rangle$, dann ist

$$1 = \langle v|v\rangle = \langle Uv|Uv\rangle = \langle \zeta v|\zeta v\rangle = \bar{\zeta}\langle v|v\rangle\zeta = |\zeta|^2 \quad (2.29)$$

somit $|\zeta| = 1$ und $\zeta = e^{i\varphi}$ mit reellem φ : die Eigenwerte unitärer Operatoren sind Phasenfaktoren.

Ein orthogonaler Projektor P hat Eigenwerte 0 und 1: wenn $P|s\rangle = |s\rangle s$ mit $|s\rangle \neq 0$, dann ist s wegen $P = P^\dagger$ reell, und aus $P^2 = P$ folgt

$$|s\rangle s = P|s\rangle = P^2|s\rangle = |s\rangle s^2. \quad (2.30)$$

Also muss $s^2 = s$ sein, somit $s = 0$ oder $s = 1$. Für $\dim \mathcal{H} = N$ ist die Vielfachheit von $s = 1$ gleich n , wenn P auf einen n -dimensionalen Unterraum von \mathcal{H} projiziert (siehe (2.7)); entsprechend ist dann die Vielfachheit von 0 gleich $N - n$.

FUNKTIONEN VON OPERATOREN. Wenn A ein auf \mathcal{H} definierter linearer Operator ist, sind Potenzen von A einfach gegeben durch $A^0 = \mathbb{1}$, $A^1 = A$,

und rekursiv $A^n = A A^{n-1}$. Damit sind auch Polynome von A definiert. Wenn $f(z)$ eine bei $z = 0$ analytische Funktion ist, d.h. eine für $|z| < \rho$ konvergente Potenzreihenentwicklung $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n$ hat, dann definiert

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n A^n \quad (2.31)$$

für jedes A mit $\|A\| < \rho$ eine analytische Funktion von A .⁴

Ein wichtiges Beispiel ist die Exponentialfunktion

$$e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A^k \quad (2.32)$$

die für jedes A konvergiert.

Mit dem Spektralsatz bekommt man eine alternative, und im allgemeinen für Berechnungen effizientere Darstellung dieser Funktionen: aus (2.23) folgt wegen der Orthonormalität der Eigenvektoren

$$A^k = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle a_n^k \langle a_n| \quad (2.33)$$

und somit für jedes Polynom p

$$p(A) = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle p(a_n) \langle a_n| \quad (2.34)$$

Wegen der absoluten Konvergenz der Exponentialreihe kann man die Reihe mit der endlichen Summe über n vertauschen und es folgt

$$e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A^k = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a_n^k}{k!} \langle a_n| = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle e^{a_n} \langle a_n| \quad (2.35)$$

Mit dem Spektralsatz können für selbstadjungierte Operatoren auch allgemeinere Funktionen definiert werden: da $\dim \mathcal{H} = N < \infty$ ist, gilt für jedes A , dass die Eigenwerte von A in einem beschränkten Intervall liegen. Nach dem Satz von Weierstrass liegen die Polynomfunktionen dicht in der Menge aller stetigen Funktionen auf einem Intervall. Somit kann man die Definition von $f(A)$ auf stetige Funktionen, und allgemeiner auf Borelfunktionen, durch

$$f(A) = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle f(a_n) \langle a_n| \quad (2.36)$$

fortsetzen. Eine wichtige Anwendung sind für A , die 0 nicht als Eigenwert haben, die negativen Potenzen von A ,

$$A^{-k} = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle a_n^{-k} \langle a_n| \quad (2.37)$$

⁴es genügt die etwas schwächere Voraussetzung, dass der Spektralradius $r(A) = \lim_{n \rightarrow \infty} \|A^n\|^{\frac{1}{n}}$ die Ungleichung $r(A) < \rho$ erfüllt

und insbesondere ist für jedes selbstadjungierte A und jedes $z \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$ die *Resolvente von A* ,

$$R(z, A) = (z - A)^{-1} \quad (2.38)$$

definiert. Die Resolvente ist sogar auf der *Resolventenmenge* $\mathbb{C} \setminus \{a_1, \dots, a_N\}$ definiert und hat Pole bei den Eigenwerten a_n von A :

$$R(z, A) = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle \frac{1}{z - a_n} \langle a_n| \quad (2.39)$$

Man nennt das Komplement der Resolventenmenge von A das *Spektrum* von A . Für $\dim \mathcal{H} < \infty$ besteht das Spektrum also aus den Eigenwerten von A .

LÖSEN LINEARER DIFFERENTIALGLEICHUNGEN. Das Anfangswertproblem

$$\frac{d}{dt}|v(t)\rangle = A|v(t)\rangle, \quad |v(0)\rangle = |v_0\rangle \quad (2.40)$$

mit einem Operator A , der von t unabhängig ist, hat die Lösung

$$|v(t)\rangle = e^{tA} |v_0\rangle, \quad (2.41)$$

da die in der Norm konvergente Exponentialreihe gliedweise differenziert werden darf, mit dem Resultat $\frac{d}{dt}e^{tA} = Ae^{tA}$. Für normale Operatoren gibt die Spektraldarstellung die in der linearen Algebra oft verwendete Darstellung der Lösung als Entwicklung in den Eigenvektoren

$$|v(t)\rangle = \sum_{n=0}^N |a_n\rangle e^{ta_n} \langle a_n|v_0\rangle. \quad (2.42)$$

Allgemeiner gilt, dass das Anfangswertproblem

$$\frac{d}{dt}U(t) = AU(t) \quad U(0) = U_0 \quad (2.43)$$

mit gegebenen Operatoren A und U_0 die Lösung

$$U(t) = e^{tA}U_0 \quad (2.44)$$

hat.

DIE SPUR EINES OPERATORS.

Sei $\{|e_1\rangle, \dots, |e_N\rangle\}$ eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} . Die Spur eines linearen Operators A ist definiert als

$$\text{Tr } A = \sum_{n=1}^N \langle e_n | A | e_n \rangle$$

Es gilt dann (Beweis als Übung)

- (a) Die Spur von A ist unabhängig von der verwendeten Orthonormalbasis. (Hinweis: Vollständigkeitsrelation einsetzen)
- (b) Die Spur von Operatorprodukten ist zyklisch invariant: für lineare Operatoren A und B gilt

$$\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$$

(Hinweis: Vollständigkeitsrelation einsetzen)

- (c) Die Spur von A ist invariant unter unitärer Konjugation.
- (d) Die Abbildung $(A, B) \mapsto \langle A, B \rangle = \text{Tr}(A^\dagger B)$ definiert ein Skalarprodukt auf dem Raum der Operatoren auf \mathcal{H} .

2.1.3 Unendlichdimensionale Hilberträume

ORTHONORMALSYSTEME UND -BASEN.

Eine Familie von Vektoren $\mathcal{O} = \{|e_i\rangle \in \mathcal{H} : i \in I\}$ ist ein Orthonormalsystem (ONS), wenn diese Vektoren paarweise orthogonal aufeinander sind, $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j}$ für alle $i, j \in I$. Ein Hilbertraum \mathcal{H} ist unendlichdimensional, wenn er ein unendliches ONS enthält. Wenn es keinen Vektor außer dem Nullvektor gibt, der auf \mathcal{O} orthogonal steht, d.h. $\langle e_i | f \rangle = 0$ für alle $i \in I$ impliziert $f = 0$, so nennt man \mathcal{O} eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} . Es gilt allgemein, dass jeder Hilbertraum eine ONB hat, und dass alle ONB eines Hilbertraums gleichmächtig sind. Wenn \mathcal{H} eine abzählbare ONB hat, so nennt man \mathcal{H} *separabel*. Es gibt Hilberträume mit überabzählbaren ONB (z.B. den Raum der fastperiodischen Funktionen), aber in der Quantenmechanik werden wir mit separablen Hilberträumen auskommen.

Für typische Quantensysteme im kontinuierlichen Raum (egal ob am \mathbb{R}^d oder einem endlichen Teilvolumen Λ davon) ist der Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}^d)$ bzw. $L^2(\Lambda)$ unendlichdimensional. Wir hatten dies bereits im Abschnitt über den harmonischen Oszillator gesehen: die Oszillatoreigenfunktionen bilden ein unendliches System von orthonormalen Funktionen im Raum $L^2(\mathbb{R})$. Dieser Raum kann also nicht endlichdimensional sein. Ebenfalls haben wir die Vollständigkeit dieser Funktionen in Abschnitt 1.2.7 gezeigt, sodass die Oszillatorfunktionen eine ONB von $L^2(\mathbb{R})$ bilden. In mehr als einer Dimension erhält man eine ONB, indem man Produkte der Oszillatoreigenfunktionen der einzelnen Komponenten x_1, \dots, x_d von \mathbf{x} nimmt. Als Fazit können wir festhalten:

Für alle $d \geq 1$ ist $L^2(\mathbb{R}^d)$ ein separabler Hilbertraum.

Ein Blick zurück auf Abschnitt 1.2.4 zeigt, dass dort lediglich die Eigenschaften des inneren Produkts verwendet wurden, die in jedem Hilbertraum gelten. Somit übertragen sich diese Resultate auf allgemeine Hilberträume:

- Satz von Pythagoras (siehe (1.107)): Für jeden orthogonalen Projektor P und jedes $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ gilt

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle P\psi | P\psi \rangle + \langle \psi - P\psi | \psi - P\psi \rangle \quad (2.45)$$

- Bessel'sche Ungleichung (siehe (1.110)): wenn die $|e_n\rangle$ ein Orthonormalsystem bilden, gilt

$$0 \leq \sum_{n=0}^N \langle \psi | e_n \rangle \langle e_n | \psi \rangle \leq \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.46)$$

- Parseval'sche Gleichung (siehe (1.113)): Wenn $\{|e_i\rangle : i \in I\}$ eine Orthonormalbasis ist, gilt ⁵

$$\sum_{i \in I} |\langle e_i | \psi \rangle|^2 = \langle \psi | \psi \rangle \quad (2.47)$$

OPERATOREN.

Die Theorie linearer Operatoren auf unendlichdimensionalen Räumen ist um einiges komplizierter als im Endlichdimensionalen. Die neuen Phänomene, die auftreten, sind physikalisch relevant. Wir werden sie deshalb diskutieren, wobei eine vollständige Behandlung der Einzelheiten aus Platzgründen nicht möglich ist.

Lineare Operatoren A sind i.a. nicht mehr auf dem ganzen Hilbertraum \mathcal{H} definiert, sondern nur mehr auf einem linearen Teilraum \mathcal{D}_A , dem *Definitionsbereich von A* . Wenn ein Operator auf ganz \mathcal{H} definiert ist, dann ist er auch stetig. Im allgemeinen sind auf Teilräumen definierte Operatoren unstetig, wie z.B. der Ortsoperator, der Impulsoperator, und der Hamiltonoperator in der in Kapitel 1 besprochenen Quantenmechanik eines Teilchens.

Im Gegensatz zum endlichdimensionalen Fall kann \mathcal{D}_A dicht in \mathcal{H} liegen, ohne mit \mathcal{H} übereinzustimmen. In diesem Fall ist der adjungierte Operator durch die Gleichung (2.2) i.a. auf einem größeren Teilraum sinnvoll definiert, und auch der Definitionsbereich des doppelt adjungierten Operators $(A^\dagger)^\dagger$ ist i.a. größer als der von A .

SELBSTADJUNGIERTHEIT. Wenn A hermite'sch ist, d.h. für alle $|\phi\rangle \in \mathcal{D}_A$ und $|\psi\rangle \in \mathcal{D}_A$ gilt $\langle \phi | A\psi \rangle = \langle A\phi | \psi \rangle$, und wenn $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{A^\dagger}$ ist, dann nennt man A *selbstadjungiert*.

Obwohl Fragen über Definitionsbereiche oft als lästige technische Details betrachtet werden, sind sie auch physikalisch wesentlich; unter anderem war die Bedingung, dass eine Wellenfunktion im Definitionsbereich des Hamiltonoperators für das Wasserstoffatom liegt, wesentlich für ihre Stetigkeit, ohne die die Quantisierung der Energien, und somit das Spektrum des Wasserstoffatoms, nicht folgen würde.

Für einen Operator A ist $\mathcal{R}_A \subset \mathbb{C}$ die Menge der $z \in \mathbb{C}$, für die die Resolvente

$$R(z, A) = (z - A)^{-1} \quad (2.48)$$

⁵auch wenn \mathcal{H} nicht separabel ist, sind nur abzählbar viele $\langle e_i | \psi \rangle$ von Null verschieden

ein stetiger Operator ist. Die Menge $\sigma(A) = \mathbb{C} \setminus \mathcal{R}_A$ ist das *Spektrum* von A .

Wie im Endlichdimensionalen ist ein Eigenvektor von A zum Eigenwert $a \in \mathbb{C}$ ein Vektor $|a\rangle \in \mathcal{D}_A \setminus \{0\}$ mit der Eigenschaft $A|a\rangle = |a\rangle a$. Im Gegensatz zum Endlichdimensionalen muss ein Operator keine Eigenwerte haben; das Spektrum eines Operators kann rein kontinuierlich sein. Ein Beispiel dafür ist der Hamiltonoperator für das kräftefreie Teilchen, Abschnitt 1.4.

Für Operatoren mit *diskretem Spektrum* (ONB aus Eigenvektoren) gilt der für endlichdimensionale Hilberträume formulierte Spektralsatz sinngemäß, d.h. die Summen werden durch unendliche Reihen ersetzt, und eine Konvergenzbedingung legt fest, auf welche Vektoren die Summen anwendbar sind.

Im allgemeinen besteht das Spektrum sowohl aus Eigenwerten (Zahlen λ , für die der Operator $\lambda - A$ nicht invertierbar ist) als auch aus kontinuierlichem Spektrum (solche λ , für die $(\lambda - A)^{-1}$ nicht stetig ist) wie in den Fällen des Wasserstoffatoms, Abschnitt 1.3 und des radialen Potentialtopfs, Abschnitt 1.3.7. In diesen Fällen hat der Operator *keine* ONB aus Eigenvektoren. An die Stelle der Summe über Projektoren tritt dann ein Integral über das *Spektralmaß*.

SPEKTRALSATZ IN ALLGEMEINEN HILBERTRÄUMEN.

wird noch ergänzt

2.1.4 Der Übergang von einem diskreten zu einem kontinuierlichen System

wird noch eingefügt

2.1.5 Zusammengesetzte Systeme

wird noch eingefügt

2.2 Die Postulate der Quantenmechanik

2.2.1 Knappe Formulierung

P1 ein Zustand eines Quantensystems ist ein normierter Vektor in einem Hilbertraum.

P2 Observablen sind hermite'sche Operatoren. Mögliche Messwerte sind Eigenwerte der Observablen. Die Wahrscheinlichkeit, im Zustand $|\psi\rangle$ bei Messung des Operators A den Eigenwert a zu finden, ist $|\langle a | \psi \rangle|^2$, wenn $|a\rangle$ der normierte Eigenvektor von A zum Eigenwert a ist.

P2a Unmittelbar nach einer nicht-destruktiven Messung mit Resultat a befindet sich das System in einem normierten Eigenzustand $|a\rangle$.

P3 Die zeitliche Entwicklung eines Anfangszustands $|\psi_0\rangle$ ist durch den hermite'schen Hamiltonoperator H und die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (2.49)$$

mit Anfangswert $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$ festgelegt.

2.2.2 Sorgfältigere Formulierung

P1 Jedem Quantensystem ist ein Hilbertraum als Zustandsraum zugeordnet. Ein *reiner* Zustand eines Quantensystems ist ein Strahl in diesem Hilbertraum, äquivalent dazu, ein Projektor auf einen eindimensionalen Unterraum.

P2 Observablen sind *selbstadjungierte* Operatoren. Mögliche Messwerte sind *Spektralwerte* der Observablen. Die Wahrscheinlichkeit, im Zustand $|\psi\rangle$ bei Messung des Operators A den Eigenwert a zu finden, ist $|\langle a | \psi \rangle|^2$, wenn $|a\rangle$ der normierte Eigenvektor von A zum Eigenwert a ist. Wenn A kontinuierliches Spektrum hat, ist die Wahrscheinlichkeit, einen Wert $a \in \Omega$ zu finden, gleich $\|P_\Omega |\psi\rangle\|^2$, wobei P_Ω die zu Ω gehörende Spektralprojektion von A ist.

P2a Wenn das System im Eigenzustand $|a\rangle$ von A ist, dann ergibt die Messung von A den Messwert a .

Diese Aussage P2a hat nicht den Rang eines unabhängigen Postulats, sondern einer pragmatischen Regel, von der angenommen wird, dass sie aus den anderen Postulaten in Grenzfällen abgeleitet werden kann (dies ist in ausgewählten Fällen gelungen).

P3 Es gibt einen selbstadjungierten Hamiltonoperator H mit dichtem Definitionsbereich \mathcal{D}_H , dessen Spektrum die möglichen Energiewerte enthält. Die zeitliche Entwicklung eines Anfangszustands $|\psi_0\rangle \in \mathcal{D}_H$ ist durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (2.50)$$

mit Anfangswert $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle \in \mathcal{D}_H$ festgelegt.

P4 Heisenberg'sche Vertauschungsrelationen: Orts- und Impulsoperator eines Teilchens erfüllen die kanonische Kommutatorrelation

$$[X_j, P_k] = i\hbar\delta_{j,k} \quad (2.51)$$

auf einem dichten Teilraum von \mathcal{H} .

P5 Statistik ununterscheidbarer Teilchen: Zopfstatistik; für $d = 3$ gilt die Fermi oder Bosestatistik: Zustandsvektoren für N identische Teilchen sind entweder in $\mathcal{P}_+\mathcal{H}^{\otimes N}$ (Bosonen) oder in $\mathcal{P}_-\mathcal{H}^{\otimes N}$.

Im folgenden werden diese Postulate diskutiert. Dabei wird schnell klar werden, dass sie nicht im Sinne mathematischer Axiome ausformuliert sind; sie werden weiter ergänzt bzw. geschärft, wenn wir die Theorie weiterentwickeln.

2.2.3 Zustand und Observable

2.2.4 Zustände

Die Normierung ist klarerweise für die Wahrscheinlichkeitsinterpretation notwendig. Ein quantenmechanischer Zustand ist aber nicht einfach ein normierter Vektor, denn Multiplikation von $|\phi\rangle$ mit einem Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ (α reell) und Multiplikation von $|\psi\rangle$ mit einem Phasenfaktor $e^{i\beta}$ (β reell) hat keinen Einfluss auf die in Postulat 2 formulierten Wahrscheinlichkeiten. In der Ortsdarstellung durch eine Wellenfunktion $\psi(t, \mathbf{x})$ bedeutet das, dass die Multiplikation von ψ mit einem *weder vom Ort \mathbf{x} noch von der Zeit t abhängigen* Phasenfaktor keinen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeiten hat.

Ein Zustand ist also eigentlich eine Äquivalenzklasse von Vektoren, also ein zu einem Einheitsvektor $|\psi\rangle$ gehöriger *Strahl* $e^{i\alpha}|\psi\rangle : \alpha \in \mathbb{R}$. Anders ausgedrückt: der Zustand ist der zum normierten Vektor $|\psi\rangle$ gehörige Projektor

$$P_{|\psi\rangle} = |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.52)$$

(in dem der Phasenfaktor herausfällt). Die Unterscheidung zwischen Vektoren und Strahlen ist für ein echtes Verständnis der Symmetrien in der Quantenmechanik unabdingbar.

Diese Zustände werden auch als *reine* Zustände bezeichnet. Bei der Beschreibung von Quantensystemen in ihrer Wechselwirkung mit einer uns nur zum Teil oder gar nicht zugänglichen Umwelt wird auf natürliche Weise ein allgemeinerer Zustandsbegriff (gemischte Zustände) entstehen. Die Begriffe "rein" und "gemischt" sind der statistischen Mechanik entnommen. Ein reiner Zustand entspricht einer nicht verbesserbaren Präparation, analog dazu, dass in der klassischen statistischen Mechanik ein Mikrozustand die volle mechanische Information über Anfangsorte und -geschwindigkeiten enthält. Ebenso wie in dieser Analogie wird die Beschreibung eines Quantenzustands durch einen reinen Zustand umso unrealistischer, je mehr Freiheitsgrade das System hat.

2.2.5 Observable

Nach dem Spektralsatz hat jeder selbstadjungierte Operator verallgemeinerte Eigenwerte und zugehörige Projektionen. Die Eigenwerte entsprechen den Messwerten, die Projektoren entsprechen in der mathematischen Beschreibung den Detektoren. Eine solche Familie von Daten wird gerade durch einen selbstadjungierten Operator beschrieben. Wie bereits in Kapitel 1 besprochen, ist es dann natürlich, den *Erwartungswert*

$$\langle A \rangle_{|\phi\rangle} = \langle \phi | A | \phi \rangle \quad (2.53)$$

und die *Unschärfe*

$$\Delta_{|\phi\rangle}(A) = \langle A^2 \rangle_{|\phi\rangle} - \langle A \rangle_{|\phi\rangle}^2 \quad (2.54)$$

für die statistische Beschreibung von Messresultaten zu verwenden. Als Verallgemeinerung des Erwartungswerts betrachtet man *Übergangsmatrixelemente*

$$\langle \psi | A | \phi \rangle. \quad (2.55)$$

Die minimale Form von P2a ist dann mathematisch gesehen klar: Eine Messung im Zustand, der durch einen Eigenvektor $|a\rangle$ gegeben ist, ist das Resultat mit Sicherheit a : der Erwartungswert ist

$$\langle a | A | a \rangle = \langle a | a \rangle a = a, \quad (2.56)$$

die Schwankung verschwindet:

$$(\Delta A)_{|a\rangle}^2 = \langle A^2 \rangle_{|a\rangle} - \langle A \rangle_{|a\rangle}^2 = a^2 - a^2 = 0. \quad (2.57)$$

Unmittelbar nach Messung, die die Teilchen auf Messwerte $a \in \Omega$ (Teil des kontinuierlichen Spektrums) präpariert, ist die Wellenfunktion ψ_{nach}

$$\psi_{nach}(\mathbf{x}) = \frac{\chi_{\Omega}(\mathbf{x}) \cdot \psi_{vor}(\mathbf{x})}{\left(\int |\chi_{\Omega}(\mathbf{x}') \psi_{vor}(\mathbf{x}')| d^d \mathbf{x}' \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.58)$$

wobei

$$\chi_{\Omega}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{x} \in \Omega, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.59)$$

Im Beispiel der Lochblende hatten wir bereits

$$\psi_{nach}(x_1, x_2) = \frac{\chi_{[-a,a]}(x_2) \cdot \psi_{vor}(x_1, x_2)}{\left(\int_{-a}^a dx_2 \int_{\mathbb{R}} dx_1 |\psi_{vor}(x_1, x_2)|^2 \right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.60)$$

Die Normierung dieser Wellenfunktion führt zu korrekten relativen Häufigkeiten. Wie schon in Kapitel 1 gezeigt, gilt dies *unmittelbar* nach der Messung, da das Wellenpaket danach im Laufe der Zeit zerfließt.

Der Messapparat wird hier als klassisches Objekt betrachtet, d.h. wir machen eine Trennung zwischen klassischen Apparaten im Labor und dem untersuchten Quantensystem. In einer Theorie ohne eine solche (willkürliche) Aufteilung muss der Messapparat i.a. als Quantensystem betrachtet werden. Dies führt zu dem offensichtlichen Problem, dass das Postulat P2a mit der in P3 postulierten unitären Zeitentwicklung inkompatibel ist. Diese Problematik wird später noch etwas ausführlicher besprochen.

2.2.6 Allgemeine Unschärferelation

Kommutierende Observable A und B sind gleichzeitig messbar. Nichtkommutierende Observable erfüllen eine verallgemeinerte Unschärferelation:

A, B seien Observable mit $[A, B] \neq 0$. Dann gilt in jedem Zustand $|\phi\rangle$

$$\Delta_\phi(A) \cdot \Delta_\phi(B) \geq \frac{1}{2} |\langle \phi | [A, B] | \phi \rangle|. \quad (2.61)$$

Diese Ungleichung wird in Anhang ?? bewiesen. Der Beweis verläuft ganz analog zu dem der Heisenberg'schen Unschärferelation in Kapitel 1.

Die Besonderheit der Heisenberg'schen Unschärferelation ist, dass die untere Schranke darin $\frac{\hbar}{2}$ ist, unabhängig vom Zustand des Systems.

2.3 Zeitabhängige Quantentheorie

2.3.1 Die Zeitentwicklung

2.3.2 Die Schrödingergleichung im Ortsraum

Durch Anwenden von $\langle \mathbf{x} |$ bekommt man für $H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{X})$ die Ortsraumdarstellung der Schrödingergleichung, die wir am Anfang von Kapitel 1 postuliert hatten:

$$\langle \mathbf{x} | i\hbar \frac{d}{dt} | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{x} | H | \psi(t) \rangle \quad (2.62)$$

ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} | \psi(t) \rangle &= \langle \mathbf{x} | \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{X}) \right) | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \mathbf{x} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi(t) \rangle + \langle \mathbf{x} | V(\mathbf{X}) | \psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (2.63)$$

Mit der üblichen Bezeichnung $\langle \mathbf{x} | \psi(t) \rangle = \psi(t, \mathbf{x})$ ist die linke Seite $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x})$ ⁶ und der zweite Term in (2.63) wird

$$\langle \mathbf{x} | V(\mathbf{X}) | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{x} | | \psi(t) \rangle V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}) \psi(t, \mathbf{x}). \quad (2.64)$$

Im ersten Term verwenden wir die Vollständigkeitsrelation für die verallgemeinerten Impulseigenzustände $|\mathbf{k}\rangle$ und die Tatsache, dass $\mathbf{P}|\mathbf{k}\rangle = \hbar|\mathbf{k}\rangle$ ist:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi(t) \rangle &= \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \langle \mathbf{x} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi(t) \rangle \\ &= \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \end{aligned} \quad (2.65)$$

⁶wobei wir hier eine partielle Ableitung nach der Zeit schreiben, da die Funktion $\psi(t, \mathbf{x})$ im Gegensatz zum ket-Vektor $|\psi(t)\rangle$ auch von \mathbf{x} abhängt

Nun ist $\langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle = \hat{\psi}(t, \mathbf{k})$ die Fouriertransformierte von $\mathbf{x} \mapsto \psi(t, \mathbf{x})$, und $\mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = -\Delta e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$. Somit wird

$$\langle \mathbf{x} | \frac{\mathbf{P}^2}{2m} | \psi(t) \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}). \quad (2.66)$$

Insgesamt erhalten wir also

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \psi(t, \mathbf{x}). \quad (2.67)$$

2.3.3 Der Zeitentwicklungsoperator

Wie berechnet man $e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$?

- Wenn $H\psi = E \cdot \psi$, dann ist $\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \psi = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi$
- Finde all Lösungen von $H\psi_n = E_n \psi_n$ (alle Eigenwerte) und das kontinuierliche Spektrum von H . Da $H = H^\dagger$, dann gibt es ein vollständiges System von solchen,

$$\forall \psi \in L^2 : \psi = \sum_n \langle \psi_n | \psi \rangle \psi_n + \int dE \langle \psi(E) | \psi \rangle \psi(E). \quad (2.68)$$

Damit ist

$$\psi(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle \psi_n | \psi \rangle \psi_n + \int dE e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \langle \psi(E) | \psi \rangle \psi(E). \quad (2.69)$$

Wenn die Eigenfunktionsentwicklung bekannt ist, ist die Zeitentwicklung bekannt.

Der Hamiltonoperator H ist Generator von Zeittranslationen:

$$\begin{aligned} U(t)\psi(s) &= U(t)U(s)\psi_0 = e^{-\frac{i}{\hbar} t H} e^{-\frac{i}{\hbar} s H} \psi_0 \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} (t+s) H} \psi_0 = U(t+s)\psi_0 = \psi(t+s) \end{aligned} \quad (2.70)$$

Die Abbildung $t \mapsto U(t)$ gibt eine Darstellung der einparametrischen Gruppe $(\mathbb{R}, +)$.

Der Impulsoperator $P = \frac{\hbar}{i} \nabla$ ist Generator von Translationen: $\mathbf{x}_0 \in \mathbb{R}^d$,

$$\left(e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_0 \cdot P} \psi \right) (\mathbf{x}) = \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_0} \hat{\psi}(\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{x} + \mathbf{x}_0). \quad (2.71)$$

Analog ist X Generator von Impulstranslationen.

2.3.4 Schrödingerbild und Heisenbergbild

Im *Schrödingerbild* sind die Zustände zeitabhängig, und die Schrödingergleichung gibt ihre Zeitentwicklung an:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (2.72)$$

Wenn der Hamiltonoperator nicht von der Zeit abhängt, ist

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}tH}|\psi(0)\rangle \quad (2.73)$$

Wir werden später den Fall von zeitabhängigen Hamiltonoperatoren betrachten. Dann gilt immer noch (2.72), aber die Lösung ist nicht durch (2.73) gegeben, sondern durch ein zeitgeordnetes Exponential (s. unten).

Im *Heisenbergbild* sind die Zustände zeitunabhängig und die Operatoren zeitabhängig. Wenn H zeitunabhängig ist, ist

$$A_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}tH} A e^{-\frac{i}{\hbar}tH}. \quad (2.74)$$

Damit ergibt sich

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = \frac{i}{\hbar}[H, A_H(t)] + \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_H(t) \quad (2.75)$$

Die Zustände sind identisch zu den Anfangszuständen. Für Matrixelemente gilt

$$\langle\phi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\phi_0|A_H(t)|\psi_0\rangle \quad (2.76)$$

wobei die zeitabhängigen Zustände auf der linken Seite durch (2.72) bestimmt sind, und $A_H(t)$ auf der rechten Seite durch (2.75).

Schrödinger- und Heisenbergbild sind äquivalent: die Matrixelemente (und deren Absolutquadrate) stimmen überein, also hängt keine messbare Größe davon ab, ob man das eine oder andere Bild verwendet.

2.3.5 Erhaltungsgrößen

Wenn

$$[H, A] = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial A}{\partial t} = 0, \quad (2.77)$$

gilt

$$\frac{d}{dt}A_H(t) = 0 \quad (2.78)$$

und somit auch

$$\frac{d}{dt}\langle A(t)\rangle_{\psi(t)} = 0, \quad (2.79)$$

d.h. A ist eine Erhaltungsgröße. Der Operator $R(\lambda) = e^{i\lambda A}$ ist für jedes $\lambda \in \mathbb{R}$ unitär und kommutiert mit H , also folgt, dass mit $|\psi(t)\rangle$ auch $R(\lambda)|\psi(t)\rangle$ für jedes λ eine Lösung der Schrödingergleichung ist und mit $|\phi\rangle$ ist auch $R(\lambda)|\phi\rangle$ eine Lösung der stationären Schrödingergleichung $H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$.

Die Erhaltungsgröße A erzeugt eine ganze Familie von Lösungen, über die ihr zugeordnete unitäre einparametrische Gruppe $\lambda \mapsto e^{i\lambda A}$.

Insbesondere hat eine Erhaltungsgröße eine Entartung des Spektrums von H zur Folge.

2.3.6 Die Zeit ist keine quantenmechanische Observable

Wir stellen die Frage: gibt es einen *Zeitoperator* T , dessen Spektrum die möglichen Zeitwerte sind, und der in gleicher Beziehung zum Hamiltonoperator H steht wie X zu P ? Dann müsste T selbstadjungiert sein, $T = T^\dagger$, und $[H, T] = i\hbar$ gelten.

Wenn H einen Grundzustand hat, gibt es kein solches T . Die Zeit ist also keine quantenmechanische Observable, und eine Unschärferelation zwischen Energie und Zeit kann nicht in gleichen Sinn wie die von X und P gelten.

H hat einen Grundzustand bedeutet, dass es einen kleinsten Energiewert gibt, die Grundzustandsenergie, die einem normierbaren Zustand entspricht: $\exists E_0 \in \mathbb{R}$, $|\phi_0\rangle \in \mathcal{H}$: $H|\phi_0\rangle = E_0|\phi_0\rangle$, $\| |\phi_0\rangle \| = 1$ und $\langle \phi | H \phi \rangle \geq E_0$ für alle $|\phi\rangle \neq |\phi_0\rangle$, mit $\| \phi \| = 1$.

Beweis. Sei $\omega > 0$ und $B = e^{i\omega T}$. Wenn $T = T^\dagger$, ist B unitär. Es gilt $[H, B] = -\hbar\omega \cdot B$. Sei $|\psi\rangle = B|\phi_0\rangle$. Da B unitär ist, $\| |\psi\rangle \| = \| |\phi_0\rangle \| = 1$,

$$\begin{aligned} H|\psi\rangle &= HB|\phi_0\rangle = (BH + [H, B])|\phi_0\rangle \\ &= BH|\phi_0\rangle + [H, B]|\phi_0\rangle \\ &= B(E_0|\phi_0\rangle) - \hbar\omega B|\phi_0\rangle \\ &= (E_0 - \hbar\omega)|\psi\rangle. \end{aligned} \tag{2.80}$$

Da $\omega > 0$, ist $\hbar\omega > 0$, also $\langle \psi | H \psi \rangle = E_0 - \hbar\omega < E_0$, im Widerspruch zur Grundzustandseigenschaft von $|\phi_0\rangle$. \square

2.3.7 Die Energie-Zeit-Unschärferelation

Man kann trotzdem eine sinnvolle Unschärferelation zwischen Energie und Zeit formulieren.

Wir nehmen an, dass A keine Erhaltungsgröße ist und $\Delta_{\psi(t)}(A) \neq 0$ ist. Wir betrachten die zeitliche Entwicklung des Erwartungswerts von A im Zustand $|\psi(t)\rangle$ und fragen nach der kürzesten Zeit Δt , nach der eine Änderung in $\langle A \rangle$ gesehen werden kann. Dazu muss die Änderung von $\langle A \rangle$ im Zeitintervall Δt größer als die Unschärfe von A sein:

$$|\langle A \rangle_{\psi(t+\Delta t)} - \langle A \rangle_{\psi(t)}| \simeq \left| \frac{d\langle A \rangle_{\psi(t)}}{dt} \right| \Delta t \stackrel{!}{\geq} \Delta_{\psi(t)}(A). \tag{2.81}$$

Sei also

$$T_A = \frac{\Delta_{\psi(t)}(A)}{\left| \frac{d\langle A \rangle_{\psi(t)}}{dt} \right|}, \quad \text{also} \quad \frac{d\langle A \rangle_{\psi(t)}}{dt} = \frac{\Delta_{\psi(t)}(A)}{T_A}. \tag{2.82}$$

Energie-Zeit-Unschärferelation. $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ gilt in der Form

$$\Delta_{\psi(t)}(H) \cdot T_A \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{2.83}$$

Beweis. Setze $\tilde{H} = H - \langle H \rangle$, $\tilde{A} = A - \langle A \rangle$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \left| \frac{d\langle A \rangle_{\psi(t)}}{dt} \right| &= \frac{1}{\hbar} |\langle \psi(t) | [H, A] \psi(t) \rangle| = \frac{1}{\hbar} |\langle \psi(t) | [\tilde{H}, \tilde{A}] \psi(t) \rangle| \\ &\leq \frac{2}{\hbar} |\langle \tilde{H} \psi(t) | \tilde{A} \psi(t) \rangle|. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Mit Hilfe der Cauchy-Schwarz'schen Ungleichung folgt

$$\begin{aligned} \left| \frac{d\langle A \rangle_{\psi(t)}}{dt} \right| &\leq \frac{2}{\hbar} \|\tilde{H} \psi(t)\| \cdot \|\tilde{A} \psi(t)\| \\ &= \frac{2}{\hbar} \Delta_{\psi(t)}(H) \Delta_{\psi(t)}(A), \end{aligned} \quad (2.85)$$

also ist

$$\frac{\Delta_{\psi(t)}(A)}{T_A} \leq \frac{2}{\hbar} \Delta_{\psi(t)}(H) \Delta_{\psi(t)}(A). \quad (2.86)$$

Da $\Delta_{\psi}(A) \neq 0$, folgt die Behauptung. \square

2.3.8 Zeitabhängige Hamiltonoperatoren

Wir betrachten nun den Fall von Hamiltonoperatoren, die von der Zeit t abhängen, $H = H(t)$. Eine solche Abhängigkeit tritt auf, wenn externe Einflüsse betrachtet werden, z.B. wenn man im Labor das betrachtete System in elektrische oder magnetische Felder setzt und diese variiert, oder wenn ein solcher Einfluss im Rahmen der Dynamik eines größeren Systems effektiv auf das betrachtete Subsystem wirkt. Die Schrödingergleichung ist dann von der Form

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = iA(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.87)$$

mit $A(t) = -\hbar^{-1}H(t)$ und der Anfangsbedingung $|\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle$. Wenn der Operator $U(t, t_0)$ die Gleichung

$$\frac{d}{dt} U(t, t_0) = iA(t)U(t, t_0) \quad (2.88)$$

mit der Anfangsbedingung $U(t_0, t_0) = \mathbb{1}$ erfüllt, löst

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi_0\rangle \quad (2.89)$$

die Gleichung (2.87). Der Operator $U(t, t_0)$ heißt *Zeitentwicklungsoperator*. Wenn A zeitunabhängig ist, ist $U(t, t_0) = e^{i(t-t_0)A}$.⁷

Wenn A von t abhängt, ist die Lösung nicht einfach eine Exponentialfunktion, sondern ein Produktintegral ("zeitgeordnete Exponentialfunktion"). Wir zeigen im folgenden zwei verschiedene Wege zur Lösung dieser Gleichung. Wenn die Lösung existiert und eindeutig ist, handelt es sich also um zwei verschiedene Darstellungen desselben mathematischen Objekts.

⁷Wenn A beschränkt ist, gilt das ohne weitere Annahme; wenn A unbeschränkt ist, gilt es für selbstadjungiertes A , und alle Gleichungen, die im folgenden bei der Iteration von (2.95) entstehen, sind, auch wenn sie ohne $|\psi_0\rangle$ geschrieben werden, nur gültig, wenn sie auf $|\psi_0\rangle$ aus einem geeigneten Teilraum des Hilbertraums angewendet werden.

2.3.9 Produktintegrale

Wenn A sich in ausreichend kurzen Zeitabständen Δt nur sehr wenig verändert, kann im Intervall $[t_0, t_0 + \Delta t]$ $A(t)$ durch $A(t_0)$ ersetzt werden, und wir erhalten $\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = iA(t_0)|\psi(t)\rangle$, können die Lösung also für $t \in [t_0, t_0 + \Delta t]$ durch

$$|\psi(t)\rangle \approx e^{i(t-t_0)A(t_0)}|\psi(t_0)\rangle \approx (\mathbb{1} + i(t-t_0)A(t_0))|\psi(t_0)\rangle \quad (2.90)$$

annähern. Für ein gegebenes Zeitintervall zwischen t_0 und t erhält man durch geeignete Wahl von Zwischenwerten t_1, \dots, t_{N-1} , und Nehmen des Grenzwerts $N \rightarrow \infty$ (mit $t_{k+1} - t_k \rightarrow 0$ für alle k) die Darstellung

$$|\psi(t)\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{N-1} e^{i(t_{k+1}-t_k)A(t_k)}|\psi_0\rangle. \quad (2.91)$$

Der Ausdruck

$$U(t, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{N-1} e^{i(t_{k+1}-t_k)A(t_k)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{N-1} (\mathbb{1} + i(t_{k+1} - t_k)A(t_k)) \quad (2.92)$$

wird als *Produktintegral* bezeichnet. Wenn der Limes existiert, kann man ihn z.B. mit einer äquidistanten Zerlegung, bei der $t_{k+1} - t_k = \frac{t-t_0}{N}$ ist, berechnen. Im Fall, dass A nicht von t abhängt, erhält man mit dieser äquidistanten Zerlegung

$$U(t, t_0) = \left(\mathbb{1} + i \frac{t-t_0}{N} A \right)^N = e^{i(t-t_0)A}. \quad (2.93)$$

Eine sorgfältigere mathematische Durchführung findet man z.B. im Buch *Topics in Dynamics I: Flows* von Edward Nelson (Princeton University Press, 1969).

2.3.10 Zeitgeordnete Entwicklung

Alternativ kann man die Differentialgleichung (2.87) in die Integralgleichung

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle + i \int_0^t ds A(s)|\psi(s)\rangle \quad (2.94)$$

umschreiben, bzw. die Differentialgleichung (2.88) in die Integralgleichung

$$U(t, t_0) = \mathbb{1} + i \int_0^t ds A(s)U(s, t_0) \quad (2.95)$$

und die Integralgleichung iterieren. Wir zeigen die ersten Schritte einer N -fachen Iteration

$$\begin{aligned}
U(t, t_0) &= \mathbb{1} + i \int_0^t dt_N A(t_N) U(t_N, t_0) \\
&= \mathbb{1} + i \int_0^t dt_N A(t_N) \left(\mathbb{1} + i \int_0^{t_N} dt_{N-1} A(t_{N-1}) U(t_N, t_0) \right) \\
&= \mathbb{1} + i \int_0^t dt_N A(t_N) + i^2 \int_0^t dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} A(t_N) A(t_{N-1}) U(t_N, t_0) \\
&= \mathbb{1} + i \int_0^t dt_N A(t_N) + i^2 \int_0^t dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} A(t_N) A(t_{N-1}) \\
&\quad + i^3 \int_0^t dt_N \int_0^{t_N} dt_{N-1} \int_0^{t_{N-1}} dt_{N-2} A(t_N) A(t_{N-1}) A(t_{N-2}) U(t_{N-2}, t_0)
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Der N 'te Term in der Entwicklung ist dann

$$U_N(t, t_0) = i^N \int_{\Theta_N(t, t_0)} dt_1 \dots dt_N A(t_N) \dots A(t_1) \tag{2.97}$$

wobei der Integrationsbereich der N -dimensionale Simplex

$$\Theta_N(t, t_0) = \{(t_1, \dots, t_N) : \forall k \in \{1, \dots, N\} : t_0 \leq t_k \leq t_{k+1}\} \tag{2.98}$$

(hier ist $t_{N+1} = t$ gesetzt). Die Bedingung $t_0 \leq t_k \leq t_{k+1}$ ordnet die Zeiten in aufsteigender Reihenfolge, entsprechend ihrem Auftreten in der Iteration der Integralgleichung. Das Volumen von $\Theta_N(t, t_0)$ ist

$$\frac{(t - t_0)^N}{N!} \tag{2.99}$$

Mit der Produktungleichung für die Operatornorm folgt, dass im Fall, dass $A(t)$ für jedes t ein beschränkter Operator ist und $\sup\{\|A(t')\| : t' \in [t_0, t]\} < \infty$ ist, die unendliche Reihe, die durch fortgesetzte Iteration entsteht, konvergiert. Man kann dann auch zeigen, dass diese Reihe die eindeutige Lösung der Gleichung (2.95) gibt.

Wir definieren den *Zeitordnungsoperator* \mathbb{T} als denjenigen linearen Operator, der ein Produkt von zeitabhängigen Operatoren in chronologischer Reihenfolge ordnet, folgendermaßen. Wenn $t_j \neq t_k$ für alle $j \neq k$ ist und die Permutation π von $\{1, \dots, N\}$ die Zeiten in aufsteigender Reihenfolge ordnet,

$$t_{\pi(N)} > t_{\pi(N-1)} > \dots > t_{\pi(1)} \tag{2.100}$$

dann ist

$$\mathbb{T}((A(t_N) \dots A(t_1))) = A(t_{\pi(N)}) \dots A(t_{\pi(1)}) \tag{2.101}$$

Da wir annehmen, dass $A(t)$ in t stetig ist, ist \mathbb{T} damit auch dann definiert, wenn zwei (oder mehr als zwei) Zeiten übereinstimmen. Damit nimmt der

Term N 'ter Ordnung die Form

$$\begin{aligned} U_N(t, t_0) &= \frac{i^N}{N!} \int_{[t_0, t]^N} dt_1 \dots dt_N \mathbb{T} A(t_1) \dots A(t_N) \\ &= \mathbb{T} \frac{i^N}{N!} \int_{[t_0, t]^N} dt_1 \dots dt_N A(t_1) \dots A(t_N) \end{aligned} \quad (2.102)$$

Summation über N ergibt die Darstellung der Lösung als *zeitgeordnete Exponentialfunktion*

$$U(t, t_0) = \mathbb{T} \exp \left(i \int_{t_0}^t A(t') dt' \right). \quad (2.103)$$

2.3.11 Das Wechselwirkungsbild

Wir betrachten einen Hamiltonoperator der Form

$$H = H_0 + V(t) \quad (2.104)$$

mit selbstadjungierten Operatoren H_0 und $V(t)$, wobei, wie in der Notation angedeutet, V von der Zeit abhängen darf. Das Wechselwirkungsbild ist ein Zwischending von Schrödinger- und Heisenbergbild, in dem die Zeitentwicklung von H_0 in die Operatoren transformiert wird, die Zustände aber eine durch V verursachte Zeitabhängigkeit behalten. Wir machen also zur Lösung der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t_0)\rangle = |\psi_0\rangle \quad (2.105)$$

den Ansatz⁸

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} |\psi_{H_0}(t)\rangle \quad (2.106)$$

Es gilt also

$$|\psi_{H_0}(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} |\psi(t)\rangle \quad (2.107)$$

und durch Differenzieren folgt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{H_0}(t)\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} (-H_0) |\psi(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} (-H_0) |\psi(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} (H_0 + V(t)) |\psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} V(t) |\psi(t)\rangle \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} |\psi(t)\rangle \\ &= V_{H_0}(t) |\psi_{H_0}(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.108)$$

mit

$$V_{H_0}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0} V(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)H_0}. \quad (2.109)$$

Die Lösung für $|\psi_{H_0}(t)\rangle$ ergibt sich aus (2.108) als das Produktintegral

$$|\psi_{H_0}(t)\rangle = \mathbb{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{H_0}(s) ds \right) \quad (2.110)$$

⁸wenn $V = 0$ ist, ist $|\psi_{H_0}(t)\rangle = |\psi_0\rangle$ unabhängig von der Zeit.

2.3.12 Die goldene Regel

Das von Fermi so benannte Resultat wurde von Pauli 1928 gezeigt und betrifft die Übergangsamplitude unter dem Einfluss einer kleinen Störung, die zu einer bestimmten Zeit t_0 eingeschaltet wird, d.h. $H = H_0 + V(t)$ mit $V(t) = 0$ für $t < t_0$. Für $t < t_0$ ist die Zeitentwicklung also durch H_0 gegeben.

Wir nehmen an, dass H_0 Eigenvektoren hat und nummerieren sie mit n , d.h. $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$. Dann ist für $t < t_0$ die Zeitentwicklung dieser Zustände

$$|m, t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}tE_m}|m\rangle. \quad (2.111)$$

Es sei nun $|\psi(t)\rangle$ der Zustand, der für $t < 0$ mit $|m, t\rangle$ übereinstimmt, sich aber für $t \geq 0$ unter dem Einfluss von $H = H_0 + V(t)$ entwickelt. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das System im Zustand $|n, t\rangle$ mit $n \neq m$ zu finden? Für $t < 0$ ist sie Null, da die Eigenvektoren von H_0 orthogonal sind. Ein Übergang kann nur unter dem Einfluss von V erfolgen; dann ist diese Wahrscheinlichkeit

$$P_{n,m}(t) = |\langle n, t|\psi(t)\rangle|^2. \quad (2.112)$$

Wir benutzen das Wechselwirkungsbild, in dem $|n_{H_0}, t\rangle = |n\rangle$ ist und erhalten die Amplitude

$$\begin{aligned} \langle n, t|\psi(t)\rangle &= \langle n| \mathbb{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{H_0}(s) ds\right) |m\rangle \\ &= \langle n| \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_{H_0}(s) ds + \dots \right) |m\rangle \\ &= \langle n|m\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}t'(E_n - E_m)} \langle n|V(t')|m\rangle + O(V^2) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Im letzten Schritt haben wir V_{H_0} aus (2.109) eingesetzt und benutzt, dass $|m\rangle$ und $|n\rangle$ Eigenzustände von H_0 sind. Für $n \neq m$ verschwindet $\langle n|m\rangle$, sodass zur ersten Ordnung in V

$$P_{n,m} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}t'(E_n - E_m)} \langle n|V(t')|m\rangle \right|^2 \quad (2.114)$$

Wenn V für $t \geq t_0$ nicht von t abhängt, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$P_{n,m} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n|V|m\rangle|^2 \left| \int_{t_0}^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}t'(E_n - E_m)} \right|^2 \quad (2.115)$$

Um die Notation zu vereinfachen, wählen wir jetzt $t_0 = 0$. Das Integral gibt dann

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}t'(E_n - E_m)} &= \frac{e^{\frac{i}{\hbar}t(E_n - E_m)} - 1}{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)} \\ &= e^{it\frac{E_n - E_m}{2}} 2\hbar \frac{\sin\left(\frac{t}{2\hbar}(E_n - E_m)\right)}{E_n - E_m}, \end{aligned} \quad (2.116)$$

das Absolutquadrat ist also

$$\left| \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar}t'(E_n - E_m)} \right|^2 = 2\pi\hbar t \delta_{\frac{t}{2\hbar}}(E_n - E_m) \quad (2.117)$$

mit der Funktion

$$\delta_\alpha(E) = \frac{\alpha}{\pi} \left(\frac{\sin(\alpha E)}{\alpha E} \right)^2 \quad (2.118)$$

Die *Übergangsrate* $\Gamma_{n,m} = \frac{1}{t} P_{n,m}$ wird dann

$$\Gamma_{n,m} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta_{\frac{t}{2\hbar}}(E_n - E_m) |\langle n|V|m\rangle|^2 \quad (2.119)$$

δ_α konvergiert gegen das Dirac'sche Delta wenn $\alpha \rightarrow \infty$. Im Limes langer Zeit t erzwingt $\delta_{\frac{t}{2\hbar}}$ also die Energieerhaltung, und wir erhalten die *goldene Regel*, dass bei Übergängen Energieerhaltung gilt und die Rate zum Absolutquadrat des Matrixelements $\langle n|V|m\rangle$ proportional ist.⁹

Die gesamte Rechnung begann mit einer Näherung erster Ordnung in V , und die Übergangsrate $\Gamma_{n,m}$ verliert offensichtlich ihre Bedeutung, wenn $P_{n,m} = t\Gamma_{n,m}$ größer als 1 wird, denn es ist dann keine Wahrscheinlichkeit mehr. Das Resultat ist also nur dann sinnvoll anwendbar, wenn

$$P_{n,m} = t\Gamma_{n,m} \ll 1 \quad (2.120)$$

ist.

2.3.13 Übergang in ein Kontinuum von Zuständen

Ein praktisch wichtiger Fall ist, wenn der Übergang ins kontinuierliche Spektrum erfolgt. Wir leiten die entsprechende Formel als Grenzwert eines diskreten Spektrums ab, dessen Verteilung der Energieeigenwerte gegen eine stetige Dichte konvergiert. Wenn N Energieeigenwerte E_1, \dots, E_N in einem vorgegebenen Energieintervall $[E_A, E_B)$ liegen, definieren wir eine Dichte relativ zur Gleichverteilung, wie folgt: Äquidistante Energien

$$E^{(j)} = E_A + \frac{j}{N}(E_B - E_A) \quad (2.121)$$

haben Abstand

$$\Delta E^{(j)} = E^{(j+1)} - E^{(j)} = \frac{E_B - E_A}{N} \quad (2.122)$$

Wir definieren die *Zustandsdichte* für eine allgemeine Energieverteilung als

$$\rho_N(E^{(j)}) = \frac{1}{E_B - E_A} \sum_{n=1}^N 1_{E_n \in [E^{(j)}, E^{(j)} + \Delta E)} \quad (2.123)$$

wobei die Indikatorfunktion $1_X = 1$ wenn X wahr ist, und $1_X = 0$ sonst. Die Dichte ist also groß, wenn die Energiewerte relativ zu N äquidistanten Energiewerten knapp beisammen liegen. Es gilt

$$\sum_{j=1}^N 1_{E_n \in [E^{(j)}, E^{(j)} + \Delta E)} = 1_{E_n \in [E_A, E_B)} \quad (2.124)$$

⁹das motiviert auch den Ausdruck "Übergangsmatrixelement"

Da nach Voraussetzung alle Energiewerte E_n zwischen E_A und E_B liegen, folgt daraus

$$\sum_{j=1}^N \rho_N(E^{(j)}) \Delta E^{(j)} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N 1_{E_n \in [E_A, E_B]} = 1 \quad (2.125)$$

Die obige Annahme, dass die Energiewerte im Mittel als ein Kontinuum betrachtet werden können, entspricht dann der Aussage, dass es eine Funktion ρ auf dem kontinuierlichen Intervall $[E_A, E_B]$ gibt, sodass für jede glatte Funktion f auf $[E_A, E_B]$

$$\sum_{j=1}^N \rho_N(E^{(j)}) \Delta E^{(j)} f(E^{(j)}) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_{E_A}^{E_B} \rho(E) f(E) dE \quad (2.126)$$

gilt. Der Grenzwert ρ erfüllt dann ebenfalls die Normierungsbedingung für eine Dichte, $\int_{E_A}^{E_B} \rho(E) dE = 1$. Für sehr großes, aber endliches N ist die rechte Seite von (2.126) eine gute Näherung für die linke Seite, wenn sowohl ρ als auch f auf der Skala der Energiedifferenzen $\Delta E^{(j)} \sim \frac{1}{N}$ nur sehr langsam variieren.

Es gilt dann für die Rate beim Übergang in das (Quasi-)Kontinuum¹⁰

$$\tilde{\Gamma}_m = \frac{1}{N} \sum_{n: E_n \in [E_A, E_B]} \Gamma_{n,m} \quad (2.127)$$

Unter Verwendung von (2.124) bekommen wir

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_m &= \frac{1}{N} \sum_n 1_{E_n \in [E_A, E_B]} \Gamma_{n,m} \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{j=1}^N 1_{E_n \in [E^{(j)}, E^{(j)} + \Delta E]} \Gamma_{n,m} \\ &= \sum_{j=1}^N \rho_N(E^{(j)}) \Delta E^{(j)} \mathcal{M}_N(\Gamma, E^{(j)}) \end{aligned} \quad (2.128)$$

mit dem über die Energieschale $[E^{(j)}, E^{(j)} + \Delta E]$ gemittelten Matrixelement

$$\mathcal{M}_N(\Gamma, E^{(j)}) = \frac{1}{\rho_N(E^{(j)})} \sum_{n: E_n \in [E^{(j)}, E^{(j)} + \Delta E]} \Gamma_{n,m} \quad (2.129)$$

Die in $\Gamma_{n,m}$ auftretende Funktion $\delta_{\frac{t}{2\hbar}}$ ist auf der Skala der Energiedifferenzen glatt, wenn für alle n

$$\frac{t}{2\hbar} \Delta E_n \ll 1 \quad (2.130)$$

ist. Bei fixem t können wir also den Grenzwert zu Übergängen ins kontinuierliche Spektrum, $N \rightarrow \infty$, nehmen, und erhalten

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_m &= \int \rho(E) dE \mathcal{M}(\Gamma, E) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \int \rho(E) \mathcal{M}(|\langle \cdot | V | m \rangle|^2, E) \delta_{\frac{t}{2\hbar}}(E_n - E_m) dE \end{aligned} \quad (2.131)$$

¹⁰analog zum Übergang von Fourierreihen zu Fourierintegralen bei der Betrachtung des Impulsoperators auf einem endlichen Intervall muss für einen Übergang von N Zuständen ins Kontinuum das Quadrat des Normierungsfaktors $N^{-1/2}$ aus den Zuständen herausgezogen werden, damit der Limes durchgeführt werden kann. Das ergibt den Vorfaktor $\frac{1}{N}$

Im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ erhalten wir eine Deltafunktion im Integral, und somit

$$\tilde{\Gamma}_m = \rho(E_m) \mathcal{M}(|\langle \cdot | V | m \rangle|^2, E_m) \quad (2.132)$$

$\mathcal{M}(|\langle \cdot | V | m \rangle|^2, E)$ ist das über alle Zustände der Energie E gemittelte Matrixelement.

In Worten: Übergänge erfolgen nur in Zustände, deren Energie E gleich der Energie E_m des Ausgangszustands ist, und die Übergangsrate ist (bis auf den Vorfaktor $\frac{2\pi}{\hbar}$) das Produkt aus Zustandsdichte und dem Mittelwert des Absolutquadrats des Matrixelements bei fixer Energie E_m . Diese Mittelwertbildung ergibt i.a. nicht einfach das Matrixelement selbst, da viele Zustände $|n\rangle$ Energie zwischen E und $E + \Delta E$ haben können, das Übergangsmatrixelement $\langle n | V | m \rangle$ aber für allgemeines V vom Zustand $|n\rangle$, und nicht nur von der Energie E_n , abhängt.

2.3.14 Das Feynman'sche Pfadintegral

In seiner Dissertation fand Feynman eine Darstellung der Quantenmechanik, die sowohl praktisch als auch konzeptionell wichtig ist. Mit den Vorbereitungen, die wir haben, ist ihre Ableitung nicht sehr aufwendig: ausgehend vom Produktintegral

$$U(t, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{N-1} \left(\mathbb{1} + i \frac{t - t_0}{N} A(t_k) \right) \quad (2.133)$$

($t_k = t_0 + k\Delta t$ mit $\Delta t = \frac{t-t_0}{N}$) setzen wir nun

$$A(t) = -\frac{1}{\hbar}(H_0 + V(t)) \quad (2.134)$$

Es ist

$$\begin{aligned} \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t (H_0 + V(t)) &= \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t H_0 \right) \left(\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \Delta t V(t_k) \right) + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t V(t_k)} + O\left(\frac{1}{N^2}\right) \end{aligned} \quad (2.135)$$

und deshalb

$$U(t, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^{N-1} (F U_k) \quad (2.136)$$

mit

$$F = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t H_0}, \quad U_k = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t V(t_k)} \quad (2.137)$$

Wenn H_0 und $V(t)$ beschränkt sind, kann man dieses Resultat als eine Variante der Lie'schen Produktformel zeigen (s. Anhang). Mit der Vollständigkeitsrelation bekommt man für $|\psi^{(N)}(t)\rangle = U^{(N)}|\psi_0\rangle$

$$\langle \mathbf{x} | \psi^{(N)}(t) \rangle = \int d^d \mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x} | U^{(N)} | \mathbf{x}_0 \rangle \langle \mathbf{x}_0 | \psi_0 \rangle \quad (2.138)$$

Der Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$ hat also den Integralkern

$$\langle \mathbf{x} | U(t, t_0) | \mathbf{x}_0 \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \mathbf{x} | U^{(N)} | \mathbf{x}_0 \rangle \quad (2.139)$$

Mit der Notation $\mathbf{x}_N = \mathbf{x}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | U^{(N)} | \mathbf{x}_0 \rangle &= \langle \mathbf{x} | F U_{N-1} F U_{N-2} F \dots F U_1 F U_0 | \mathbf{x}_0 \rangle \\ &= \langle \mathbf{x} | F U_{N-1} \mathbb{1} F U_{N-2} \mathbb{1} F \dots F U_1 \mathbb{1} F U_0 | \mathbf{x}_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.140)$$

Wir nehmen nun an, dass $H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m}$ und $V(t) = V(t, \mathbf{X})$, mit dem Impulsoperator \mathbf{P} und dem Ortsoperator \mathbf{X} . Für jede Einsetzung der Eins benutzen wir nun die Vollständigkeitsrelation, in der Form

$$U_k \mathbb{1} F = \int d^d \mathbf{x}_k U_k | \mathbf{x}_k \rangle \langle \mathbf{x}_k | F \quad (2.141)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}_N | U^{(N)} | \mathbf{x}_0 \rangle &= \int \prod_{j=1}^{N-1} d^d \mathbf{x}_j \langle \mathbf{x}_N | F U_{N-1} | \mathbf{x}_{N-1} \rangle \langle \mathbf{x}_{N-1} | F U_{N-2} | \mathbf{x}_{N-2} \rangle \dots \\ &\quad \dots \langle \mathbf{x}_2 | F U_1 | \mathbf{x}_1 \rangle \langle \mathbf{x}_1 | F U_0 | \mathbf{x}_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.142)$$

Die Matrixelemente können nun mit Hilfe der Formel (1.217) für den Integralkern u_0 des freien Zeitentwicklungsoperators berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}_{k+1} | F U_k | \mathbf{x}_k \rangle &= \langle \mathbf{x}_{k+1} | F | \mathbf{x}_k \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta t V(t_k, \mathbf{x}_k)} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{d}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \Delta t \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k}{t_{k+1} - t_k} \right)^2 - V(t_k, \mathbf{x}_k) \right]} \end{aligned} \quad (2.143)$$

Hier haben wir $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ eingesetzt. Insgesamt ergibt sich

$$\langle \mathbf{x}_N | U^{(N)} | \mathbf{x}_0 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{\frac{Nd}{2}} \int \prod_{j=0}^{N-1} d^d \mathbf{x}_j e^{\frac{i}{\hbar} S_N} \quad (2.144)$$

mit

$$S_N = \sum_{k=0}^{N-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k}{t_{k+1} - t_k} \right)^2 - V(t_k, \mathbf{x}_k) \right] \Delta t \quad (2.145)$$

Das positive Vorzeichen des ersten Terms wurde nach dem Ende des Beweises von (1.217) diskutiert; es entsteht beim Wechsel von der Fourierdarstellung zur Ortsdarstellung. Die Funktion S_N in (2.145) ist die *klassische Wirkung*, die zu einem polygonalen Weg zwischen \mathbf{x}_0 und \mathbf{x}_N gehört, d.h. zu einem Weg, bei dem in jedem kleinen Zeitintervall Δt eine freie Zeitentwicklung stattfindet. Der Integralkern von $U^{(N)}(t, t_0)$ ist also das Integral aller Amplituden $e^{\frac{i}{\hbar} S_N}$ über alle möglichen solchen Wege. Im Grenzwert $N \rightarrow \infty$ erhält man formal das *Feynman'sche Pfadintegral*

$$\langle \mathbf{x} | U | \mathbf{x}_0 \rangle = \int \mathcal{D}\mathbf{w} e^{\frac{i}{\hbar} S_{\text{klass}}(\mathbf{w}, \dot{\mathbf{w}}, t)} \quad (2.146)$$

wobei $\mathcal{D}\mathbf{w}$ ein Integral über stetige Wege \mathbf{w} von \mathbf{x}_0 nach \mathbf{x} symbolisiert.

Da der Exponentialfaktor bei Variation des Wegs \mathbf{w} oszilliert, kann man für kleines \hbar erwarten, dass das Prinzip der stationären Phase gilt, d.h. zum klassischen Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ tragen nur die Wege \mathbf{w} bei, für die die Variation

$$\delta S_{\text{klass}}(\mathbf{w}, \dot{\mathbf{w}}, t) = 0 \quad (2.147)$$

ist. Das ist genau das Wirkungsprinzip der Lagrange'schen Mechanik! Man erhält so eine ganz neue intuitive Vorstellung der Quantenmechanik: in der klassischen Theorie wird der Weg stationärer Wirkung ausgewählt, in der Quantenmechanik hat man eine Summe über alle möglichen (stetigen) Wege, deren Beiträge interferieren.

Es sei angemerkt, dass (2.146) keine mathematische Formel ist, weil man zeigen kann, dass das "Integrationsmaß" $\mathcal{D}\mathbf{w}$ nicht existiert. Eine mathematische Rechtfertigung des Pfadintegrals ist über die Einführung imaginärer Zeit möglich, d.h. man betrachtet $e^{-\beta H}$ statt $e^{-\frac{i}{\hbar}H}$; dann erhält man das sogenannte *Wiener-Integral*. Die dazu beitragenden Wege sind Brown'schen Bewegungen, die nicht differenzierbar sind.

2.4 Das Variationsprinzip

2.4.1 Das Variationsprinzip

H sei selbstadjungiert und nach unten beschränkt, und habe einen Grundzustand, d.h. es gibt einen normierten Vektor $|\psi_0\rangle \in \mathcal{D}_H$ mit $H|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$, und $E_0 = \inf \text{spec } H$.

Dann gilt für jeden Vektor $|\phi\rangle \in \mathcal{D}_H$: $\langle \phi | H | \phi \rangle \geq E_0 \langle \phi | \phi \rangle$, also

$$\frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0. \quad (2.148)$$

Wenn P_0 der Projektionsoperator auf den Eigenraum zur Grundzustandsenergie E_0 ist, dann gilt Gleichheit in (2.148) genau dann, wenn $P_0|\phi\rangle = |\phi\rangle$, d.h. ϕ ist ein Grundzustand.

Insbesondere gilt: wenn H einen eindeutigen Grundzustand $|\psi_0\rangle$ hat, dann kann man ψ_0 durch Minimieren des Ausdrucks auf der linken Seite von (2.148) über $|\phi\rangle \in \mathcal{D} \setminus \{0\}$ finden.

Dieses Prinzip ist sowohl theoretisch als auch praktisch sehr nützlich, sowohl beim Beweis der Existenz von Lösungen der stationären Schrödingergleichung, als auch beim Angeben von Näherungen durch einen Ansatz mit Variationsparametern und Bestimmen des Minimalwerts der Parameter.

Für den Hamiltonoperator $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{X})$ auf dem \mathbb{R}^d erhält man mit einer partiellen Integration

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^d} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \phi|^2 + V(\mathbf{x}) |\phi(\mathbf{x})|^2 \right) d^d \mathbf{x} \quad (2.149)$$

Zum Beweis betrachten wir der Einfachheit halber zunächst den Fall, dass H eine ONB aus Eigenvektoren hat. Die Energieeigenwerte seien $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$. Dann hat die Spektraldarstellung von H die Form

$$\mathbb{1} = \sum_{n \geq 0} P_n, \quad H = \sum_{n \geq 0} E_n P_n \quad (2.150)$$

wobei P_n der orthogonale Projektor auf den zu E_n gehörigen Eigenraum von H ist.¹¹ Es ist $P_n = P_n^2 = P_n^\dagger$, also

$$\langle \phi | P_n | \phi \rangle = \langle \phi | P_n^2 | \phi \rangle = \|P_n | \phi \rangle\|^2 \geq 0 \quad (2.151)$$

für alle n , somit

$$\begin{aligned} \langle \phi | H | \phi \rangle &= \sum_{n \geq 0} E_n \langle \phi | P_n | \phi \rangle \\ &= E_0 \langle \phi | P_0 | \phi \rangle + \sum_{n \geq 1} E_n \langle \phi | P_n | \phi \rangle \end{aligned} \quad (2.152)$$

Da $E_n > E_0$ für alle $n \geq 1$, gilt

$$\langle \phi | H | \phi \rangle \geq E_0 \sum_{n \geq 0} \langle \phi | P_n | \phi \rangle = E_0 \langle \phi | \phi \rangle, \quad (2.153)$$

und Gleichheit folgt genau dann, wenn $P_n | \phi \rangle = 0$ ist für alle $n \geq 1$, also $P_0 | \phi \rangle = | \phi \rangle$, d.h. $| \phi \rangle$ eine Linearkombination der Eigenvektoren zum Eigenwert E_0 ist.

Im allgemeinen Fall kommt in der Spektraldarstellung von H auch ein Integral vor; das Argument funktioniert aber genau analog.

Sei $| \phi \rangle$ normiert: $\langle \phi | \phi \rangle = 1$. Um die Größenordnung des Fehlers zu sehen, zerlegen wir $| \phi \rangle$ orthogonal in seinen ‘‘Grundzustandsanteil’’ $P | \phi_0 \rangle$ und einen Rest $| \chi \rangle$,

$$| \phi \rangle = P_0 | \phi \rangle + \epsilon | \chi \rangle. \quad (2.154)$$

mit $P_0 | \chi \rangle = 0$. Mit der Bedingung $\langle \chi | \chi \rangle = 1$ ist dann die Norm des Fehlers gleich ϵ , und

$$1 = \langle \phi | \phi \rangle = \langle \phi | P_0 | \phi \rangle + \epsilon^2. \quad (2.155)$$

Wegen

$$\langle P_0 \phi | H | P_0 \phi \rangle = E_0 \langle \phi | P_0 | \phi \rangle = E_0 (1 - \epsilon^2) \quad (2.156)$$

folgt

$$E_0 \leq \langle H \rangle_\phi = E_0 + \epsilon^2 (\langle \chi | H | \chi \rangle - E_0), \quad (2.157)$$

Ein Fehler $O(\epsilon)$ in $| \psi \rangle$ führt also zu einem Fehler $O(\epsilon^2)$ in E_0 , d.h. der Fehler im Eigenzustand skaliert für $\epsilon \rightarrow 0$ langsamer gegen Null als der Fehler in der Grundzustandsenergie.

¹¹alle Eigenwerte, auch E_0 , können hier mehrfach sein; in diesem Fall ist die Dimension des entsprechenden Eigenraums $P_n \mathcal{H}$ größer als 1

Wenn P_0 bekannt ist (also alle Grundzustandseigenzustände bekannt sind) kann man das Variationsprinzip auf dem zu $P_0\mathcal{H}$ orthogonalen Unterraum verwenden, um eine untere Schranke für E_1 zu bekommen:

$$P_0|\phi\rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad E_1 \leq \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}. \quad (2.158)$$

Dies folgt direkt durch Adaption des obigen Beweises auf den Fall, in dem der E_0 -Term verschwindet.

2.4.2 Die Ungleichung von Temple

Das Variationsprinzip liefert nur eine obere Schranke für die Energie. Wenn $|\phi\rangle$ normiert ist und als Näherung für den Grundzustand so gut ist, dass $\langle H \rangle_\phi < E_1$ gilt, folgt die *Temple'sche Ungleichung*

$$E_0 \geq \langle H \rangle_\phi - \frac{\Delta_{|\phi\rangle}(H)^2}{E_1 - \langle H \rangle_\phi}. \quad (2.159)$$

wobei $\Delta_{|\phi\rangle}(H)$ die in (1.262) eingeführte Unschärfe von H im Zustand $|\phi\rangle$ ist. Sie liefert unter dieser weiteren Voraussetzung eine untere Schranke, mit deren Hilfe man die Güte der Näherung quantifizieren kann.

Beweis der Temple'schen Ungleichung. Wenn E_0 die Grundzustandsenergie und E_1 die Energie des ersten angeregten Zustands ist (oder allgemeiner $E_1 = \inf \text{spec} H \setminus \{E_0\}$), dann gibt es kein Spektrum von H zwischen E_0 und E_1 , also ist

$$(H - E_0)(H - E_1) \geq 0, \quad (2.160)$$

d.h. für alle $|\phi\rangle$

$$\langle\phi|(H - E_0)(H - E_1)|\phi\rangle \geq 0. \quad (2.161)$$

Um dies zu sehen, verwenden wir wieder die orthogonale Zerlegung $|\phi\rangle = \alpha|\psi_0\rangle + |\chi\rangle$ mit $\langle\psi_0|\chi\rangle = 0$, und erhalten

$$\langle\phi|(H - E_0)(H - E_1)|\phi\rangle \quad (2.162)$$

$$= \langle\chi|(H - E_0)(H - E_1)|\chi\rangle + |\alpha|^2 \langle\psi_0|(H - E_0)(H - E_1)|\psi_0\rangle \quad (2.163)$$

$$+ \bar{\alpha} \langle\psi_0|(H - E_0)(H - E_1)|\chi\rangle + \alpha \langle\chi|(H - E_0)(H - E_1)|\psi_0\rangle \quad (2.164)$$

$$= \langle\chi|(H - E_0)(H - E_1)|\chi\rangle \geq 0, \quad (2.165)$$

wobei wir benutzt haben, dass alle außer dem ersten Term im zweiten Teil der Gleichung verschwinden und dass $|\chi\rangle$ eine Linearkombination von Eigenvektoren zu E_n mit $n \geq 1$ ist.

$$\langle(H - E_0)(H - E_1)\rangle_{|\phi\rangle} \geq 0 \quad (2.166)$$

Ausgeführt ergibt (2.161), unter Verwendung von $\langle H^2 \rangle_\phi = \Delta_{|\phi\rangle}(H)^2 + \langle H \rangle_\phi^2$

$$\Delta_{|\phi\rangle}(H)^2 - \langle H \rangle_{|\phi\rangle} (E_1 - \langle H \rangle_{|\phi\rangle}) \geq E_0 (\langle H \rangle_{|\phi\rangle} - E_1). \quad (2.167)$$

Da $\langle H \rangle_\phi < E_1$ vorausgesetzt wird, wechselt die Ungleichung beim Teilen durch $\langle H \rangle_\phi - E_1 < 0$ die Richtung, und es folgt (2.159).

2.5 Störungstheorie

Quantenmechanische Probleme sind nur in Ausnahmefällen exakt lösbar. Eine wichtige Methode, Näherungen für Eigenwerte und Eigenfunktionen zu bekommen, wird in diesem Abschnitt behandelt. Sei

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad \lambda \in \mathbb{R}, \quad (2.168)$$

mit selbstadjungierten Operatoren H_0 und H_1 , sodass $H = H^\dagger$, und $|\lambda|$ klein. Die Eigenwerte $E_j^{(0)}$ und Eigenvektoren $|\psi_j^{(0)}\rangle$, $j = 0, 1, 2, \dots$ des ungestörten Problems

$$H_0|\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.169)$$

werden als bekannt angenommen, und die Eigenvektoren als normiert. Da H_0 selbstadjungiert ist gilt $\langle\psi_j^{(0)}|\psi_{j'}^{(0)}\rangle = \delta_{jj'}$.

2.5.1 Störung eines einfachen Eigenwerts

In diesem Abschnitt nehmen wir an, dass $E_i^{(0)}$ ein einfacher Eigenwert ist: für alle $i \neq j$ gilt $E_j^{(0)} \neq E_i^{(0)}$. Wir wollen Eigenwert und Eigenvektor berechnen, wenn $\lambda \neq 0$ ist. Es sei also

$$H|\psi_i(\lambda)\rangle = E_i(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle. \quad (2.170)$$

Wenn H_1 "brav" ist und $|\lambda|$ klein ist, erwarten wir eine kleine Änderung und machen einen Reihenansatz in λ

$$E_i(\lambda) = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (2.171)$$

$$|\psi_i(\lambda)\rangle = |\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_i^{(2)}\rangle + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi_i^{(n)}\rangle. \quad (2.172)$$

Wir wählen zunächst die Normierung

$$\langle\psi_i^{(0)}|\psi_i(\lambda)\rangle = 1, \quad (2.173)$$

und rechnen "Ordnung für Ordnung in λ ", d.h. wir vergleichen Koeffizienten in einer formalen Entwicklung in λ . Das ergibt ein rekursives Schema zum Berechnen der Koeffizienten. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn die Entwicklung konvergent ist, d.h. E_i und $|\psi_i\rangle$ analytisch in λ_0 sind.

Zunächst folgt aus der gewählten Normierung eine Orthogonalitätsbedingung:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \langle\psi_i^{(0)}|\psi_i^{(n)}\rangle = 1 \Rightarrow \langle\psi_i^{(0)}|\psi_i^{(n)}\rangle = 0 \forall n \geq 1. \quad (2.174)$$

Nun setzen wir die Entwicklungen auf beiden Seiten der Eigenwertgleichung ein,

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n |\psi_i^{(n)}\rangle &= (H_0 + \lambda H_1) \left(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \left(H_0 |\psi_i^{(n)}\rangle + H_1 |\psi_i^{(n-1)}\rangle \right) \end{aligned} \quad (2.175)$$

$$\begin{aligned}
E_i(\lambda)|\psi_i(\lambda)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \sum_{k=0}^n E_i^{(k)}|\psi_i^{n-k}\rangle \\
&= \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \\
&\quad \left(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right)
\end{aligned} \tag{2.176}$$

Der Vergleich der Koeffizienten von λ^n ergibt

$$H_0|\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.177}$$

$$H_1|\psi_i^{(0)}\rangle + H_0|\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.178}$$

$$H_0|\psi_i^{(2)}\rangle + H_1|\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(0)}|\psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.179}$$

$$H_0|\psi_i^{(n)}\rangle + H_1|\psi_i^{(n-1)}\rangle = \sum_{k=0}^n E_i^{(k)}|\psi_i^{(n-k)}\rangle \quad (n \geq 2) \tag{2.180}$$

was gleichwertig ist mit

$$\left(H_0 E_i^{(0)} \right) |\psi_i^{(n)}\rangle = \left(E_i^{(1)} - H_1 \right) |\psi_i^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=2}^n |\psi_i^{(n-k)}\rangle. \tag{2.181}$$

Wir berechnen jetzt $E_i^{(1)}$, dann $|\psi_i^{(1)}\rangle$, dann $E_i^{(2)}$, dann $|\psi_i^{(2)}\rangle$ und so weiter. Dabei geht man wie folgt vor: multipliziere (2.177) mit $\langle\psi_i^{(0)}|$ und benutze (2.174) um

$$\langle\psi_i^{(0)}|H_1|\psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(1)} \underbrace{\langle\psi_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle}_1. \tag{2.182}$$

zu finden. Deshalb ist

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} |\psi_j^{(0)}\rangle \langle\psi_j^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle, \tag{2.183}$$

wo wir erneut (2.174) für den Index der Summe benutzt haben. Aus (2.177) folgt, dass

$$\langle\psi_j^{(0)}|(H_0 E_i^{(0)})|\psi_i^{(1)}\rangle = \langle\psi_j^{(0)}|E_i^{(1)} - H_1|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.184}$$

$$(E_j^{(0)} - E_i^{(0)})\langle\psi_j^{(0)}|\psi_i^{(1)}\rangle = -\langle\psi_j^{(0)}|H_1|\psi_i^{(0)}\rangle \quad (j \neq i). \tag{2.185}$$

Damit ist

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle\psi_j^{(0)}|H_1|\psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}. \tag{2.186}$$

Wende nun $\langle\psi_i^{(0)}|$ auf (2.178) an und verwende (2.174) um

$$\langle\psi_i^{(0)}|H_1|\psi_i^{(1)}\rangle = E_i^{(2)}\langle\psi_i^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle \tag{2.187}$$

zu erhalten. Wir fassen die Ergebnisse kurz zusammen:

$$\begin{aligned}
 E_i^{(1)} &= \langle \psi_i^{(0)} | H_1 | \psi_i^{(0)} \rangle \\
 |\psi_i^{(1)}\rangle &= \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} H_1 |\psi_i^{(0)}\rangle \\
 E_i^{(2)} &= \langle \psi_i^{(0)} | H_1 | \psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_i^{(0)} | H_1 | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}.
 \end{aligned} \tag{2.188}$$

Für $i = 0$, was dem Grundzustand entspricht, ist $E_i^{(0)} < E_j^{(0)} \forall j \neq i$, und somit $E_i^{(2)} \leq 0$.

Um die Normierung zu bestimmen gehen wir wie folgt vor:

$$\langle \psi_i(\lambda) | \psi_i(\lambda) \rangle Z_i(\lambda) = 1 \tag{2.189}$$

und

$$|\bar{\psi}_i(\lambda)\rangle = Z_i^{-\frac{1}{2}}(\lambda) |\psi_i(\lambda)\rangle \tag{2.190}$$

hat Norm 1. Deswegen ist

$$\begin{aligned}
 \left(\langle \psi_i^{(0)} | + \lambda \langle \psi_i^{(1)} | + \lambda^2 \langle \psi_i^{(2)} | + \dots \right) \left(|\psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) \\
 \left(1 + \lambda Z_i^{(1)} + \lambda^2 Z_i^{(2)} + \dots \right) = 1.
 \end{aligned} \tag{2.191}$$

In den ersten beiden Ordnungen in λ finden wir

$$O(\lambda) : \langle \psi_i^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle Z_i^1 = 0 \Rightarrow Z_i^1 = 0 \tag{2.192}$$

$$O(\lambda^2) : \underbrace{\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(2)} \rangle}_0 + \langle \psi_i^{(1)} | \psi_i^{(1)} \rangle + \underbrace{\langle \psi_i^{(2)} | \psi_i^{(0)} \rangle}_0 + \underbrace{\langle \psi_i^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle}_1 Z_i^2 = 0, \tag{2.193}$$

was

$$Z_i^{(2)} = -\langle \psi_i^{(1)} | \psi_i^{(1)} \rangle \tag{2.194}$$

bedeutet, sowie

$$Z_i(\lambda) = 1 - \lambda^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | H_1 | \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})^2} + O(\lambda^3). \tag{2.195}$$

$Z_i(\lambda)$ hat damit die beiden Eigenschaften

- $Z_i(\lambda) = |\langle \psi_i^{(0)} | \bar{\psi}_i(\lambda) \rangle|^2 =$, was die Wahrscheinlichkeit den ungestörten Zustand im gestörten zu finden angibt
- In 2. Ordnung in λ gilt

$$Z_i(\lambda) = \frac{\partial E_i(\lambda)}{\partial E_i^{(0)}} \tag{2.196}$$

2.5.2 Van der Waals Kräfte

Betrachte zwei H -Atome im Abstand $R \gg a_0 = \text{Bohrradius} = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{\hbar c}{mc^2 \alpha}$, wobei $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ die Feinstrukturkonstante ist.

(Bild)

Der Hamiltonoperator ist $H = H_0 + H_1$ mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_2|} \quad (2.197)$$

und

$$H_1 = \frac{e^2}{|\mathbf{X}|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X} + \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{X} + \mathbf{x}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{X} - \mathbf{x}_1|}, \quad (2.198)$$

wobei wir $|\mathbf{X}| = R$ benutzt haben. Das ungestörte System entspricht zwei H -Atomen in ihrem jeweiligen Grundzustand¹²

$$E_0^{(0)} = -mc^2 \alpha^2 \quad (2.199)$$

$$\langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \psi_0^{(0)} \rangle = \psi_0^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = (\pi a_0^3)^{-1} e^{-\frac{|\mathbf{x}_1| + |\mathbf{x}_2|}{a_0}} \quad (2.200)$$

Aufgrund des exponentiellen Abfalls von $\psi_0^{(0)}$ trägt nur das Regime $|\mathbf{x}_1| \lesssim a_0$, $|\mathbf{x}_2| \lesssim a_0$ bei. Deshalb entwickeln wir H_1 in Ordnungen von $\frac{r_i}{R}$ mit $r_i = |\mathbf{x}_i|$, und erhalten die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$H_1 = e^2 \left[\frac{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2}{|\mathbf{X}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{x}_1 \mathbf{X})(\mathbf{x}_2 \mathbf{X})}{|\mathbf{X}|^5} \right] = \frac{e^2}{|\mathbf{X}|^3} \underbrace{\left[\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 - 3(\mathbf{x}_1 \hat{\mathbf{X}})(\mathbf{x}_2 \hat{\mathbf{X}}) \right]}_S. \quad (2.201)$$

In erster Ordnung ergibt sich keine Änderung der Energie:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | H_1 | \psi_0^{(0)} \rangle = 0, \quad (2.202)$$

da sich der Effekt der Wechselwirkung im Integral zu Null mittelt. In zweiter Ordnung ist

$$E_0 = -mc^2 \alpha^2 \left[1 + \left(\frac{a_0}{R} \right)^6 \xi \right], \quad (2.203)$$

wobei ξ eine dimensionslose Größe ist, die gegeben ist durch

$$\xi = \frac{\hbar^2}{ma_0^6} \sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^{(0)} | S | \psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_0^{(0)}}, \quad (2.204)$$

wobei wir $S = \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 - 3(\mathbf{x}_1 \hat{\mathbf{X}})(\mathbf{x}_2 \hat{\mathbf{X}})$ benutzt haben. Neben der Summe sollte noch eine Integration über das kontinuierliche Spektrum von H_0 beitragen; da wir nur den Grundzustand betrachten, verwenden wir die Näherung, in der

¹²Hier ist der Spin des Elektrons nicht in der Beschreibung enthalten. Der Spinanteil der Wellenfunktion ist antisymmetrisch unter Vertauschung der beiden Elektronen

dieser Anteil weggelassen wird. Für $\xi > 0$ haben wir also eine anziehende Wechselwirkung $\sim \frac{1}{|\mathbf{x}|^6}$, die *Van der Waals-Wechselwirkung*.

Um eine Abschätzung für ξ zu erhalten, berechnen wir den Term in der Summe, in dem beide Atome in den Zustand mit $n = 2$ angeregt sind. Es ist

$$E_j^{(0)} = -\frac{mc^2\alpha^2}{4}. \quad (2.205)$$

Die Zustände mit $n_1 = 1$ und $n_2 \geq 2$ tragen aufgrund der Parität nicht bei. Deshalb ist

$$E_j^{(0)} - E_0^{(0)} \geq \frac{3}{4}mc^2\alpha^2. \quad (2.206)$$

Das ergibt

$$\xi \leq \frac{4}{3a_0^4} \sum_{j \neq 0} \left| \langle \psi_0^{(0)} | S | \psi_j^{(0)} \rangle \right|^2 \underset{=}{\text{comp. rel.}} \frac{4}{3a_0^4} \langle \psi_0^{(0)} | S^2 | \psi_0^{(0)} \rangle \quad (2.207)$$

unter Ausnutzung der Tatsache, dass der Term $\langle \psi_0^{(0)} | S | \psi_0^{(0)} \rangle$ im Fall $j = 0$ Null ergibt. Da

$$\int d^3x f(|x|) x_i x_j = \frac{\delta_{ij}}{3} \int d^3x f(|x|) |x|^2, \quad (2.208)$$

folgt

$$\xi \leq \frac{8}{9a_0^4} \langle \psi_0^{(0)} | r_1^2 r_2^2 | \psi_0^{(0)} \rangle \underset{=}{H\text{-atom}8}. \quad (2.209)$$

Der exakte Wert ist $\xi = 6.499027$.

2.5.3 Dicht beisammenliegende Eigenwerte

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\left| \langle \psi_j^{(0)} | H_1 | \psi_i^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.210)$$

(Bild)

Wenn die Übergangsmatrixelemente größer sind als die Energienenner, dann ist $E_i^{(2)}$ groß. Das Ergebnis der bisher diskutierten Störungstheorie ist damit schlecht.

(Bild)

Die einfachste solche Situation ist $H = H_0 + V$ mit

$$0 = \Delta E = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} \ll \left| \underbrace{\langle \psi_1^{(0)} | V | \psi_2^{(0)} \rangle}_{=: V_{12}} \right|. \quad (2.211)$$

Wir versuchen den Effekt von V auf $E_i^{(0)}$ und $|\psi_i^{(0)}\rangle$ für $i = 1, 2$ exakt zu berechnen. Danach wenden wir uns dem Rest zu.

$$H = \tilde{H}_0 + \tilde{V} \quad (2.212)$$

$$P = |\psi_1^{(0)}\rangle\langle\psi_1^{(0)}| + |\psi_2^{(0)}\rangle\langle\psi_2^{(0)}| \quad (2.213)$$

$$P^2 = P, Q = \mathbb{1} - P, Q^2 = Q, P + Q = \mathbb{1}, PQ = QP = 0 \quad (2.214)$$

$$H = (P + Q)H(P + Q) = \underbrace{PHP}_{H_0} + (PHQ + QHP + QHQ) \quad (2.215)$$

$$= \tilde{H}_0 + \tilde{V} \quad (2.216)$$

$$P = \sum_{i=1}^2 |\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_i^{(0)}| \quad (2.217)$$

$$PHP = \sum_{i,j=1}^2 |\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_i^{(0)}|H|\psi_j^{(0)}\rangle\langle\psi_j^{(0)}| \quad (2.218)$$

P projiziert auf einen zwei-dimensionalen Unterraum. Das Eigenwertproblem für PHP ist das der Matrix

$$A = \begin{pmatrix} \langle\psi_1^{(0)}|H|\psi_1^{(0)}\rangle & \langle\psi_1^{(0)}|H|\psi_2^{(0)}\rangle \\ \langle\psi_2^{(0)}|H|\psi_1^{(0)}\rangle & \langle\psi_2^{(0)}|H|\psi_2^{(0)}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.219)$$

$$A \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad (2.220)$$

deshalb ist

$$|\tilde{\psi}\rangle = a_1|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2|\psi_2^{(0)}\rangle \quad (2.221)$$

Eigenvektor von \tilde{H}_0 zum Eigenwert E . $H = H_0 + V$, $V = V^\dagger$

$$A = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} + \langle\psi_1^{(0)}|V|\psi_1^{(0)}\rangle & \langle\psi_1^{(0)}|V|\psi_2^{(0)}\rangle \\ \langle\psi_2^{(0)}|V|\psi_1^{(0)}\rangle & E_2^{(0)} + \langle\psi_2^{(0)}|V|\psi_2^{(0)}\rangle \end{pmatrix} \quad (2.222)$$

$$= \begin{pmatrix} E_1 & V_{12} \\ \bar{V}_{12} & E_2 \end{pmatrix}, \quad (2.223)$$

wobei $E_i = E_i^{(0)} + \langle\psi_i^{(0)}|V|\psi_i^{(0)}\rangle$ und $V_{12} := \langle\psi_1^{(0)}|V|\psi_2^{(0)}\rangle \neq 0$, da $|V_{12}| \gg \Delta E$. Aus $\det(A - E\mathbb{1}) = 0$ folgt

$$(E_1 - E)(E_2 - E) - |V_{12}|^2 = 0, \quad (2.224)$$

mit Lösung

$$E_\pm = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2)^2 + |V_{12}|^2} \quad (2.225)$$

und

$$a_\pm = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{E_\pm - E_1}{V_{12}} \end{pmatrix}, \quad (2.226)$$

sodass $\langle a_+ | a_- \rangle = 0$. Die Schrödingergleichung ist dann

$$\tilde{H}_0 |\tilde{\psi}_\pm\rangle = E_\pm |\tilde{\psi}_\pm\rangle \quad (2.227)$$

und hat die Lösungen

$$|\tilde{\psi}_\pm\rangle = \mathcal{N}_\pm \left(|\psi_1^{(0)}\rangle + \frac{E_\pm - E_1}{V_{12}} |\psi_2^{(0)}\rangle \right). \quad (2.228)$$

Bemerkungen

- Abstoßung der Eigenwerte (Level repulsion). Der Einfachheit halber nehmen an, dass $\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle = 0$ und deswegen $E_i = E_i^{(0)}$.
(Bild)

Das entspricht einer symmetrischen Aufspaltung der Energieeigenwerte¹³

$$2\sqrt{\frac{(E_1 - E_2)^2}{4} + |V_{12}|^2} \geq 2|V_{12}|$$

- Für $E_1 \neq E_2$ ist E_{\pm} analytisch in $|V_{12}|^2$. Für $E_1 \rightarrow E_2$: $E_{\pm} = E_1 \pm |V_{12}|$. Die Eigenwerte sind immer noch stetig aber nicht mehr differenzierbar. Das gleiche gilt für die Eigenzustände.
- Der Fall $E_1^{(0)} = E_2^{(0)}$, also $\Delta E^{(0)} = 0$, und $E_i = E_i^{(0)}$ erfordert jetzt keine spezielle Behandlung mehr, da kein Problem kleiner Nenner mehr auftritt. Im Limes $\Delta E \rightarrow 0$ wird $|\tilde{\psi}_{\pm}\rangle = \mathcal{N}_{\pm} \left(|\psi_1^{(0)}\rangle + \frac{|V_{12}|}{V_{12}} |\psi_2^{(0)}\rangle \right)$ eine unitär transformierte Basis. Entscheidend für das Vermeiden von Nullstellen im Nenner ist, dass

$$\langle \tilde{\psi}_{\pm} | V | \tilde{\psi}_{\pm} \rangle = 0. \quad (2.229)$$

- Die Voraussetzung $\langle \psi_i^{(0)} | V | \psi_i^{(0)} \rangle = 0$, $i = 1, 2$ lässt sich durch Übergang von H_0 nach

$$H'_0 = H_0 - P_1 V P_1 - P_2 V P_2, \quad P_i = |\psi_i^{(0)}\rangle \langle \psi_i^{(0)}| \quad (2.230)$$

erreichen.

- Wenn $|V_{12}| \ll \frac{E_1 - E_2}{2}$, kann man die Wurzel entwickeln und bekommt

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{E_2 - E_1}{2} \sqrt{1 + \frac{2|V_{12}|^2}{(E_2 - E_1)^2}} \\ &= \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \frac{1}{2} \frac{|V_{12}|^2}{E_2 - E_1} + \dots \end{aligned} \quad (2.231)$$

also das Resultat der Störungstheorie zweiter Ordnung

- Störungstheorie in \tilde{V} : Nach Konstruktion ist $\tilde{V} = PHQ + QHP + QHQ$, also insbesondere $P\tilde{V}P = 0$. Deshalb $\langle \psi_i^{(0)} | \tilde{V} | \psi_j^{(0)} \rangle = 0$ für $i, j = 1, 2$ und $\langle \tilde{\psi}_v | \tilde{V} | \tilde{\psi}_w \rangle = 0$ für $v, w = \pm$. Es folgt, dass in Störungstheorie nur Matrixelemente \tilde{V} auftreten, die durch

$$\langle \tilde{\psi}_v | \tilde{V} | \tilde{\psi}_w^{(0)} \rangle, \quad k \neq 1, 2 \quad (2.232)$$

gegeben sind, und Energienenner $E_k^{(0)} - E_{\pm}$ auftreten. Da $|E_k^{(0)} - E_i^{(0)}|$ als groß angenommen wird für $i = 1, 2$ verglichen mit $|V_{12}|$, ist Störungstheorie in \tilde{V} besser.

- Die Methode, Projektoren für die Beschreibung der Störungstheorie zu verwenden, ist die gängigste, um Störungstheorie von mehrfachen (entarteten) Eigenwerten direkt zu machen ("Methode von Kato") Zerlegungen in P und $1 - P$ sind generell nützlich (e.g. Schur-Feshbach-Methode).

¹³da $V = V^\dagger$, gilt $V_{21} = \overline{V_{12}}$

Kapitel 3

Symmetrien in der Quantenmechanik

3.1 Drehgruppe und Drehimpuls

Wir betrachten den dreidimensionalen Raum und somit den Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Die orthogonale Gruppe

$$O(3) = \{M \in M_3(\mathbb{R}) : MM^T = M^T M = \mathbb{1} \text{ mit } |\det M| = 1\}. \quad (3.1)$$

ist eine Gruppe, die auf \mathbb{R}^3 wirkt. Zu $R \in O(3)$ definiere $U(R)$ durch

$$(U(R)\Psi)(\mathbf{x}) = \Psi(R^{-1}\mathbf{x}) \quad (3.2)$$

(in Dirac-Notation: $\langle \mathbf{x}|U(R)|\Psi\rangle = \langle R^{-1}\mathbf{x}|\Psi\rangle$). Es gilt

a) $U : O(3) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$, $R \mapsto U(R)$ ist eine Darstellung der $O(3)$:

$$U(R_1 R_2) = U(R_1)U(R_2), \quad (3.3)$$

$$(U(R_1 R_2)\Psi)(\mathbf{x}) = (U(R_1)U(R_2)\Psi)(\mathbf{x}). \quad (3.4)$$

b) $U(R)^\dagger = U(R^{-1})$.

[$\langle \Phi|U(R)\Psi\rangle = \int \overline{\Phi(\mathbf{x})}\Psi(R^{-1}\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}$, wir schreiben $\xi = R^{-1}\mathbf{x}$, da $|\det R| = 1$, also ist $\langle \Phi|U(R)\Psi\rangle = \int \overline{\Phi(R\xi)}\Psi(\xi) d^3\xi = \langle U(R^{-1})\Phi|\Psi\rangle$.]

c) $U(R)$ ist unitär: $U(R)^\dagger U(R) = U(R)U(R)^\dagger = U(\mathbb{1}) = \mathbb{1}$.

d) Die Abbildung $R \mapsto U(R)$ ist stark stetig: wenn $R \rightarrow \mathbb{1}$ in $O(3)$, dann gilt $\forall |\Psi\rangle \in \mathcal{H}$: $U(R)|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle$. (d.h. $\|(U(R) - \mathbb{1})|\Psi\rangle\| \rightarrow 0$.)

Fazit: $R \mapsto U(R)$ ist eine stark stetige unitäre Darstellung der $O(3)$ auf \mathcal{H} .

Wir betrachten nun eine Drehung um eine durch \mathbf{e} , $|\mathbf{e}| = 1$ gegebene Achse mit Drehwinkel α . Wir schreiben

$$\mathbf{x} = \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}) + \mathbf{u}, \quad (3.5)$$

wobei $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e})$ ist. Die Drehung ist

$$\begin{aligned} R(\mathbf{e}, \alpha)\mathbf{x} &= \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}) + (\mathbf{x} - \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e})) \cos \alpha + \mathbf{e} \times (\mathbf{x} - \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e})) \sin \alpha \\ &= \mathbf{e}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{e})(1 - \cos \alpha) + \mathbf{x} \cos \alpha + \mathbf{e} \times \mathbf{x} \sin \alpha. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Aus der Gruppeneigenschaft

$$R(\mathbf{e}, \alpha + \alpha') = R(\mathbf{e}, \alpha)R(\mathbf{e}, \alpha') \quad (3.7)$$

ergibt sich

$$\frac{d}{d\alpha}R(\mathbf{e}, \alpha) = \Omega \cdot R(\mathbf{e}, \alpha) \quad (3.8)$$

mit

$$\Omega := \left. \frac{d}{d\alpha}R(\mathbf{e}, \alpha) \right|_{\alpha=0}. \quad (3.9)$$

Nach (3.6) haben wir $\Omega \mathbf{x} = \mathbf{e} \times \mathbf{x}$. Als Matrix ist $\Omega = \mathbf{e} \cdot I = \mathbf{e}_1 I_1 + \mathbf{e}_2 I_2 + \mathbf{e}_3 I_3$, wobei

$$I_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Aus (3.8) folgt

$$R(\mathbf{e}, \alpha) = e^{\alpha \cdot \mathbf{e} \cdot I}. \quad (3.11)$$

$(I_k)_{k=1,2,3}$ sind die Generatoren von Drehungen um die Koordinatenachsen und bilden eine Basis der Lie-Algebra $so(3)$. Sie erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[I_k, I_l] = \sum_m \epsilon_{klm} I_m, \quad (3.12)$$

bzw.

$$[\mathbf{e}_1 \cdot I, \mathbf{e}_2 \cdot I] = (\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) \cdot I, \quad (3.13)$$

wobei $\epsilon_{klm} = \pi \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ k & l & m \end{pmatrix}$. Wir verwenden im folgenden die Summationskonvention.

Die Abbildung $\mathbb{R} \rightarrow O(3)$, $\alpha \mapsto R(\mathbf{e}, \alpha)$ ist eine einparametrische Gruppe. Damit ist die Abbildung $\mathbb{R} \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$, $\alpha \mapsto U(R(\mathbf{e}, \alpha))$ eine unitäre, stark stetige einparametrische Gruppe. Der Satz von Stone besagt, dass eine stark stetige unitäre Gruppe die Form

$$U(R(\mathbf{e}, \alpha)) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\alpha \mathbf{L}(\mathbf{e})\right), \quad \forall \alpha \in \mathbb{R} \quad (3.14)$$

mit einem selbstadjungierten Operator $\mathbf{L}(\mathbf{e})$ haben. Da $\langle \mathbf{x} | \Psi \rangle \in \mathcal{J}(\mathbb{R}^3)$ folgt $|\Psi\rangle \in \mathcal{D}_{\mathbf{L}(\mathbf{e})}$. Für diese $|\Psi\rangle \in \mathcal{D}_{\mathbf{L}(\mathbf{e})}$ ist

$$\mathbf{L}(\mathbf{e})|\Psi\rangle = i\hbar \left. \frac{d}{d\alpha}U(R(\mathbf{e}, \alpha))|\Psi\rangle \right|_{\alpha=0}, \quad (3.15)$$

und es gilt

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \mathbf{L}(\mathbf{e}) | \Psi \rangle &= i\hbar \left. \frac{d}{d\alpha} \langle R(\mathbf{e}, \alpha)^{-1} \mathbf{x} | \Psi \rangle \right|_{\alpha=0} = i\hbar \left. \frac{d}{d\alpha} \Psi(R(\mathbf{e}, \alpha)^{-1} \mathbf{x}) \right|_{\alpha=0} \\ &= i\hbar (\nabla \Psi)(\mathbf{x}) \cdot \left. \frac{d}{d\alpha} (R(\mathbf{e}, \alpha)^{-1} \mathbf{x}) \right|_{\alpha=0}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mit Hilfe der Gleichung (3.9) folgt

$$\left. \frac{d}{d\alpha} (R(\mathbf{e}, \alpha)^{-1} \mathbf{x}) \right|_{\alpha=0} = -(\mathbf{e} \times \mathbf{x}), \quad (3.17)$$

also ist

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x} | \mathbf{L}(\mathbf{e}) | \Psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{x}) \cdot (\mathbf{e} \times \mathbf{x}) = \frac{\hbar}{i} \mathbf{e} \cdot (\mathbf{x} \times \nabla \Psi(\mathbf{x})) \\ &= \mathbf{e} \cdot ((\mathbf{X} \times \mathbf{P}) \Psi)(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Somit haben wir

$$\mathbf{L}(\mathbf{e}) = \mathbf{e} \cdot \mathbf{L} \quad (3.19)$$

mit $\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P}$. Dies zeigt auch, dass \mathbf{L} bei geeigneter Wahl von \mathcal{D} selbstadjungiert ist.

3.1.1 Darstellungen der Drehimpulsalgebra

Die Komponenten des Drehimpulsoperators \mathbf{L} erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[L_k, L_l] = i\hbar \epsilon_{klm} L_m. \quad (3.20)$$

Wir führen $L_k =: \hbar J_k$ ein. J_k ist selbstadjungiert, $J_k^\dagger = J_k$ und

$$[J_k, J_l] = i\epsilon_{klm} J_m, \quad (3.21)$$

also sind J_1, J_2, J_3 nicht gemeinsam diagonalisierbar. Für den Operator

$$J^2 := J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 \quad (3.22)$$

erhalten wir

$$[J^2, J_k] = 0, \quad \forall k \in \{1, 2, 3\}. \quad (3.23)$$

Wir können somit z.B. die gemeinsame Eigenvektoren von J^2 und J_3 suchen. Wir definieren Operatoren $J_\pm = J_1 + iJ_2$ mit $J_+^\dagger = J_-$. Sie erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[J_3, J_\pm] = \pm J_\pm, \quad (3.24)$$

$$J_- J_+ = (J_1 - iJ_2)(J_1 + iJ_2) = J_1^2 + i[J_1, J_2] + J_2^2 \quad (3.25)$$

$$= J^2 - J_3^2 - J_3, \quad (3.26)$$

$$J_+ J_- = J^2 - J_3^2 + J_3. \quad (3.27)$$

Da $J_+ = J_-^\dagger$ gilt

$$\langle \Psi | J_- J_+ | \Psi \rangle = \langle J_+ \Psi | J_+ \Psi \rangle \geq 0, \quad (3.28)$$

sowie die Gleichung

$$\langle \Psi | J_+ J_- | \Psi \rangle = \langle J_- \Psi | J_- \Psi \rangle \geq 0. \quad (3.29)$$

Daraus folgt

$$\langle \Psi | J^2 | \Psi \rangle \geq \langle \Psi | J_3^2 + J_3 | \Psi \rangle, \quad (3.30)$$

$$\langle \Psi | J^2 | \Psi \rangle \geq \langle \Psi | J_3^2 - J_3 | \Psi \rangle. \quad (3.31)$$

Wie nehmen an, dass es Eigenvektor $|\Psi_m\rangle$ von J_3 mit dem Eigenwert m gebe,

$$J_3 |\Psi_m\rangle = m |\Psi_m\rangle, \quad (3.32)$$

und einen Eigenvektor $|\Psi_j\rangle$ mit dem größtem Eigenwert $m = j$, $j \geq 0$:

$$J_3 |\Psi_j\rangle = j |\Psi_j\rangle. \quad (3.33)$$

Mit Hilfe der Vertauschungsrelationen von J_3 und J_{\pm} folgt

$$J_3 (J_{\pm} |\Psi_m\rangle) = (m \pm 1) J_{\pm} |\Psi_m\rangle, \quad (3.34)$$

also ist $J_{\pm} |\Psi_m\rangle$ Eigenvektor von J_3 zum Eigenwert $m \pm 1$, oder $J_{\pm} |\Psi_m\rangle = 0$.

Da j größter Eigenwert von J_3 ist, dann gilt $J_+ |\Psi_j\rangle = 0$, also $J_- J_+ |\Psi_j\rangle = 0$.
Aber

$$J^2 |\Psi_j\rangle = (J_3^2 + J_3) |\Psi_j\rangle = j(j+1) |\Psi_j\rangle, \quad (3.35)$$

also ist $|\Psi_j\rangle$ Eigenvektor von J^2 zum Eigenwert $j(j+1)$.

Wegen der Vertauschungsrelationen macht J_- den Eigenwert von J_3 um 1 kleiner. Wir setzen rekursiv für $m = j, j-1, \dots$

$$\tau_m |\Psi_{m-1}\rangle := J_- |\Psi_m\rangle, \quad (3.36)$$

wobei τ_m so gewählt ist, dass $\langle \Psi_{m-1} | \Psi_{m-1} \rangle = 1$ ist, wenn $J_- |\Psi_m\rangle \neq 0$. Da $[J^2, J_k] = 0$, $[J^2, J_{\pm}] = 0$, $\forall k$ gilt auch

$$J^2 |\Psi_m\rangle = j(j+1) |\Psi_m\rangle, \quad \forall m \quad (3.37)$$

und

$$\langle \Psi_m | J^2 | \Psi_m \rangle = j(j+1) \geq m^2 - m = (-m)(-m+1), \quad (3.38)$$

also $m \geq -j$. Für ein fest vorgegebenes j ergibt sich damit insgesamt $|m| \leq j$.
Für $m > -j$ ist

$$|\tau_m|^2 = \langle J_- \Psi_m | J_- \Psi_m \rangle = \langle \Psi_m | J_+ J_- \Psi_m \rangle = j(j+1) - m^2 + m. \quad (3.39)$$

Wähle $\tau_m > 0$, und damit $\tau_m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}$.

Um zu sehen, welche Werte von j für einen Drehimpulsoperator angenommen werden, setzen wir $m = j - k \geq -j$ mit $k \in \mathbb{N}_0$. Es existiert ein $k \in \mathbb{N}_0$, sodass $|\Psi_{j-k}\rangle \neq 0$, aber $J_- |\Psi_{j-k}\rangle = 0$. $|\Psi_{j-k}\rangle$ hat die Form $a \cdot J_-^k |\Psi_j\rangle$ mit die Normierungsfaktor a . Dann gilt

$$J_+ J_- |\Psi_{j-k}\rangle = a (J^2 - J_3^2 + J_3) J_-^k |\Psi_j\rangle = 0. \quad (3.40)$$

Daraus folgt

$$j(j+1) - (j-k)^2 + (j-k) = 0, \quad (3.41)$$

also ist

$$j = \frac{k}{2}, \quad \forall k \in \mathbb{N}_0. \quad (3.42)$$

Unter der obigen Annahme, dass J_3 durch einen beschränkten Operator dargestellt wird, haben wir somit einen $(2j+1)$ -dimensionalen Darstellungsraum konstruiert. Der Vektorraum ist durch $(2j+1)$ Vektorzustände $|j, m\rangle$, $m \in \{-j, \dots, j\}$, $j \in \mathbb{N}_0 \cup \frac{1}{2}\mathbb{N}$ aufgespannt. Diese Zustände sind ebenfalls Eigenvektoren zu J^2 und J_3

$$J^2|j, m\rangle = j(j+1)|j, m\rangle, \quad (3.43)$$

$$J_3|j, m\rangle = m|j, m\rangle. \quad (3.44)$$

J_1 und J_2 haben Erwartungswert 0:

$$i\langle j, m|J_1|j, m\rangle = \langle j, m|[J_2, J_3]|j, m\rangle = 0 \quad (3.45)$$

Da sie mit J_3 nicht vertauschen, können J_1 und J_2 in diesen Zuständen nicht scharf sein. Aus $J_1^2 + J_2^2 = J^2 - J_3^2$ folgt

$$\langle j, m|J_1^2 + J_2^2|j, m\rangle = j(j+1) - m^2 \geq j > 0, \quad \forall |m| \leq j. \quad (3.46)$$

Damit ist die Unschärfe von J_1

$$\Delta_{|j, m\rangle}(J_1) = \sqrt{\frac{1}{2}(j(j+1) - m^2)}. \quad (3.47)$$

3.1.2 Die Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung

Um das Problem des Teilchens in einem zentralsymmetrischem Potential zu untersuchen, führen wir Polarkoordinaten ein: $\mathbf{x} = r\mathbf{e}_r$, mit

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\varphi \times \mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta \end{pmatrix}. \quad (3.48)$$

Damit wird

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.49)$$

und

$$\mathbf{x} \times \nabla = r\mathbf{e}_r \times \nabla = \mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3.50)$$

Der Drehimpulsoperator hat die Form

$$\mathbf{L} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \nabla = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

und

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \mathbf{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Für Wellenfunktion $\Psi(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | \Psi \rangle$ ist

$$(L_3\Psi)(r, \theta, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}(r, \theta, \varphi), \quad (3.53)$$

$$(\mathbf{L}^2\Psi)(r, \theta, \varphi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (3.54)$$

Es kommt keine Ableitung nach r vor, da sich r bei Drehungen nicht ändert. Der Drehimpulsoperator wirkt also in Kugelkoordinaten in natürlicher Weise auf Funktionen, die auf der Einheitssphäre S^2 definiert sind. Ein Blick auf (1.154) zeigt, dass der dort definierte Operator Q bis auf einen Faktor \hbar^2 das Quadrat des Drehimpulses ist:

$$Q = \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{L}^2. \quad (3.55)$$

Die Eigenwertgleichungen lauten nun

$$(L_3\Psi)(r, \theta, \varphi) = \hbar m \Psi(r, \theta, \varphi), \quad (3.56)$$

$$(\mathbf{L}^2\Psi)(r, \theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (3.57)$$

Die Lösungen sind die in Anhang 1.B konstruierten Kugelflächenfunktionen $\Psi(\theta, \varphi) = Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, in Diracnotation

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | \ell, m \rangle \quad (3.58)$$

Wie in Anhang 1.B gezeigt, ist

$$\ell \in \mathbb{N}_0, \quad m \in \mathbb{Z} \quad \text{mit} \quad -\ell \leq m \leq \ell, \quad (3.59)$$

d.h. der Bahndrehimpuls hat nur Darstellungen mit ganzzahliger Drehimpulsquantenzahl $j = \ell \in \mathbb{N}_0$. Die Vollständigkeitsrelation der Kugelflächenfunktionen bedeutet, dass der Hilbertraum $L^2(S^2)$ eine direkte Summe aus den $(2\ell + 1)$ -dimensionalen Darstellungsräumen der Drehimpulsalgebra ist:

$$L^2(S^2) = \bigoplus_{\ell \geq 0} \mathcal{Y}_\ell, \quad (3.60)$$

wobei

$$\mathcal{Y}_\ell = \text{span}\{Y_\ell^m : -\ell \leq m \leq \ell\}. \quad (3.61)$$

Die Ortsdarstellung zerfällt also in die $(2\ell + 1)$ -dimensionalen irreduziblen Darstellungen.

Für den quantenmechanischen kinetischen Term gilt

$$\frac{\mathbf{P}^2}{2m} = \frac{\mathbf{P}_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2} \mathbf{L}^2 \quad (3.62)$$

mit $\mathbf{P}_r = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{P}$,

$$\mathbf{P}_r^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (3.63)$$

Der \mathbf{L}^2 -Term ist analog zum Zentrifugalterm, der auch in der radialen Gleichung der klassischen Bewegung im Zentralpotential vorkommt.

Allgemein: wenn $[H, \mathbf{L}] = 0$ ist (d.h. $[H, L_k] = 0$ für $k = 1, 2, 3$), ist \mathbf{L} eine Erhaltungsgröße:

$$e^{\frac{i}{\hbar}tH} L e^{-\frac{i}{\hbar}tH} = L \quad (3.64)$$

und es existiert eine gemeinsame Basis von Eigenfunktionen von H , L^2 und L_3 .

Für ein zentralsymmetrisches Potential $V(\mathbf{x}) = \tilde{V}(|\mathbf{x}|)$, gilt $V(\mathbf{x}) = V(R\mathbf{x})$, $\forall \mathbf{x}$. Da V unabhängig von θ und φ ist, gilt

$$[L, V] = 0 \quad \text{und} \quad [L, H] = 0. \quad (3.65)$$

Es existieren also gemeinsame Eigenfunktionen Φ_{nlm} zu Eigenwert E_{nlm} für H , $\hbar^2 \ell(\ell + 1)$ für L^2 und $\hbar m$ für L_3 , bzw. $\Phi_{nl}(E)$ für $E > 0$.

Der Faktorisierungsansatz (1.155) entspricht dem Tensorprodukt

$$|\phi\rangle = |R_n\rangle \otimes |\ell, m\rangle. \quad (3.66)$$

Als Beispiel betrachten wir das Coulomb-Potential: $V(r) = \frac{e^2}{r}$. Wie im Abschnitt über das Wasserstoffatom gezeigt, hängt die Eigenenergien $E_{nlm} = E_n$ nur von n ab. Dass E_{nlm} von m unabhängig ist, ist klar, da $[H, L_{\pm}] = 0$ ist. Dass E_{nlm} von ℓ unabhängig ist, liegt an einer weiteren Symmetrie, die nur für das Coulomb-Potential gilt: der *Lenz'sche Vektor*

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{e^2}{r} \mathbf{x} \quad (3.67)$$

ist eine Erhaltungsgröße:

$$[A_k, L_m] = 0, \quad [A_k, H] = 0. \quad (3.68)$$

3.1.3 Halbzahliges j

Wir kommen zurück zu halbzahligen Werten von j , und betrachten zunächst $j = \frac{1}{2}$, d.h.

$$J^2 |\frac{1}{2}, m\rangle = \frac{3}{4} |\frac{1}{2}, m\rangle, \quad J_3 |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle = \pm \frac{1}{2} |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle. \quad (3.69)$$

Mit $|\uparrow\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ und $|\downarrow\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ als Basis hat J_3 die Matrixdarstellung

$$J_3 = \frac{1}{2} \sigma_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.70)$$

Mit

$$J_2 = \frac{1}{2} \sigma_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (3.71)$$

und

$$J_1 = \frac{1}{2} \sigma_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.72)$$

gilt dann

$$[J_k, J_l] = i\epsilon_{klm}J_m. \quad (3.73)$$

Eine Drehung um α um die Achse \mathbf{e} , $|\mathbf{e}| = 1$ entspricht dann

$$\begin{aligned} U(R(\mathbf{e}, \alpha)) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hbar\alpha\mathbf{e} \cdot \mathbf{J}\right) \\ &= \exp(-i\alpha\mathbf{e} \cdot \mathbf{J}) = \exp\left(-i\frac{\alpha}{2}\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\sigma}\right), \end{aligned} \quad (3.74)$$

und zwar

$$U(R(\mathbf{e}_3, \alpha)) = \exp\left(-i\frac{\alpha}{2}\sigma_3\right) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}, \quad (3.75)$$

$$U(R(\mathbf{e}_2, \alpha)) = \exp\left(-i\frac{\alpha}{2}\sigma_2\right) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2} & -\sin\frac{\alpha}{2} \\ \sin\frac{\alpha}{2} & \cos\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.76)$$

$$U(R(\mathbf{e}_1, \alpha)) = \exp\left(-i\frac{\alpha}{2}\sigma_1\right) = \begin{pmatrix} \cos\frac{\alpha}{2} & -\sin\frac{\alpha}{2} \\ \sin\frac{\alpha}{2} & \cos\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.77)$$

Aber

$$U(R(\mathbf{e}_3, 2\pi)) = U(\mathbb{1}) = \begin{pmatrix} e^{-i\pi} & 0 \\ 0 & e^{i\pi} \end{pmatrix} = -\mathbb{1}_2. \quad (3.78)$$

Die Darstellung der Drehimpulsalgebra $so(3)$ für $j = \frac{1}{2}$ führt *nicht* zu einer unitären Darstellung der Drehgruppe $SO(3)$ (dafür müsste $U(\mathbb{1}) = \mathbb{1}$ sein!). Dies sieht wie ein Widerspruch aus, aber tatsächlich spielen die Phasen der Quantentheorie wieder eine Rolle: es sind nicht nur unitäre, sondern im allgemeinen auch projektive Darstellungen zulässig. Die im folgenden Abschnitt skizzierte Theorie von Wigner zeigt, dass man sich im Fall von *einfach zusammenhängenden* Gruppen auf unitäre Darstellungen beschränken kann; ansonsten kommen alle unitären Darstellungen der universellen Überlagerungsgruppe vor. Die Drehgruppe $SO(3)$ ist aber nicht einfach zusammenhängend. Ihre universelle Überlagerungsgruppe ist die $SU(2)$. Aus diesem Grund *ist die quantenmechanische Drehgruppe die $SU(2)$.*

3.1.4 Projektive und unitäre Darstellungen

Ein quantenmechanische Zustand wird durch einen Strahl beschrieben, d.h. durch eine Äquivalenzklasse von Vektoren, die sich durch eine Phase unterscheiden können

$$[\Psi] = \{e^{i\alpha}|\Psi\rangle : |\Psi\rangle \in \mathcal{H}, \langle\Psi|\Psi\rangle = 1, \alpha \in \mathbb{R}\}. \quad (3.79)$$

Definition 1. *Ein Wigner-Automorphismus ist eine Abbildung, die jedem Zustand $[\Psi]$ einen Zustand $\alpha([\Psi])$ zuordnet, sodass gilt:*

- $[\Psi] \rightarrow \alpha([\Psi])$ ist surjektiv;
- Erwartungswerte und Übergangswahrscheinlichkeiten sollen invariant sein; d.h.

$$\langle\alpha([\Phi]), \alpha([\Psi])\rangle = \langle[\Phi], [\Psi]\rangle, \quad \forall |\Phi\rangle, |\Psi\rangle \in \mathcal{H} \quad (3.80)$$

dabei ist

$$\langle\alpha([\Phi]), \alpha([\Psi])\rangle = |\langle\Phi|\Psi\rangle|. \quad (3.81)$$

Beispiel:

a) U sei unitär auf \mathcal{H} . Die Abbildung $[U] : [\Phi] \rightarrow [U\Phi]$ ist ein Wigner-Automorphismus.

b) A sei antiunitär auf \mathcal{H} :

$$A(a\Phi + b\Psi) = \bar{a}A(\Phi) + \bar{b}A(\Psi), \quad (3.82)$$

$$\langle A\Phi | A\Psi \rangle = \overline{\langle \Phi | \Psi \rangle}. \quad (3.83)$$

Die Abbildung $[A] : [\Phi] \rightarrow [A\Phi]$ ist ein Wigner-Automorphismus.

Satz 2. *Jeder Wigner-Automorphismus ist von der Form*

$$\alpha([\Psi]) = [U\Psi], \quad (3.84)$$

wobei U unitär oder antiunitär ist, und bis auf eine Phase eindeutig bestimmt ist, d.h., falls $\alpha([\Psi]) = [U'\Psi]$, dann folgt $U' = e^{i\theta}U$ mit $\theta \in \mathbb{R}$.

Eine Darstellung einer Gruppe G auf den Zuständen der QM, die einer Symmetrie entsprechen soll, muss eine Darstellung durch einen Wigner-Automorphismus sein,

$$\forall g_1, g_2 \in G : \quad \alpha_{g_1 g_2} = \alpha_{g_1} \circ \alpha_{g_2}, \quad (3.85)$$

also eine *projektive* Darstellung der Gruppe G . Nach dem Satz von Wigner wird jedes α_g durch eine unitäre oder antiunitäre Abbildung $U(g)$ dargestellt, die bis auf eine Phase bestimmt ist. Dann gilt nach (3.85)

$$U(g_1)U(g_2) = \omega(g_1, g_2)U(g_1 g_2) \quad (3.86)$$

mit $|\omega(g_1, g_2)| = 1$.

Wann ist eine stetig projektive Darstellung einer topologischen Gruppe gegeben durch eine unitäre Darstellung? (d.h. Phase $\omega(g_1, g_2) = 1$.)

Satz 3. *Für halbeinfache Liegruppen (speziell die $SO(3)$), euklidische Gruppe, inhomogene Lorentzgruppe) lassen sich die Phase $\omega(g_1, g_2) = 1$ wählen, wenn g_1, g_2 nahe beim Einheitselement e liegen.*

Wenn G nicht einfach zusammenhängend ist, kann $\omega(g_1, g_2)$ nicht global 1 gewählt werden. Wenn G einfach zusammenhängend ist, entspricht jeder projektiver Darstellung eine (anti-) unitäre Darstellung.

Definition 4. X, Y seien topologische Räume. $f : X \rightarrow Y$ heißt *unverzweigte Überlagerung* falls jedes $y \in Y$ eine offene Umgebung hat, sodass $f^{-1}(U)$ eine disjunkte Vereinigung offener Mengen in X ist, von denen jede unter f homöomorph auf U abgebildet wird.

Beispiel: $\mathbb{R} \rightarrow S^1, x \mapsto e^{2\pi i x}$. $\rho : SU(2) \rightarrow SO(3)$.

Definition 5. Eine Überlagerung $f : X \rightarrow Y$ heißt *universelle Überlagerung*, falls X einfach zusammenhängend ist.

Satz 6. $f : X \rightarrow Y$ sei unverzweigte Überlagerung, $x_0 \in X$, $y_0 = f(x_0)$. X sei einfach zusammenhängend und wegzusammenhängend. Wähle für jedes $x \in f^{-1}(y_0)$ einen Weg $w_x : [0, 1] \rightarrow X$ mit $w_x(0) = x_0$, $w_x(1) = x$. Setze $w'_x = f \circ w_x$. Jedes w'_x ist ein geschlossener Weg in Y mit Anfangs- und Endpunkt y_0 . Es gilt: die Abbildung

$$f^{-1}(y_0) \rightarrow \pi_1(Y, y_0), \quad x \mapsto [w'_x] \quad (3.87)$$

ist eine Bijektion.

Folgerung: $\pi_1(SO(3), \mathbb{1})$ besteht aus 2 Elementen, nämlich der Homotopieklasse des konstanten Weges und der Homotopieklasse des Wegs $t \mapsto \exp(-it\pi\sigma_3)$. Der Weg $t \mapsto \exp(-it2\pi\sigma)$ ist in $SO(3)$ nicht zusammenziehbar.

Man kann zeigen, wenn G nicht einfach zusammenhängend ist, gibt es eine zugeordnete einfach zusammenhängend Gruppe \tilde{G} , der universellen Überlagerungsgruppe von G . Die Überlagerungsabbildung $\pi : \tilde{G} \rightarrow G$ hat die Eigenschaft $\pi^{-1}(U) = \dot{\cup}_{i \in I} V_i$, d.h. existiert für jedes $x \in G$ eine offene Umgebung U , deren Urbild $\pi^{-1}(U)$ als Vereinigung von abzählbar offenen Mengen V_i darstellbar ist, von denen jede durch π homöomorph auf U abgebildet wird.

Da in der QM nur projektive Darstellungen relevant sind, sind alle unitären Darstellungen der universellen Überlagerungsgruppe (potentiell) physikalisch realisiert.

Satz 7. Die Gruppe $SO(3)$ ist nicht einfach zusammenhängend. Die universelle Überlagerungsgruppe von $SO(3)$ ist $SU(2)$. $SU(2)$ ist die quantenmechanische Drehgruppe. Für die Liealgebren gilt $\mathfrak{su}(2) = \mathfrak{so}(3)$.

Beweis. Jedem $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$, $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$, ordnen wir eine Matrix zu, vermöge

$$\tilde{\mathbf{x}} := x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 + x_3\sigma_3 = \begin{pmatrix} x_3 & x_1 - ix_2 \\ x_1 + ix_2 & -x_3 \end{pmatrix}. \quad (3.88)$$

Offensichtlich gilt $\tilde{\mathbf{x}}^\dagger = \tilde{\mathbf{x}}$, $\text{tr } \tilde{\mathbf{x}} = 0$ und $\det \tilde{\mathbf{x}} = -|\mathbf{x}|^2$. Umgekehrt sei $X \in M_2(\mathbb{C})$ mit $X^\dagger = X$, $\text{tr } X = 0$, dann gibt es ein $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$, sodass $X = \tilde{\mathbf{x}}$.

Nun sei $U \in SU(2)$. Wir bilden $X' = UXU^\dagger$, dann gilt $\text{tr } X' = 0$ und $(X')^\dagger = X'$. Also existiert ein $\mathbf{x}' \in \mathbb{R}^3$ mit $X' = \tilde{\mathbf{x}'}$.

Die Abbildung $X \mapsto X'$ definiert also eine lineare Abbildung $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{x}' = R(U)\mathbf{x}$ auf dem \mathbb{R}^3 . Da $\det \tilde{\mathbf{x}} = \det \tilde{\mathbf{x}'}$, $|\mathbf{x}| = |\mathbf{x}'|$, ist $R(U) \in O(3)$. Da U stetig in $\mathbb{1}$ übergeführt werden kann, ist $R(U) \in SO(3)$, also eine Drehung. Jedes $R \in SO(3)$ ist Bild $R = R(U)$ einer Matrix $U \in SU(2)$.

Die Abbildung $U \mapsto R(U)$ ist Homomorphismus. Der Kern ist

$$\ker = \{U \in SU(2) : U\tilde{\mathbf{x}} = \tilde{\mathbf{x}}U, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3\}. \quad (3.89)$$

Nach dem Schur'schen Lemma folgt daraus $U = \alpha\mathbb{1}$, mit $\alpha = \pm 1$. Also ist

$$\ker(U \mapsto R(U)) = \{\mathbb{1}, -\mathbb{1}\}. \quad (3.90)$$

Nach dem Homomorphiesatz gilt deshalb

$$SO(3) \simeq SU(2)/\{-\mathbb{1}, \mathbb{1}\}. \quad (3.91)$$

Wir zeigen nun, dass $SU(2)$ einfach zusammenhängend ist. $U \in SU(2)$ wird gemäß

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (3.92)$$

parametrisiert. Aus $\det U = 1$ und $U^* = U^{-1}$ folgt $d = \bar{a}$, $\bar{c} = -b$. Jedes U hat also die Form

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ -\bar{b} & \bar{a} \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

mit $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Setzen wir $a = a_1 + ia_2$ und $b = b_1 + ib_2$, so gilt $a_1^2 + a_2^2 + b_1^2 + b_2^2 = 1$, d.h. $(a_1, a_2, b_1, b_2) \in S^3$. S^3 ist einfach zusammenhängend, $SU(2)$ ist homöomorph zu S^3 , deshalb ist $SU(2)$ einfach zusammenhängend. \square

Satz 8. *Jede irreduzible, stetige (unitäre) Darstellung einer kompakten Gruppe in einem Hilbertraum ist endlichdimensional.*

$SU(2)$ ist kompakt. Nach dem Satz ist jede irreduzible unitäre Darstellung der $SU(2)$ endlichdimensional. Damit hat J_3 in jeder irreduzibler Darstellung Eigenwerte, und einen maximalen Eigenwert. Dies begründet die früher gemachte Annahme, wir haben somit alle irreduziblen Darstellungen der quantenmechanischen Drehgruppe gefunden.

Als Resumé halten wir fest

$SU(2)$ ist die quantenmechanische Drehgruppe. Die irreduziblen Darstellungen sind $(2j + 1)$ -dimensional mit $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Für den Bahndrehimpuls kommen nur ganzzahlige $j \in \mathbb{N}_0$ vor. Die halbzahligen $j \in \mathbb{N}_0 + \frac{1}{2}$ sind ebenfalls möglich, z.B. haben das Elektron, das Proton und das Neutron spin $\frac{1}{2}$.

Die zweidimensionale Darstellung der $SU(2)$ ist ihre fundamentale (definierende) Darstellung; in dieser Darstellung sind die Generatoren $J_k = \frac{1}{2}\sigma_k$ mit den oben definierten Paulimatrizen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Wir bezeichnen die Spin- j -Darstellung als $D^{(j)}: SU(2) \rightarrow \mathbb{M}_{2j+1}(\mathbb{C})$. In dieser Darstellung sind also die Generatoren $J_k = D^{(j)}\left(\frac{\sigma_k}{2}\right)$. Für $j = 1$ sind das die Matrizen aus (3.10).

3.1.5 Beschreibung von Teilchen mit Spin

Das Hilbertraum für Teilchen mit Spin ist $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ort} \otimes \mathbb{C}^r$ mit $r = 2j + 1$, wobei z.B.

$$\mathcal{H}_{ort} = L^2(\mathbb{R}^3) = \left\{ \psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C} : \int |\psi|^2 d^3\mathbf{x} < \infty \right\}. \quad (3.94)$$

Die Wellenfunktion für ein Teilchen mit Spin wird also ein Element Ψ aus

$$\begin{aligned} L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^r &\cong L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^r) \\ &= \left\{ \Psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^r : \sum_{s=1}^r \int |\Psi_s(\mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} < \infty \right\} \end{aligned} \quad (3.95)$$

sein:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{x}) \\ \vdots \\ \Psi_r(\mathbf{x}) \end{pmatrix}. \quad (3.96)$$

$\Psi(\mathbf{x})$ ist ein Vektor (Spinor) mit Komponenten $\Psi_s(\mathbf{x})$. Die Normierung von $\Psi(\mathbf{x})$ ist nun natürlich

$$\sum_{s=1}^r \int |\Psi_s(\mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} = 1. \quad (3.97)$$

Unter Drehungen $R \in SO(3)$ wird Ψ folgendermaßen transformiert

$$\Psi(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \Psi \rangle \mapsto \langle \mathbf{x} | U(R) | \Psi \rangle = \tilde{S}(R) \Psi(R^{-1}\mathbf{x}), \quad (3.98)$$

wobei $\tilde{S}(R)$ die r -dimensionale projektive Darstellung der $SO(3)$ ist:

$$\tilde{S}(R_1) \tilde{S}(R_2) = \pm \tilde{S}(R_1 R_2). \quad (3.99)$$

Für unitäre Darstellungen ist die $SU(2)$ fundamental.

$$A \in SU(2) \mapsto R(A) \in SO(3), \quad (3.100)$$

$SU(2)$ -Transformationsverhalten:

$$\Psi(\mathbf{x}) \mapsto D^{(j)}(A) \Psi(R(A)^{-1}\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | U(A) | \Psi \rangle \quad (3.101)$$

wobei $A \mapsto U(A)$ unitäre Darstellung der $SU(2)$ ist.

Der zugehöriger infinitesimaler Generator ist der Drehimpulsoperator J . Wir betrachten eine Drehungen um Achse \mathbf{e} , $A(\alpha, \mathbf{e}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \alpha \mathbf{e} \cdot \frac{\sigma}{2}\right)$, wie vorher

$$\mathbf{e} \cdot J = i\hbar \frac{d}{d\alpha} U(A(\alpha, \mathbf{e}))|_{\alpha=0}, \quad (3.102)$$

daraus folgt

$$J = L \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes S, \quad (3.103)$$

wobei $L = X \times P$ der Bahndrehimpulsoperator ist und $S = \hbar \cdot D^{(j)}\left(\frac{\sigma}{2}\right)$ der Spinoperator ist.

Aus den Postulat $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ort} \otimes \mathbb{C}^{2j+1}$ folgt also automatisch, dass

$$J = L + S, \quad (3.104)$$

wobei J der Gesamtdrehimpuls ist, L der Bahnderhimpuls ist und S Spin des Teilchens ist. Die Drehimpulserhaltung (Rotationsinvariant) heißt

$$[H, J] = 0, \quad (3.105)$$

also nicht separate Erhaltung von L und S .

Wir haben den Gesamtdrehimpuls von Teilchen $J = L + S$ eingeführt. Im Fall von mehreren Teilchen mit zugehörigem Spin müssen wir auch den Gesamtspin des Systems beachten. Generell stellt sich das Problem, wie man Drehimpulse

addiert. Wir führen dies hier aus Zeitründen nicht aus und geben nur das wichtigste Resultat.

Wir gehen von zwei Drehimpulsen $J^{(1)} = D^{(j_1)}$ und $J^{(2)} = D^{(j_2)}$ aus, die jeweils die Quantenzahlen j_1 und m_1 , bzw. j_2 und m_2 besitzen, und $[J^{(1)}, J^{(2)}] = 0$. Der Gesamtdrehimpuls beider Drehimpulsen $J^{(1)}$ und $J^{(2)}$ trägt die Darstellung

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}. \quad (3.106)$$

Die Tensorprodukt Darstellung $D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)}$ zwei irreduzibler Darstellungen $D^{(j_1)}$ und $D^{(j_2)}$ ist reduzibel, und kann in irreduzible Darstellungen $D^{(j)}$ zerlegt ("ausreduziert") werden. Das Resultat ist

$$D^{(j_1)} \otimes D^{(j_2)} = \bigoplus_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} D^{(j)}. \quad (3.107)$$

Für den Gesamtdrehimpuls sind also alle Werte von j zwischen $|j_1 - j_2|$ und $j_1 + j_2$ möglich.

3.2 Vektoroperatoren

$\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ sei ein Operator, dessen Komponenten sich bei räumlichen Drehungen wie die eines Vektors transformieren. Die Drehung $R(\mathbf{e}, \alpha)$ um die Achse \mathbf{e} , $|\mathbf{e}| = 1$ mit Drehwinkel α , α klein, ist

$$R(\mathbf{e}, \alpha)\mathbf{A} = \mathbf{A} + \alpha\mathbf{e} \times \mathbf{A} + O(\alpha^2), \quad (3.108)$$

d.h.

$$\frac{d}{d\alpha} R(\mathbf{e}, \alpha)|_{\alpha=0} = \mathbf{e} \times \mathbf{A}. \quad (3.109)$$

Andererseits ist (im Heisenbergbild) der gedrehte Operator

$$e^{\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{e}\cdot\mathbf{L}}\mathbf{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha\mathbf{e}\cdot\mathbf{L}} = R(\mathbf{e}, \alpha)\mathbf{A}. \quad (3.110)$$

Damit erhalten wir

$$\frac{i}{\hbar}[\mathbf{e} \cdot \mathbf{L}, \mathbf{A}] = \mathbf{e} \times \mathbf{A} \quad (3.111)$$

oder

$$\frac{i}{\hbar}\mathbf{e}_k[L_k, A_m] = (\mathbf{e} \times \mathbf{A})_m = \epsilon_{mkl}\mathbf{e}_k A_l. \quad (3.112)$$

Sei \mathbf{e} beliebig (mit $|\mathbf{e}| = 1$), dann gilt

$$[L_k, A_m] = i\hbar\epsilon_{kml}A_l, \quad (3.113)$$

$$[\mathbf{L}, \mathbf{A}^2] = 0. \quad (3.114)$$

Deshalb sind die Vertauschungsrelationen von \mathbf{X} und \mathbf{P} mit \mathbf{L} dieselben!

Wir führen die Operatoren A_+ und A_- ein, die definiert werden durch

$$A_{\pm} = A_1 + iA_2. \quad (3.115)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.113) zeigen wir leicht

$$[L_3, A_{\pm}] = \pm \hbar A_{\pm}, \quad (3.116)$$

$$[L_3, A_3] = 0, \quad (3.117)$$

$$[L^2, A_{\pm}] = 2\hbar^2 A_{\pm} + 2\hbar(A_{\pm}L_3 - A_3L_{\pm}), \quad (3.118)$$

$$[L^2, A_3] = 2\hbar^2 A_3 + \hbar(A_-L_+ - A_+L_-). \quad (3.119)$$

A_+ erhöht Eigenwert von L_3 um \hbar . A_- erniedrigt Eigenwert von L_3 um \hbar . $A_{\pm}|\Psi\rangle$ oder $A_3|\Psi\rangle$ ist kein Eigenvektor von L^2 mehr, außer wenn $|\Psi\rangle = |j, j\rangle$ oder $|j, -j\rangle$. Diese Vertauschungsrelationen sind nützlich, um festzustellen, ob Matrixelemente eines Vektoroperators zwischen Drehimpulseigenzuständen verschwinden.

3.3 Punktspiegelung

Wir betrachten das Verhalten unter Punktspiegelung $P : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$, $\mathbf{x} \mapsto -\mathbf{x}$. $P \in O(3)$, da $\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} \mapsto \mathbf{x} \cdot \mathbf{y}$. Aber $\det P = -1$, da P die Orientierung ändert. P ist nicht in der Zusammenhangskomponente der $\mathbb{1}$ in $O(3)$. Nach dem Satz von Wigner wird P unitär oder antiunitär dargestellt.

Wir nehmen an, dass P in \mathcal{H} antiunitär operieren würde: $|\Psi\rangle \mapsto A(P)|\Psi\rangle$, wobei $A(P)$ antiunitär ist. Das System sei spiegelinvariant, $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}tH}$, dann gilt

$$U(t)^\dagger A(P)U(t)|\Psi\rangle = A(P)|\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad (3.120)$$

durch Differentiation nach t an der Stelle $t = 0$ ergäbe sich

$$iHA(P)|\Psi\rangle - A(P)iH|\Psi\rangle = 0, \quad (3.121)$$

da $A(P)$ antiunitär ist, $A(P)iH|\Psi\rangle = -iA(P)H|\Psi\rangle$, also ist

$$(HA(P) + A(P)H)|\Psi\rangle = 0, \quad \forall |\Psi\rangle \in \mathcal{D}(H) \quad (3.122)$$

also $H|\Psi\rangle = -A(P)^{-1}HA(P)|\Psi\rangle$. Dann hätten wir aber

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= -\langle \Psi | A(P)^{-1} H A(P) | \Psi \rangle \\ &= -\langle A(P) \Psi | H A(P) \Psi \rangle = -\langle \Phi | H | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (3.123)$$

Dies würde bedeuten, dass der Erwartungswert der Energie unter Spiegelung das Vorzeichen ändert. Das Spektrum von H wäre nach unten unbeschränkt.

Resumé: Wenn H nach unten beschränkt ist, also insbesondere, wenn H einen Grundzustand hat, wird P *unitär* dargestellt.

Wir haben

$$U(P)^2 = e^{i\alpha(P,P)}U(P^2) = e^{i\alpha(P,P)}U(\mathbb{1}) = e^{i\alpha(P,P)}\mathbb{1}. \quad (3.124)$$

Die $(2j + 1)$ -dim. Darstellung ist irreduzibel, und P vertauscht mit $SO(3)$

$$PR = RP, \quad R \subset SO(3), \quad (3.125)$$

denn R ist linear, also $R(-x) = -R(x)$. Nach dem Lemma von Schnur muss P durch

$$D^{(j)}(P) = \lambda \cdot \mathbb{1}, \quad \lambda = \pm 1 \quad (3.126)$$

dargestellt werden. Solange nur eine Sorte von Teilchen beschrieben wird, kann $\lambda = 1$ gesetzt werden.

Fazit: $[P, J] = 0$.

Kapitel 4

Teilchen im Elektromagnetischen Feld

Für die Beschreibung der physikalischen Realität ist die Einbeziehung des elektromagnetischen Feldes in die Quantentheorie von zentraler Bedeutung. In einer vollständigen Theorie muss auch das elektromagnetische Feld quantisiert werden; dies ist mit den Methoden, die wir gelernt haben, in einem Hohlraum möglich, führt aber zu einem System mit unendlich vielen Freiheitsgraden (einer für jede im Hohlraum mögliche stehende Welle und für die zweidimensionale Basis aus transversalen Polarisationen). Im unendlich ausgedehnten Raum ist die Beschreibung des quantisierten elektromagnetischen Feldes nur mehr im Rahmen der Quantenfeldtheorie möglich.

In diesem Abschnitt betrachten wir den einfacheren Fall des elektromagnetischen Feldes als einem äußeren, klassischen Feld.

4.1 Die Schrödingergleichung im elektromagnetischen Feld.

4.1.1 Erinnerung an die klassische Theorie

Auf ein geladenes Punktteilchen mit Ladung q wirkt im elektromagnetischen Feld mit elektrischer Feldstärke \mathbf{E} und magnetischer Feldstärke \mathbf{B} (die beide von der Zeit und vom Ort abhängen können) die Lorentzkraft. Sie führt zur Bewegungsgleichung für die Bahn $t \mapsto \mathbf{x}(t)$ des Teilchens¹

$$m\ddot{\mathbf{x}} = \frac{q}{c} \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B} + q\mathbf{E}. \quad (4.1)$$

Um auf die bisher bewährte Weise mit dem Korrespondenzprinzip zu einer Schrödingergleichung zu kommen, gehen wir zur Hamilton'schen Formulierung über. Dazu ist es zweckmäßig, das elektromagnetische Feld (\mathbf{E}, \mathbf{B}) durch sein Viererpotential $(-\Phi, \mathbf{A})$ zu beschreiben. Wenn der betrachtete räumliche Bereich einfach zusammenhängend ist (wie z.B. der ganze \mathbb{R}^3) und die Felder (\mathbf{E}, \mathbf{B}) dort nicht singulär sind, kann man die elektrodynamischen Potentiale

¹ c die Lichtgeschwindigkeit; wir verwenden Lorentz'sche Einheiten, es kommen also keine fiktiven Größen wie ε_0 und μ_0 vor.

durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= -\nabla\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}\end{aligned}\quad (4.2)$$

eingeführen. Die klassische Hamiltonfunktion für eine Teilchen mit Ladung q in diesem externen Feld ist dann

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A})^2 + q\Phi. \quad (4.3)$$

Die Bewegungsgleichung (4.1) folgt dann aus den Hamilton'schen Gleichungen $\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$.

Mit der Einführung der Potentiale bekommt man auch eine *Eichfreiheit*, da die Gleichung (4.2) Φ , \mathbf{A} nicht eindeutig bestimmt: jede stetig differenzierbare skalare Funktion $(t, \mathbf{x}) \mapsto \Lambda(t, \mathbf{x})$ erzeugt eine Eichtransformation der Potentiale,

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\Lambda, \quad \Phi' = \Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t}, \quad (4.4)$$

die die Feldstärken (\mathbf{E}, \mathbf{B}) unverändert lässt. Eichabhängige Größen haben deshalb keine direkte observable Bedeutung. Die Geschwindigkeit des Teilchens ist

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{m}(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}). \quad (4.5)$$

Damit $\dot{\mathbf{x}}$ eichinvariant ist, muss der kanonische Impuls \mathbf{p} bei einer Eichtransformation in

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \frac{q}{c}\nabla\Lambda \quad (4.6)$$

übergehen.

4.1.2 Quantisierung

Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips wird der kanonische Impuls durch $\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ ersetzt. Die Schrödingergleichung lautet somit

$$\left(\frac{1}{2m}(\mathbf{P} - \frac{q}{c}\mathbf{A})^2 + q\Phi\right)\Psi = i\hbar\frac{d}{dt}\Psi. \quad (4.7)$$

Da der Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(t, \mathbf{X}))^2 + q\Phi(t, \mathbf{X}) \quad (4.8)$$

die Potentiale, und nicht die Feldstärken enthält, ändert er sich unter der Eichtransformation (4.4) in

$$H' = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i} - \frac{q}{c}(\mathbf{A} + \nabla\Lambda)\right)^2 + q\Phi(t, \mathbf{x}) - \frac{q}{c}\frac{\partial\Lambda}{\partial t} \quad (4.9)$$

Wir fordern nun die Forminvarianz der Schrödingergleichung, d.h. die Wellenfunktion Ψ muss sich unter (4.4) so in ein Ψ' transformieren, dass

$$H'\Psi' = i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t'} \quad (4.10)$$

gilt. Um dies zu erreichen, legen wir per definitionem die Transformation der Wellenfunktion folgendermaßen fest:

$$\Psi'(t, \mathbf{x}) = e^{i\frac{q}{\hbar c}\Lambda(t, \mathbf{x})} \Psi(t, \mathbf{x}). \quad (4.11)$$

Man überzeugt sich leicht durch Differenzieren, dass (4.10) aus (4.11) folgt. Da sich Ψ nur um einen Phasenfaktor ändert, folgt sofort, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(t, \mathbf{x})|^2$ eichinvariant ist. Da der Hamiltonoperator hermite'sch (und unter natürlichen Annahmen an \mathbf{A} und Φ auch selbstadjungiert) ist, ist die Zeitentwicklung unitär und die Wahrscheinlichkeitsinterpretation von $|\Psi|^2$ nach wie vor möglich. Für elektromagnetische Felder, die von der Zeit t abhängen, ist der Hamiltonoperator zeitabhängig.

Beim Ausquadrieren in (4.8) muss man beachten, dass die Operatoren \mathbf{P} und $\mathbf{A}(t, \mathbf{X})$ nicht kommutieren, sodass in der Schrödingergleichung ein Term proportional $\nabla \cdot \mathbf{A}$ auftritt. Man kann die Eichfreiheit dazu benutzen, um diesen Term zu entfernen: in Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) ergibt sich dann

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar q}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\Phi \right) \Psi. \quad (4.12)$$

4.1.3 Konstantes Magnetfeld; Größenordnungen

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, wie groß die einzelnen Terme in (4.12) sind, betrachten wir jetzt ein konstantes Magnetfeld.

Für konstantes Magnetfeld kann man das Viererpotential als

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B} \quad (4.13)$$

wählen, und

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 &= \left(P + \frac{q}{2c} \mathbf{x} \times \mathbf{B} \right)^2 \\ &= P^2 + \frac{q}{2c} P \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) + \frac{q}{2c} (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) \cdot P + \frac{e^2}{4c^2} (\mathbf{x} \times \mathbf{B})^2 \\ &= P^2 - \frac{q}{c} \mathbf{B} \cdot L + \frac{e^2}{4c^2} (\mathbf{B}^2 \mathbf{x}^2 + (\mathbf{B} \cdot \mathbf{x})^2). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Wir betrachten ein homogenes Magnetfeld in 3-Richtung $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Der Hamiltonoperator lautet dann

$$H = \frac{1}{2m} P^2 - \frac{q|B|}{2mc} L_3 + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x_1^2 + x_2^2). \quad (4.15)$$

Der Beitrag des zweiten Terms zur Energie heißt *paramagnetischer* Beitrag, der des dritten ist der *diamagnetische* Beitrag.

Wir vergleichen die Größenordnung der beiden für ein Atom:

$$\frac{\frac{e^2}{8mc^2} B^2 \langle x_1^2 + x_2^2 \rangle}{\frac{q|B|}{2mc} \langle L_3 \rangle} \approx \frac{q}{4c} |B| \cdot \frac{1}{\hbar} a^2 = \frac{e^2}{4\hbar c} \cdot |B| \cdot \frac{1}{e/a^2} = 1.1 \cdot 10^{-10} \frac{|B|}{\text{Gauss}}. \quad (4.16)$$

Dabei wurde $\langle L_3 \rangle \approx \hbar$ und $\langle x_1^2 + x_2^2 \rangle \approx a^2 = \left(\frac{\hbar}{\alpha c}\right)^2$ benutzt. Somit ist für B von ungefähr 10^5 Gauss der in \mathbf{B} quadratische Term für Atome vernachlässigbar, wenn $\langle L_3 \rangle \neq 0$.

Verglichen mit der Coulomb-Energie ist der paramagnetische Term klein:

$$\frac{\frac{q|B|}{2mc} \langle L_3 \rangle}{e^2/a} = \frac{a^2 \alpha |B|}{2q} = 2 \cdot 10^{-10} \frac{|B|}{\text{Gauss}}. \quad (4.17)$$

Klarerweise hängt der Vergleich der Größen dieser Terme davon ab, auf welches physikalische System das Magnetfeld wirkt. In anderen Situationen, z.B. für ein Elektronengas im Festkörper, liefert ein Vergleich der Suszeptibilitäten für Landau-Diamagnetismus und Pauli-Paramagnetismus

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{Pauli}} \quad (4.18)$$

liefert. Die diamagnetischen und paramagnetischen Beiträge sind dann von vergleichbarer Größe.

4.1.4 Der normale Zeemaneffekt

Für das Wasserstoffatom im konstanten Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ lässt sich der Hamiltonoperator in folgender Form schreiben,

$$H = H_0 - \frac{q}{2mc} |B| L_3 \quad (4.19)$$

wobei $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r}$. Die Eigenfunktion Φ_{n,l,m_l} von H_0 zum Eigenwert $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$ ist auch Eigenfunktion von H mit dem Energieeigenwert

$$E_{n,l,m_l} = -\frac{R_y}{n^2} + \hbar\omega, \quad (4.20)$$

wobei $\omega_L = \frac{q|B|}{2mc} > 0$ die *Larmor-Frequenz* ist.

Das Magnetfeld entfernt also die Entartung in m_l und erzeugt $2l + 1$ nichtentartete Energieniveaus. In der Realität ist aber die Aufspaltung anders, nämlich in eine gerade Zahl von Niveaus. Das liegt daran, dass das Elektron Spin $\frac{1}{2}$ hat, der Gesamtdrehimpuls deshalb halbzahlige ist.

4.2 Topologische Effekte

4.2.1 Der Aharonov-Bohm-Effekt

Wir betrachten den idealisierten Fall, in dem die Feldstärke \mathbf{B} nur in einer bestimmten räumlichen Region Ω von Null verschieden ist. Dies ist z.B. für

eine unendliche lange Spule oder eine entsprechende Abschirmung der Fall. \mathbf{B} sei außerdem zeitunabhängig, was im Fall der Spule einem zeitunabhängigen Strom entspricht. Außerhalb von Ω ist der Raum also feldstärkefrei: $\mathbf{B}(\mathbf{x}) = 0$, $\forall \mathbf{x} \in \Omega^c = \mathbb{R}^3 \setminus \Omega$. Unter diesen Voraussetzungen gilt in Ω^c aber *nicht* $\mathbf{A}(\mathbf{x}) = 0$, denn

$$\Phi = \int_{\Omega} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Omega' \supset \Omega} \nabla \times \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int_{\partial\Omega'} \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\gamma} \quad (4.21)$$

z.B. für einen Zylinder $\partial\Omega'$ von Radius R , R beliebig groß,

$$\mathbf{A} \sim \frac{\Phi}{2\pi R} \quad \text{für } |\mathbf{x}| = R. \quad (4.22)$$

Tatsächlich ist eine mögliche Wahl $\mathbf{A}(\mathbf{x}) = q_{\varphi} \cdot \frac{\Phi}{2\pi|\mathbf{x}|}$ für $\mathbf{x} \notin \Omega$.

Nach dem Lemma von Poincaré besitzt $\mathbf{A}(\mathbf{x})$, das in einem einfach zusammenhängenden Gebiet G wirbelfrei ist ($\nabla \times \mathbf{A} = 0$), in G ein Potential $\Lambda(\mathbf{x})$, d.h. $\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \nabla\Lambda(\mathbf{x})$. Und zwar gilt

$$\Lambda(\mathbf{x}) = \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi), \quad (4.23)$$

unabhängig vom gewählten Integrationsweg. Die Wellenfunktion in G finden wir aus

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (4.24)$$

wobei $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ in G nicht verschwindet. Um diese Gleichung zu lösen, suchen wir eine Eichtransformation Λ , sodass $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla(-\Lambda) = 0$ in G gilt. Die eichtransformierte Gleichung lautet

$$\left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 + V \right) \Psi' = i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t}. \quad (4.25)$$

Mit (4.11) und (4.23) erhalten wir folgenden Zusammenhang zwischen diesen beiden Wellenfunktionen

$$\Psi(t, \mathbf{x}) = e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \Psi'(t, \mathbf{x}). \quad (4.26)$$

Dabei ist Ψ' die Wellenfunktion im Potential V ohne Magnetfeld im ganzen Raum.

Dies setzt allerdings voraus, dass das Gebiet G einfach zusammenhängend ist, denn nur dann ist das Integral wegunabhängig und $\mathbf{A} = \nabla\Lambda$. Wenn das Gebiet G nicht mehr einfach zusammenhängend ist, gilt für einen geschlossenen Integrationsweg

$$\oint_{\gamma} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi) = \Phi \quad (4.27)$$

mit dem magnetischen Fluss Φ durch die Querschnittsfläche.

Wir betrachten nun den bekannten Versuch der Beugung von Elektronen an einem Doppelspalt. Beim Aharonov-Bohm-Versuch ([Physical Review 115 \(1959\) 485](#)) wird nun im Bereich zwischen den beiden Schlitzen zusätzlich senkrecht zur Zeichenebene ein Magnetfluss \mathbf{B} eingeschaltet. Dies Magnetfeldregion

wird abgeschirmt, sodass die Elektronen nicht in die Region in der $\mathbf{B} \neq 0$ ist, eindringen können.

Sei zunächst der j -te Spalt geöffnet, so ist das feldfreie Gebiet einfach zusammenhängend. Dann gilt nach (4.26)

$$\Psi_j(\mathbf{x}) = e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\text{Weg}j} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \Psi_{j,0}(\mathbf{x}), \quad (4.28)$$

wobei $\Psi_{j,0}(\mathbf{x})$ die Wellenfunktion ohne Feld ist, $j = 1, 2$. Das Wegintegral läuft von der Quelle durch den Spalt j nach \mathbf{x} .

Wenn beide Spalte geöffnet sind, ist die Gesamtwellenfunktion die Superposition von $\Psi_1(\mathbf{x})$ und $\Psi_2(\mathbf{x})$,

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}) &= \Psi_1(\mathbf{x}) + \Psi_2(\mathbf{x}) \\ &= e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\text{Weg}1} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \Psi_{1,0}(\mathbf{x}) + e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\text{Weg}2} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \Psi_{2,0}(\mathbf{x}) \\ &= e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\text{Weg}1} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \left(\Psi_{1,0}(\mathbf{x}) + \Psi_{2,0}(\mathbf{x}) e^{-\frac{iq}{\hbar c} \oint d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \right) \\ &= e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\text{Weg}1} d\xi \cdot \mathbf{A}(\xi)} \left(\Psi_{1,0}(\mathbf{x}) + \Psi_{2,0}(\mathbf{x}) e^{-\frac{iq}{\hbar c} \Phi} \right) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Die Bedingung für konstruktive Interferenz lautet nun

$$kr_1 - kr_2 + \frac{q\Phi}{\hbar c} = 2\pi n, \quad (4.30)$$

wo $n \in \mathbb{Z}$ ist, daraus folgt

$$r_1 - r_2 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(2\pi n - \frac{q\Phi}{\hbar c} \right). \quad (4.31)$$

Es kommt zu einer Verschiebung des Interferenzmusters um $\lambda \frac{\Phi}{\Phi_0}$, wobei $\Phi_0 = \frac{\hbar c}{|q|} = 4.14 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2$ das Flussquantum ist.

Dieser Effekt wurde beobachtet von R. G. Chambers ([Phys. Rev. Lett. 5 \(1960\) 3](#)), Börsch et. al. ([Z.Phys. 165 \(1961\) 79](#)) und später, mit einer verbesserten Abschirmung, von A. Tonomura et al. ([Phys. Rev. Lett. 48 \(1982\) 1443](#)) beobachtet.

In Pfadintegralbild bewirkt das magnetische Feld eine Änderung der Lagrangefunktion auf $L' = L + \Delta L$ mit

$$\Delta L = \frac{q}{c} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}. \quad (4.32)$$

Jeder Weg im Pfadintegral bekommt dann einen Faktor

$$e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} dt \Delta L} = e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{t_0}^{t_1} dt \frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \mathbf{A}} = e^{\frac{iq}{\hbar c} \int_{\gamma} d\mathbf{x} \cdot \mathbf{A}}. \quad (4.33)$$

Dies liefert das gleiche Resultat wie vorher.

Als Fazit sei nochmals angemerkt: im den Ladungsträgern zugänglichen Raumbereich verschwindet das Magnetfeld! Es gibt also Quanteneffekte im feldstärkefreien Raum. Ihre Existenz hängt damit zusammen, dass man in der Geometrie des Versuchs zusätzliche eichinvariante Größen aus dem Vektorpotential konstruieren kann. Wie die Diskussion gezeigt hat, sind das keine lokalen Effekte,

denn das Vektorpotential kann lokal zu Null geeicht werden. Durch das Herausnehmen eines unendlich langen Zylinders Ω wird die erste Homotopiegruppe von Ω^c nichttrivial – es gibt Wege, die sich in Ω^c nicht stetig in einen Punkt deformieren lassen. Wenn der magnetische Fluss in Ω nicht verschwindet, entsteht daraus tatsächlich ein messbarer Effekt. Als kleine Moral kann man ebenso wie beim Spin mitnehmen, dass jede mathematische Möglichkeit, die aus den Grundprinzipien der Quantentheorie folgt, von der Natur tatsächlich realisiert wird.

Man könnte auch versuchen, den Hamiltonoperator durch Ausdrücke, die aus den Feldstärken gebildet werden, zu beschreiben. Dies führt aber zu einem nichtlokalen Ausdruck. Der Aharonov-Bohm-Effekt zeigt außerdem, dass man dabei sehr sorgfältig mit den zusätzlichen Lösungen, die man bei nichttrivialer Topologie des Ortsraums bekommt, umgehen muss.

4.2.2 Flussquantisierung

Als zweites Beispiel eines topologischen Effekts erwähnen wir kurz das Phänomen der Flussquantisierung. Wir betrachten einen Supraleiter erster Art in Gestalt eines Hohlzylinders in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} , das parallel zur Zylinderachse gerichtet sein möge. Wegen des Meißnereffekts verschwindet das Magnetfeld im Inneren des Zylinders. Die Cooperpaare mit Ladung $q = 2e$ bewegen sich in einem feldfreien Gebiet. Mit Hilfe der Gleichung (4.26) lässt sich die Wellenfunktion als

$$\Psi_B(\mathbf{x}_0) = e^{\frac{i}{\hbar c} q \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} d\xi \cdot A(\xi)} \Psi_0(\mathbf{x}) \quad (4.34)$$

schreiben, wobei $\Psi_0(\mathbf{x})$ die Wellenfunktion der Cooper-Paare ohne Feld ist. Die Eindeutigkeit der Wellenfunktion erfordert

$$\Psi_B(\mathbf{x}_0) = \Psi_0(\mathbf{x}_0) = e^{\frac{i}{\hbar c} q \oint d\xi \cdot A(\xi)} \Psi_0(\mathbf{x}_0), \quad (4.35)$$

daraus folgt

$$\frac{q}{\hbar c} \oint d\xi \cdot A(\xi) = \frac{q}{\hbar c} \Phi = 2\pi n, \quad \forall n \in \mathbb{Z}, \quad (4.36)$$

wobei $\Phi = \frac{1}{2} \frac{\hbar c}{|q|} n = \frac{1}{2} \Phi_0 n$ ist. Somit ist der eingeschlossene Fluss Φ quantisiert.

Diese Quantisierung wurde experimentell von Doll et al. (*Phys. Rev. Lett.* **7**(1961) 51) und Deaver et al. (*Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 43) beobachtet. Wesentlich ist, dass es sich hier um einen *makroskopischen* Quanteneffekt handelt, der mit der Annahme eines ‘‘Schnitts’’ zwischen einer klassischen und einer Quantenwelt unvereinbar ist.

4.3 Landau-Niveaus

Die klassische Bewegungsgleichung für ein Teilchen der Ladung q im konstanten Magnetfeld lautet

$$m_q \frac{d\mathbf{x}}{dt^2} = \frac{q}{c} \frac{d\mathbf{x}}{dt} \times \mathbf{B} \quad (4.37)$$

mit $\mathbf{B} = (0, 0, B) = B\mathbf{e}_3$. Wir wählen das Viererpotential in der symmetrischen Eichung $\mathbf{A} = (-Bx_2/2, Bx_1/2, 0)$. Die Lösung der Gleichung (4.37) ist

$$\begin{aligned}\mathbf{x} &= \mathbf{x}_0 + r_0 (\cos(\omega_c t), \sin(\omega_c t), 0), \\ \mathbf{v} &= \mathbf{v}_0 + r_0 \omega_c (-\sin(\omega_c t), \cos(\omega_c t), 0),\end{aligned}\quad (4.38)$$

wobei $\omega_c = \frac{|q|B}{m_q c}$ die *Zyklotronfrequenz* ist. Der kanonische Impuls ist $\mathbf{p} = \frac{1}{2}qB(-x_2 + r_0 \sin(\omega_c t), x_1 - r_0 \cos(\omega_c t))$ und der Drehimpuls ist $L_3 = \frac{1}{2}qB(\mathbf{x}^2 - r_0^2)$.

Der quantenmechanische Hamiltonoperator lautet

$$H = \frac{1}{2m_q} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 = \frac{1}{2m_q} (\pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2), \quad (4.39)$$

mit $\pi_1 = P_1 + \frac{qB}{2c}x_2$, $\pi_2 = P_2 - \frac{qB}{2c}x_1$ und $\pi_3 = P_3$, die die Vertauschungsrelation

$$\begin{aligned}[\pi_1, \pi_2] &= i\hbar \frac{q}{c} B = -i \frac{\hbar^2}{l^2}, \\ [X_k, \pi_l] &= [X_k, P_l - \frac{q}{c} A(\mathbf{x})] = [X_k, P_l] = i\hbar \delta_{kl}\end{aligned}\quad (4.40)$$

erfüllen, wobei $l = \sqrt{\frac{\hbar c}{|q|B}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_q} \frac{m_q c}{|q|B}} = \sqrt{\frac{\hbar}{m_q \omega_c}}$ das Larmor-Radius (magnetische Länge) ist. Wir schreiben $\tilde{\pi}_i = \frac{1}{l} \pi_i$, dann gilt

$$\begin{aligned}[\tilde{\pi}_2, \tilde{\pi}_1] &= i, \\ [\tilde{\pi}_1, \tilde{\pi}_1] &= [\tilde{\pi}_2, \tilde{\pi}_2] = 0.\end{aligned}\quad (4.41)$$

Es ist sinnvoll, den Hamiltonoperator in einen longitudinalen und einen dazu transversalen Teil aufzuteilen:

$$H = H_{\perp} + \frac{\pi_3^2}{2m}, \quad (4.42)$$

wobei $H_{\perp} = \frac{1}{2} \hbar \frac{|q|B}{m_q c} (\tilde{\pi}_1^2 + \tilde{\pi}_2^2) = \frac{1}{2} \hbar \omega_c (\tilde{\pi}_1^2 + \tilde{\pi}_2^2)$ ist. Um die Energieeigenwerte von H_{\perp} zu erhalten, führen wir folgende Operatoren ein:

$$a^{\dagger} = \frac{\tilde{\pi}_2 - i\tilde{\pi}_1}{\sqrt{2}} = \frac{\pi_2 - i\pi_1}{\sqrt{2}l}, \quad a = \frac{\tilde{\pi}_2 + i\tilde{\pi}_1}{\sqrt{2}} = \frac{\pi_2 + i\pi_1}{\sqrt{2}l}. \quad (4.43)$$

Damit hat H_{\perp} die Form eines quantenharmonischen Oszillators,

$$H_{\perp} = \hbar \omega_c (a^{\dagger} a + \frac{1}{2}). \quad (4.44)$$

Die Energieeigenwerte von H_{\perp} sind daher

$$E_n = \hbar \omega_c (n + \frac{1}{2}), \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (4.45)$$

Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der Eigenenergien von H_{\perp} und $\frac{\pi_3^2}{2m_q}$,

$$E_n = \hbar \omega_c (n + \frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_q}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (4.46)$$

Konzentrieren wir uns nun auf die zwei-dimensionale Bewegung der Elektronen (Entartung von Energieniveaus, etc.). Wir führen Operatoren \tilde{X}_1 und \tilde{X}_2 ein, definiert durch

$$\begin{aligned}\tilde{X}_1 &= X_1 - \frac{l^2}{\hbar}\pi_2, \\ \tilde{X}_2 &= X_2 + \frac{l^2}{\hbar}\pi_1.\end{aligned}\quad (4.47)$$

Es gilt

$$[\tilde{X}_i, \pi_j] = 0, \quad [\tilde{X}_1, \tilde{X}_2] = il^2. \quad (4.48)$$

Da $[\tilde{X}_i, \pi_j] = 0$ folgt $[H, \tilde{X}_i] = 0$ für $i = 1, 2$, also sind \tilde{X}_1 und \tilde{X}_2 Erhaltungsgrößen. Mit

$$\begin{aligned}P_1 &= \pi_1 - \frac{qB}{2c}X_2 = \pi_1 + \frac{\hbar}{2l^2}X_2 = \pi_1 + \frac{\hbar}{2l^2}(\tilde{X}_2 - \frac{l^2}{\hbar}\pi_1) = \frac{\pi_1}{2} + \frac{\hbar}{2l^2}\tilde{X}_2, \\ P_2 &= \pi_2 + \frac{qB}{2c}X_1 = \pi_2 - \frac{\hbar}{2l^2}X_1 = \pi_2 + \frac{\hbar}{2l^2}(\tilde{X}_1 + \frac{l^2}{\hbar}\pi_2) = \frac{\pi_2}{2} - \frac{\hbar}{2l^2}\tilde{X}_1,\end{aligned}\quad (4.49)$$

ist der Drehimpuls

$$\begin{aligned}L_3 &= X_1P_2 - X_2P_1 \\ &= \left(\tilde{X}_1 + \frac{l^2}{\hbar}\pi_2\right) \left(\frac{\pi_2}{2} - \frac{\hbar}{2l^2}\tilde{X}_1\right) - \left(\tilde{X}_2 - \frac{l^2}{\hbar}\pi_1\right) \left(\frac{\pi_1}{2} - \frac{\hbar}{2l^2}\tilde{X}_2\right),\end{aligned}\quad (4.50)$$

da alle Operatoren kommutieren, also ist

$$L_3 = -\frac{\hbar}{2l^2}(\tilde{X}_1^2 + \tilde{X}_2^2) + \frac{l^2}{2\hbar}(\pi_1^2 + \pi_2^2). \quad (4.51)$$

Wir definieren weitere Operatoren

$$\begin{aligned}b &= \frac{1}{\sqrt{2}l}(\tilde{X}_1 + i\tilde{X}_2), \\ b^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}l}(\tilde{X}_1 - i\tilde{X}_2).\end{aligned}\quad (4.52)$$

Dann lässt sich L_3 in folgender Form darstellen

$$L_3 = \hbar(a^\dagger a - b^\dagger b). \quad (4.53)$$

Wir definieren den Grundzustand $|0, 0\rangle$ durch $a|0, 0\rangle = 0$ und $b|0, 0\rangle = 0$. Durch wiederholtes Anwenden von a^\dagger und b^\dagger können wir nun vom $|0, 0\rangle$ Zustand auf den allgemeinen $|n, m\rangle$ Zustand anschließen

$$|n, m\rangle = \frac{(a^\dagger)^n (b^\dagger)^m}{\sqrt{n!} \sqrt{m!}}|0, 0\rangle. \quad (4.54)$$

$|n, m\rangle$ ist eine Eigenfunktion von $a^\dagger a$ und $b^\dagger b$ derart, dass

$$\begin{aligned}a^\dagger a|n, m\rangle &= n|n, m\rangle, \\ b^\dagger b|n, m\rangle &= m|n, m\rangle,\end{aligned}\quad (4.55)$$

dann folgt unmittelbar, dass $|n, m\rangle$ sowohl Eigenfunktion von H_{\perp} zum Eigenwert $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ als auch Eigenfunktion von L_3 zum Eigenwert $\hbar(n - m)$ ist. Die Energie hängt nur von n ab, wenn $m \geq 0$. Jeder Energiewert ist unendlichfach entartet.

In Ortsdarstellung schreiben wir

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}l} \left[-\frac{i}{2}(x_1 - ix_2) - il^2 \left(\frac{\partial}{\partial x_1} - i \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \right], \\ b &= \frac{1}{\sqrt{2}l} \left[\frac{1}{2}(x_1 + ix_2) + l^2 \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + i \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Es ist nun zweckmäßig, zu komplexen Koordinaten zu übergehen:

$$\begin{aligned} z &= \frac{x_1 - ix_2}{l}, & \frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial}{\partial x_1} + i \frac{\partial}{\partial x_2}, \\ \bar{z} &= \frac{x_1 + ix_2}{l}, & \frac{\partial}{\partial \bar{z}} &= \frac{\partial}{\partial x_1} - i \frac{\partial}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

In diesen Koordinaten nehmen a und b die folgende Form an:

$$\begin{aligned} a &= -i\sqrt{2}e^{-\frac{|z|^2}{4}} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} e^{\frac{|z|^2}{4}}, & a^\dagger &= \frac{i}{\sqrt{2}} e^{-\frac{|z|^2}{4}} \left(\bar{z} - 2 \frac{\partial}{\partial z} \right) e^{\frac{|z|^2}{4}}, \\ b &= \sqrt{2}e^{-\frac{|z|^2}{4}} \frac{\partial}{\partial z} e^{\frac{|z|^2}{4}}, & b^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{|z|^2}{4}} \left(z - 2 \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right) e^{\frac{|z|^2}{4}}. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Die Wellenfunktion zu $|0, 0\rangle$ ist

$$\varphi_{0,0}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | 0, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l} e^{-\frac{|z|^2}{4}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l} e^{-\frac{1}{4l^2}(x_1^2 + x_2^2)}. \quad (4.59)$$

Im niedrigsten Landau-Niveau (lowest landau level, LLL), in dem $n = 0$ ist, lautet die Wellenfunktion

$$\varphi_{0,m}(\mathbf{x}) = \frac{(b^\dagger)^m}{\sqrt{m!}} |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}2^m m! l} z^m e^{-\frac{|z|^2}{4}}. \quad (4.60)$$

Die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\varphi_{0,m}(\mathbf{x})|^2$ wird bei $|\mathbf{x}| = \sqrt{2ml}$ erreicht. Dieser Kreis ist nicht der klassische Zyklotron-Orbit, der Radius l hat. Der Erwartungswert von \mathbf{x}^2 berechnet sich zu

$$\langle 0, m | \mathbf{x}^2 | 0, m \rangle = 2(m+1)l. \quad (4.61)$$

Auf einer Fläche S mit Radius R , also $S = \pi R^2$, können nur dann Zustände gefunden werden, wenn der Radius R größer als $\sqrt{2ml}$ ist. Da ein Zustand die Fläche $2\pi l^2$ entnimmt, ist die Zahl der Zustände im niedrigsten Landau-Niveau $\frac{S}{2\pi l^2}$ d.h. die Entartungsgrad des Niveaus ist $\frac{S}{2\pi l^2}$. Der magnetische Fluss pro Elektron ist damit

$$2\pi l^2 B = \frac{2\pi \hbar c}{|q|B} B = \frac{\hbar c}{|q|} = \Phi_0 = \text{Flussquantum}. \quad (4.62)$$

Es gibt für jedes Flussquantum einen Elektronenzustand. Die Wellenfunktionen der Zustände im niedrigsten Landau-Niveau (LLL) haben die Form $f(z)e^{-\frac{|z|^2}{4}}$, wobei $f(z)$ eine holomorphe Funktion ist. In endlichem System ist $f(z)$ ein Polynom.

4.4 Magnetisches Moment und Spin

Aus $\frac{1}{2}(\mathbf{P} - \frac{q}{c}\mathbf{A})^2$ bekommen wir

$$H_{\text{Bahn}} = -\frac{q}{2mc}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (4.63)$$

als Wechselwirkungsterm des Bahndrehimpuls mit dem Magnetfeld. Damit stellt

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2mc}\mathbf{L} \quad (4.64)$$

das magnetisches Moment für den Bahndrehimpuls dar. Für konstantes Feld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ist

$$H_{\text{Bahn}} = -\mu|B|L_3. \quad (4.65)$$

Die Eigenwert von L_3 sind $m = -j, \dots, j$, deshalb ist m die "magnetische Quantenzahl".

Das Elektron ist ein Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen, und es besitzt ein zugehöriges magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{spin}} = g\frac{q}{2mc}\mathbf{S}, \quad (4.66)$$

wobei g der Landé Faktor oder auch gyromagnetische Faktor ist. Theoretisch ergibt sich aus der Dirac-Gleichung zunächst $g = 2$. In der Quantenelektrodynamik (QED) ergeben sich höhere Korrekturen zu g ,

$$\begin{aligned} g &= 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328478445 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.183(11) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 \right) \\ &= 2.002319304718(564) \end{aligned} \quad (4.67)$$

mit der Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Das gyromagnetische Faktor des Protons ist $g_{\text{Proton}} = 5.54$. Für das Neutron ist $g_{\text{Neutron}} = -3.83$.

Die nichtrelativistische Schrödingergleichung für ein Spin-1/2-Teilchen im elektromagnetischen Feld ist die Pauli-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t, \mathbf{x}) = H\Psi(t, \mathbf{x}), \quad (4.68)$$

mit

$$\Psi(t, \mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \Psi_+(t, \mathbf{x}) \\ \Psi_-(t, \mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

und

$$H = \frac{1}{2m} \left[P^2 - \frac{q}{c}\mathbf{A}(t, \mathbf{x}) \right]^2 + q \cdot \Phi(t, \mathbf{x}) + g\boldsymbol{\mu}_B \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}. \quad (4.70)$$